

*Г. Кашин*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

П. П. ТИМОФЕЕВ, А. В. ЩЕРБАКОВ, В. А. ИЛЬИН

# ЭНЕРГЕТИКА ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

*Труды, вып. 418*

Основаны в 1932 году



---

МОСКВА

"НАУКА"

1989

УДК 550.41.553.3(491.4)

Academy of Sciences of the USSR

Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

P.P. Timofeev, A.V. Shcherbakov, V.A. Il'in

## ENERGETICS OF SEDIMENTARU PROCESS

*Transactions, vol. 418*

**Энергетика осадочного процесса / П. П. Тимофеев, А. В. Щербаков, В. А. Ильин. — М.: Наука, 1989. — 208 с. (Тр. Гин; Вып. 418). ISBN 5-02-001970-4**

Излагаются проблемные вопросы комплексного изучения энергетики осадочных процессов на различных стадиях развития литосферы. Эти процессы непосредственно связаны с круговоротом вещества, образованием минералов и их изменением, а также формированием и разрушением месторождений полезных ископаемых. Приводятся результаты расчетов и обоснований существующего баланса между массами вещества, транспортируемого с континентов в Мировой океан и поступающего в районы срединно-океанических хребтов. Особое внимание уделяется энергетической оценке процессов гипергенеза, седиментогенеза и литогенеза. Рассмотрена кардинальная проблема взаимодействия экзогенных и эндогенных источников энергии, лежащих в основе осадочного процесса.

Табл. 27, Ил. 47. Библиогр.: 320 назв.

Рецензенты: *А. И. Перельман, В. М. Швец*

Редакционная коллегия:

член-корреспондент АН СССР

*П. П. Тимофеев* (главный редактор),

*В. Г. Гербова*, член-корреспондент АН СССР

*А. Л. Книппер, В. А. Крашенинников*

Ответственный редактор

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

Редактор *А. Н. Белов*

Редактор издательства *М. А. Яценко*

Reviewers: *A. I. Perel'man, V. M. Shvets*

Editorial Board:

Corresponding Member of Academy of Sciences of the USSR

*P. P. Timofeev* (Editor-in-Chief),

*V. G. Gerbova*, Corresponding Member of Academy of Sciences of the USSR

*A. L. Knipper, V. A. Krashenninikov*

Responsible Editor

doctor of geology and mineralogy sciences *V. I. Kononov*

Т 1804020000-275 364-89, кн. 2  
055(02)-89

© Издательство "Наука", 1989

ISBN 5-02-001970-4

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Несмотря на значительные успехи в развитии современной литологии, нельзя не отметить недостаточное участие специалистов этой молодой отрасли геологических знаний в комплексной разработке основ всеобъемлющей теории седиментогенеза и литогенеза. Литологам необходимо решать ряд проблем, как теоретических в области литологии, так и имеющих общегеологическое значение, которые все вместе составляют существо современной литологической науки. Одной из таких проблем является исследование энергетических закономерностей развития осадочного процесса, т.е. выяснение роли основных источников энергии в преобразовании минерального и органического вещества первичных осадков и горных пород осадочной оболочки Земли.

Хотя существующие теории процессов седименто- и литогенеза объясняют вопросы генезиса первичных осадков и горных пород, ни одна из них не содержит в себе энергетического начала, и следовательно, не может ответить на вопрос об источниках энергии и их мощности на той или иной стадии осадочного процесса. Очевидно, что дальнейшее развитие теории седименто- и литогенеза будет связано со все более глубоким проникновением в нее энергетического анализа, призванного поставить теорию на количественную основу. Это позволит, с одной стороны, подойти к количественной оценке энергетических эффектов отдельных этапов и стадий континентального и океанического минерало- и породообразования, с другой — сравнить энергетические мощности известных геологических процессов между собой, что в конечном счете должно привести к решению проблемы энергетики литосферы и Земли в целом.

В предлагаемой книге впервые излагаются проблемные вопросы комплексного изучения энергетики осадочных процессов в связи с их эволюцией, минерало- и породообразованием, формированием и разрушением месторождений осадочных полезных ископаемых.

Постановка такой проблемы в качестве самостоятельной научной задачи мотивируется ниже (см. Введение). Авторы не ставили перед собой задачу всестороннего освещения столь сложной и изучаемой еще в довольно общем и приближенном виде проблемы — энергетики осадочного процесса. Предпринята попытка дать энергетическую оценку континентального и океанического массообмена, связанного с закономерно сменяющимися этапами и стадиями развития осадочного процесса. С позиций физикохимии такая смена должна означать переход системы из одного энергетического состояния в другое.

Книга состоит из вводных разделов и трех частей. В первой части рассматриваются основы энергетики осадочного процесса (история и состояние проблемы, методология исследования энергетики Земли, особенности геохимической зональности литосферы и др.).

Во второй части анализируется энергетика экзогенных процессов. Комплексный подход к анализу гипергенных процессов позволил в качестве первой попытки количественно оценить два мощных механизма, способствующих вовлечению

солнечной энергии в длительные геологические процессы. Первый из них — дезинтеграция пород — был единственным на начальных этапах развития Земли, второй — фотосинтез — стал возможен лишь с возникновением биосферы. К настоящему времени роль обоих механизмов в энергетическом балансе земной коры примерно одинакова, а по мощности они сопоставимы с кондуктивным тепловым потоком Земли. Хотя экзогенная энергия, вовлекаемая в геологический круговорот, количественно составляет лишь доли процента от общей солнечной радиации, роль ее в эволюции земной коры за геологические отрезки времени оказывается весьма значительной. Она изменяет не только состав и строение коренных пород земной поверхности, но также энергоресурсы многих континентальных блоков и их океанических окраин. Впервые дана количественная оценка потенциальной энергии общей массы вещества, поступающего в бассейны седиментации Мирового океана с континентов, при подводных извержениях и гидротермальной деятельности. Приводятся результаты расчетов и обоснования существующего дисбаланса между массами вещества, транспортируемого с континентов в океаны и поступающего в районы срединно-океанических хребтов. Расчеты показали близость земной коры к изостатическому равновесию.

Третья часть книги посвящена изложению энергетики эндогенных процессов. Излагается новая методика изучения двух наиболее энергоемких процессов на стадиях диагенеза и катагенеза с их количественной оценкой. Первый из них — переход физически связанных вод в подвижное состояние (что соответствует образованию все более маловодных минералов), второй — слипание частиц (адгезия). Оба процесса противоположны по тепловому эффекту. Применение метода термодинамических расчетов позволило определить границы перехода вод в подвижное состояние, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными других исследователей.

Впервые дается оценка затрат энергии эндогенного и экзогенного происхождения, связанных с метабазисом и региональным метаморфизмом в процессе эволюции земной коры континентального типа. На основании термодинамического расчета и разработанного метода оценки давления флюида подтверждена гипотеза о метаморфической природе "гранитной" и "базальтовой" сейсмических оболочек, конкретизировано положение метаморфических фаций в разрезе литосферы. Показано, что метаморфические процессы сопровождаются поглощением эндогенной энергии, составляющей первые проценты от кондуктивных теплопотерь Земли на современном этапе.

Данная работа является первым систематическим исследованием энергетики осадочного процесса. В некоторых случаях выводы авторов имеют дискуссионный характер, что связано с недостаточной изученностью ряда аспектов обсуждаемой проблемы. В то же время авторы полагают, что затронутые вопросы и предлагаемые методы их решения привлекут внимание специалистов из смежных областей знаний, в частности физиков, биохимиков, химиков, чьи работы могли бы внести существенные коррективы в расчеты энергетики сложных явлений и процессов природы.

Работа авторов над книгой распределялась следующим образом: "Предисловие", "Введение" и часть первая написаны А.В. Щербаковым, части вторая, третья и "Заключение" — П.П. Тимофеевым, А.В. Щербаковым и В.А. Ильиным.

Авторы выражают свою признательность членам-корреспондентам АН СССР П.Н. Кропоткину и П.Ф. Швецову за просмотр отдельных разделов рукописи и критические замечания, которые помогли устранить некоторые неточности.

Особой благодарности заслуживают доктора геол.-минер. наук В.И. Кононов, А.И. Перельман и В.М. Швец, взявшие на себя нелегкий труд ознакомления с рукописью.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема энергетики осадочного процесса имеет важное значение для решения кардинальных теоретических вопросов геологии и правильного понимания геологической истории всей литосферы в целом. С разработкой этой проблемы связаны также и разносторонние исследования в области осадочного минерало- и пороодообразования и в смежных с ней разделах знаний, касающихся вопросов мобилизации исходных веществ вплоть до их переноса и осаждения в водной среде с последующим преобразованием первичных осадков в горные породы и полезные ископаемые.

Под энергетикой осадочного процесса в широком смысле понимается совокупность источников энергии и процессов с их энергетическими эффектами (тепловыми, механическими и др.), определяющими и контролирующими образование и эволюцию минерального и органического вещества осадочной оболочки Земли [Тимофеев, Щербаков, 1978]. Сам осадочный процесс представляет собой энергомассоперенос в верхней части литосферы в различных условиях гравитационного, термобарического и термохимического (тепловой эффект химической реакции) режимов. Подавляющую массу, а следовательно, и энергию Земля получила на планетарном этапе ее развития. В начале геологической эпохи эволюция природы вызвала разделение энергетических источников на экзогенные и эндогенные. Верхняя часть литосферы явилась границей взаимодействия и влияния внешних и внутренних источников энергии, что, по-видимому, и послужило причиной образования "буферной" поверхности — осадочной оболочки Земли.

В осадочном процессе участвуют все виды энергии, известные в природе: внутриатомная, тепловая, химическая, механическая (перемещение в гравитационном поле и статические нагрузки), лучистая (солнечная и космическая радиация). Превращение одного вида энергии в другой и сопряженный с ним тепло-массоперенос осуществляются как на поверхности Земли, так и в ее недрах на протяжении длительной геологической истории.

Для реализации существенного перераспределения минерального и органического вещества первичных осадков и горных пород на различных этапах и стадиях развития осадочной оболочки Земли необходимо сочетание ряда благоприятных факторов, в первую очередь наличие эффективного механизма переноса и аккумуляции вещества. Поскольку энергомассоперенос в поверхностных и внутриземных условиях осуществляется в основном при участии газоводных растворов, флюидов и дисперсий, большое значение придается их геологической, особенно рудообразующей, деятельности [Щербаков, 1968]. Все это ставит исследователей перед необходимостью решения ряда сложных теоретических задач, включающих изучение роли внутриземных газоводных растворов и флюидов в процессах изменения вещественного состава земной коры и верхней мантии во времени и пространстве, а также тех условий минерало- и пороодообразования, которые эти изменения обуславливают.

Перенос массы (вещества) в подземной гидросфере может происходить одним

из двух теоретически возможных способов: во-первых, посредством конвекции — переносом вещества в растворенном виде движущимися жидкостями или путем свободной конвекции флюида, во-вторых, посредством диффузии. Исследование механизма энергомассопереноса можно выполнить методами термодинамики и физико-химической гидродинамики. Оба подхода используются в ряде публикаций [Смирнов, 1971; Смолдинг, 1965; Хаазе, 1967; и др.].

Термодинамика представляет собой науку о физических и химических изменениях тел. Выводы она строит на изучении макроскопических энергетических эффектов явлений и процессов, геологически длительно протекающих в недрах гидрогеохимических полей и в газоводонапорных системах. Физико-химическая гидродинамика изучает закономерности и теоретически объясняет явления переноса массы (вещества) движущимися жидкостями. Плодотворность этих методов при решении геологических проблем признана многими исследователями. Важный фактор переноса — стремление присутствующих в верхней мантии мономерных молекул воды к миграции в направлении к ее поверхности, которая вызывается разностями плотностей и градиента давлений. Источником воды в верхней части мантии и земной коре является дегазация магмы в более глубоких частях мантии.

Аккумуляция вещества происходит на геохимических барьерах — узлах и зонах резкого изменения физико-химических условий миграции вещества, где происходит его концентрирование. По классификации А.И. Перельмана [1972], различают кислородные, сероводородные, щелочные, сорбционные и прочие барьеры. Эпохи тектонических подвижек, способствующих переносу вещества путем свободной конвекции в верхние горизонты литосферы, часто являются эпохами образования и распределения месторождений полезных ископаемых (рудных, нефтегазовых и др.).

Исходя из того что подземная гидросфера в целом представляет собой в термодинамическом отношении открытую систему и существуют только две формы массопереноса в жидкостях — конвекция и диффузия, распределение минерального вещества в газовой фазе литосферы допустимо рассматривать с позиций полей гравитации, концентрации и термики. Под влиянием этих полей происходят физико-химические процессы мобилизации и выноса определенных химических компонентов мантии перегретыми газоводными растворами, фильтрующимися в наружные горизонты осадочной оболочки Земли, и переотложение этих компонентов и их соединений на новых геохимических и термобарических уровнях.

Наряду с выяснением общих закономерностей и факторов образования, распределения и пространственного изменения химического состава подземных газоводных растворов и флюидов большое внимание уделяется их роли в процессе минерало- и породообразования. Эта проблема начинает обретать конкретную форму, поскольку намечаются реальные пути ее обоснованного решения. Такое решение стало возможным при учете в первую очередь гидрогеохимических сред, позволяющих подмечать и изучать парагенетическую связь между вещественным составом вмещающих пород характерных литологических формаций, геохимическим и термическим режимами и сопутствующими им подземными водами с различным солевым и газовым составом.

Под термином "гидрогеохимическая среда" в широком смысле подразумевается совокупность химических, геохимических и термобарических параметров подземных газоводных растворов, определяющих направленность, интенсивность и общий характер преобразования вещественного состава первичных осадков и горных пород [Щербаков, 1977]. Огромное значение в формировании гидрогеохимических сред, в которых происходят многие природные физико-химические процессы, имеют газы, растворенные в воде. В генерации газов решающая роль принадлежит глубинной дегазации Земли, а также химическим и биохимическим реакциям на уровне гипергенных процессов.

Глубокое знание гидрогеохимических сред и их роли в природных физико-химических процессах седименто- и литогенеза необходимо для развития всех геологических наук, изучающих различные оболочки Земли. Эти процессы протекают в открытых системах при широком вещественном взаимодействии с внешней средой. При этом в большинстве случаев имеют значение потоки вещества, подчиняющиеся сложным кинетическим закономерностям.

Химическая кинетика и направленность взаимодействия между минеральным и органическим веществами осадочной оболочки земного шара и газоводными растворами контролируются, с одной стороны, специфическими особенностями гидрогеохимической среды, с другой — физико-химическими равновесиями карбонатных, галогенных, сульфидно-сульфатных и силикатных природных систем, многие из которых рассчитываются на основе термодинамических равновесий. Построения различного рода геохимических моделей частных минералообразующих систем оправданы, если исходить из принципа локальных равновесий Д. С. Коржинского. Этот принцип заключается в том, что необратимый в целом процесс природного минералообразования можно разбить на ряд элементарных этапов, для которых на определенном участке координат "пространство—время" выполняются условия термодинамического равновесия. Метод термодинамического анализа и последующего подтверждения моделей фактическим материалом является одним из основных путей количественной оценки протекающих в недрах Земли минералообразующих физико-химических реакций.

Накопленный за последние годы фактический материал по энергетике экзогенных и эндогенных процессов литосферы дает возможность рассмотреть их особенности применительно к этапам, стадиям и геохимическим зонам осадочного породообразования. Этапам гипергенеза и седиментогенеза соответствует совокупность геологических процессов, обусловленных в основном энергией солнечного излучения и гравитационным полем Земли. Эти процессы направлены на мобилизацию исходных веществ в коре выветривания, их транспортировку и седиментацию в водной среде. Для этапа литогенеза, наоборот, характерна направленность геологических процессов на формирование качественно новых — сначала осадочных, а затем метаморфических — пород на новом эндогенном энергетическом уровне.

Вопросы теории седименто- и литогенеза, и в первую очередь вопросы причинности осадочного процесса и роли энергетических эффектов в нем, составляют одну из основных проблем литологии, включая генетические аспекты формирования и размещения месторождений осадочных полезных ископаемых.

Очевидно, что постановка проблемы энергетики осадочного процесса даже при приблизительном, предварительном ее решении возможна лишь с помощью комплексного метода научного исследования. При этом, помимо геологии со всеми ее разделами и физики с ее учением о превращении энергии, должны взаимодействовать: астрономия и астрофизика, исследующие источник солнечной энергии; химия, изучающая химические процессы, которые происходят на Земле при энергетическом взаимодействии солнечного излучения и энергии, поступающей из земных недр; литология, занимающаяся не только фотосинтезом, но и такими процессами, как биохимическая дезинтеграция пород. Необходимо учесть также математику с ее аппаратом, приспособленным для комплексных расчетов энергетики геологических и других процессов, связанных с ними.

Проблема энергетики осадочного процесса по внутреннему своему содержанию является комплексной. Поэтому ее решение возможно, в свою очередь, лишь при связи со смежными дисциплинами литолого-фациального, минералогического, гидрогеохимического, геотермического и других профилей. Только такие исследования могут дать обоснованные критерии для познания процессов образования и эволюции вещественного состава литосферы под влиянием энергетических факторов как экзогенного, так и эндогенного происхождения.

## ОСНОВЫ ЭНЕРГЕТИКИ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

### ГЛАВА ПЕРВАЯ

#### ИСТОРИЯ ПРОБЛЕМЫ "ЭНЕРГЕТИКА ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА", ЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ

Проблема комплексного изучения энергетики осадочного процесса, ее истории, состояния и путей развития имеет важное значение. Подсчет энергетического баланса позволяет установить направленность и кинетику процессов минерало- и породообразования, а также количественно оценить общий энергетический потенциал, контролирующий формирование и последующую геохимическую эволюцию минерального и органического состава осадочной оболочки Земли.

Эти явления еще недостаточно изучены, и работа находится в стадии становления. Мало проведено экспериментальных и теоретических исследований, опираясь на которые можно было бы уверенно решать вопросы теории седиментогенеза и литогенеза осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Применяемые в исследованиях литосферы методы не учитывают энергетические потенциалы и химическую кинетику и не позволяют объяснить многие явления и процессы, протекающие в недрах. Нет и достаточно строгого научного обоснования причинности неравномерного распределения тепловой энергии внутри Земли и механизмов концентрации ее в пространстве и времени, как нет и точного объяснения причин разрядки потенциальной химической энергии, проявляющейся на различных этапах земной коры и мантии. Накопленный обширный эмпирический материал требует систематизации, дальнейшего анализа и обобщения с привлечением новых гипотез, поскольку без этого невозможно развитие теории седименто- и литогенеза и решение ряда практических задач.

#### ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗУЧЕНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Истоки русской энергетической науки следует искать в работах М.В. Ломоносова [1750], который в середине XVIII в. впервые развил кинетическую теорию газов и механическую теорию теплоты. Как талантливый химик он применил количественный анализ химических процессов, установил роль воздуха в горении органических веществ и задолго до А. Лавуазье сформулировал закон сохранения вещества. М.В. Ломоносов стремился подойти к изучению природных явлений с "мерой и числом", принимая "в размышлении совет от Математики, от Химии и общей Физики". Энергетические идеи М.В. Ломоносова оставались непонятыми более 100 лет. Только в конце XIX в. в связи с развитием экспериментальной и теоретической химии и физики наблюдаются ярко выраженные успехи в познании энергетических процессов.

В 1895 г. немецкий ученый Р. Майер высказал идею о превращении лучистой



энергии Солнца, захваченной растительностью, в химическую энергию. Он впервые показал, что солнечная энергия пребывает в потенциальном состоянии не только в каменном угле, но и в биогенных минералах углерода. В 1886 г. французский физик А. Беккерель сделал крупное открытие, установив радиоактивное излучение солей урана. Вскоре после этого (1889 г.) химики М. Кюри-Склодовская и П. Кюри открыли новый химический элемент — радий, обладающий необычайной радиоактивностью, т.е. явлением самопроизвольного выделения энергии в виде особых лучей ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ). Явления радиоактивности сыграли важную роль в разработке современной теории о составе и строении атомных ядер, превращении химических элементов и в учении об изотопах.

Труды В.И. Вернадского [1933] и А.Е. Ферсмана [1955] содержат идеи и научные предпосылки, касающиеся роли энергетических факторов в процессах преобразования вещественного состава горных пород земной коры во времени и пространстве и тех природных условий минерало- и породообразования, которые эти изменения обуславливают.

“Энергетика земной коры, — писал в 1933 г. В.И. Вернадский, — есть та проблема, которая стоит сейчас перед геологом. Для ее создания уже собран огромный эмпирический материал, он не свиден и не учтен, он разбросан... Энергетика земной коры должна дать на фоне количественного учета разнообразных масс, которые составляют земную кору, и их физической и химической количественной характеристики картину численно выраженного распределения свойственной им энергии. Она должна научно выразить в энергетическом обмене — в общем и в частности — движение этих масс, их равновесие — энергетический механизм земной коры” [Вернадский, 1960. Т. 4. С. 157].

В.И. Вернадский учитывал три главных независимых источника энергии: во-первых, энергию космическую, для изучаемых явлений почти исключительно солнечную, во-вторых, планетную энергию — земную, связанную со строением и с космической историей нашей планеты, и, в третьих, внутреннюю энергию материи, создающую земную кору. Под внутренней энергией земной материи В.И. Вернадский имел в виду главным образом ядерную (атомную) энергию.

В 1935 г. А.Е. Ферсман ввел в науку понятие об энергетических константах ионов, применил метод подсчета энергии решеток и в первом приближении наметил решение вопроса об энергетике магматических процессов. Во введении к I тому “Геохимии” он писал: “Энергетический подход к анализу динамически развивающихся процессов природы является для нас конечной целью наших исканий...” [1955, с. 13]. Как известно, А.Е. Ферсман не ограничился декларацией о необходимости энергетического анализа — он проделал большую работу в этом направлении, заложил основы геоэнергетической теории, сыгравшей огромную роль в дальнейшем развитии учения об энергетической направленности процессов минералообразования в земной коре.

Идея аккумуляции солнечной энергии в осадочной толще нашла развитие в работах П.Н. Панюкова [1953], который пришел к следующим выводам: 1) основными видами аккумуляции гелиогенной энергии в осадочных породах является: а) энергия частичных сил, накапливающаяся в процессе механической дезинтеграции горных пород и минералов; б) потенциальная энергия кристаллических решеток минералов осадочного происхождения; в) потенциальная химическая энергия толщ осадочных горных пород; г) фотосинтетическая энергия каустобиолитов; 2) крайне неравномерное распределение процессов осадконакопления по поверхности Земли является основной причиной неравномерного проявления энергии геологических процессов в земной коре. Процесс дезинтеграции горных пород следует рассматривать как своеобразную форму аккумуляции солнечной энергии в виде свободной поверхностной энергии терригенных частиц. Последнее согласуется с основными положениями теории о поверхностной энергии твердых тел, в соответствии с которой поверхностная энергия определяется пло-

щадью поверхности твердых тел и по мере конденсации минеральных частиц в ходе литогенеза высвобождается и становится энергетическим источником геологических процессов осадочных бассейнов.

В отличие от П.Н. Панюкова, полагавшего, что "энергетическая зарядка" терригенных частиц происходит только в процессе дезинтеграции горных пород, Н.В. Белов [1952] и В.И. Лебедев [1954] предложили гипотезу о возможности аккумуляции солнечной энергии кристаллическим веществом в ходе химического выветривания алюмосиликатов магматических пород. При этом они исходили из особенностей строения гипергенно измененных алюмосиликатов — изменения координационного числа (алюминий из тетраэдрического окружения атомами кислорода переходит в октаэдрическое окружение). В геосинклинальных условиях осадочные толщи, обогащенные минеральными компонентами — геохимическими аккумуляторами солнечной энергии, при погружении на глубину 10—12 км оказываются в зонах высоких температур и давлений, что стимулирует их разрядку вследствие перекристаллизации алюмосиликатов. Она сопровождается экзотермическим эффектом при переходе атомов алюминия в тетраэдрическое окружение атомами кислорода. Освобождением этой энергии, по мнению В.И. Лебедева и Н.В. Белова, можно объяснить развитие метаморфических, магматических и тектонических процессов.

Однако необходимо отметить и имевшее место критическое отношение к гипотезе аккумуляции. Наиболее обстоятельно оно было изложено Д.С. Коржинским [1955], который считает, что принятые В.И. Лебедевым и Н.В. Беловым кристаллические основания, а также количественные выражения теплового эффекта не корректны. Тем не менее он не мог не признать, что "В.И. Лебедев прав, когда обращает внимание на ряд общеизвестных экзогенных процессов, при которых происходит повышение потенциальной энергии поверхностных образований, в конечном счете энергии солнечных лучей" [1955, с. 59].

На критические замечания Д.С. Коржинского дал ответ В.И. Лебедев (1956 г.). Он показал ошибочность ряда приводимых им аргументов, в частности по термодинамическим расчетам некоторых реакций, которые, как считается, происходят в земной коре при процессах метаморфизма. Совсем недавно Л.А. Назаркин [1979] выразил сожаление, что под влиянием критических замечаний Д.С. Коржинского, сославшегося на законы термодинамики, гипотеза аккумуляции не нашла заслуженного внимания, несмотря на то что она объясняет многие геологические, в том числе и геоэнергетические, процессы.

Теоретические положения П.Н. Панюкова, Н.В. Белова, и В.И. Лебедева развивал в своих работах Л.В. Пустовалов [1956, 1964]. Он пришел к выводу, что выделение аккумулярованной осадками солнечной энергии начинается на ранней стадии диагенеза. При этом осадок как бы излучает, выделяет ту энергию, которую до этого накапливал. Этот "спад" энергии усиливается по мере погружения осадочных пород.

Идеи переноса солнечной энергии терригенным материалом с земной поверхности в глубь недр Земли успешно разрабатывал с 1966 г. П.Ф. Швецов [1966, 1974]. Он полагал, что на первой стадии экзотермический эффект литогенеза начинает проявляться на глубинах от 100 до 500—600 м за счет адиабатического процесса компрессионной консолидации (диагенеза) и трения частиц осадка при их уплотнении. Вторая стадия выделения литогенного тепла проявляется на глубинах от 500—600 до 1000—1200 м за счет процесса дальнейшей компрессионной консолидации и значительной физико-химической конденсации пылевато-глинистых частиц в зоне, переходной от диагенеза осадков к катагенезу пород. На третьей, катагенетической, стадии выделения литогенного тепла на глубинах от 1000—2000 до 3000—3500 м за счет гравитационной энергии осуществляется главная фаза физико-химической конденсации минеральных частиц породы. На примере Средне- и Южно-Каспийского седиментационных бассейнов П.Ф. Швецов

пришел к выводу о прямой зависимости экзотермического эффекта литогенеза от темпа седиментации. Чем выше темп и больше продолжительность седиментации, чем больше в осадках тонкодисперсных компонентов, тем длительнее идет уплотнение и больше выделяется литогенного тепла.

Начиная с 50-х годов широкое распространение получил термодинамический анализ геохимических процессов. В СССР этому много способствовали труды Д.С. Коржинского и других исследователей его школы, (В.А. Жариков, А.А. Маракушев и др.). Изучая физико-химическую сторону метаморфических процессов, эти ученые показали огромную роль водных растворов и метасоматоза. Они добились больших успехов в расшифровке отдельных соотношений минералов в горных породах с учетом физико-химических равновесий окисных, карбонатных и силикатных систем, многие из которых термодинамически рассчитываются.

За рубежом вопросам применения теоретических и экспериментальных физико-химических методов для расшифровки природных процессов минералообразования большое внимание уделили: Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст [1968], Р. Керн, А. Вайсброд [1966], Ив. Гарди [Tardy, 1969], Дж. Ферхуген [1961] и др. В их работах дан подробный анализ термодинамических расчетов и соответствующих диаграмм равновесий, освещаются также представления о некоторых закономерностях эволюции минерального состава в различных природных условиях.

Значительным вкладом в геознергетическую теорию явились работы П.Н. Кропоткина [1948], Б.Г. Поляка, П.Н. Кропоткина, Ф.А. Макаренко [1972], в которых была предпринята первая попытка подвести общие итоги изучения энергетического баланса Земли и дана схема его структуры и составляющих.

Проблеме термического режима Земли посвящена обширная литература как в СССР, так и за рубежом. Однако при анализе тех или иных геологических и геофизических процессов большинство исследователей (Е.А. Любимова [1968], А.Н. Тихонов и др. [1972], Б.Ю. Левин и др. [1972], Н.С. Боганик [1972], М.В. Гзовский, А.В. Михайлова [1972] и др.) уделяют основное внимание общим расчетам количества выделенной тепловой энергии в ходе эволюции Земли и ее современному геотермическому состоянию, вопросам генерации тепла земной коры и мантии в целом, тогда как энергетика осадочного процесса и ее роль в преобразовании минерального и органического вещества первичных осадков и горных пород остаются вне поля зрения.

Превращения, претерпеваемые минеральным и органическим веществом в ходе осадочного процесса, — результат воздействия различных форм энергии. Поэтому изучение энергетики осадочного процесса имеет большое теоретическое и практическое значение. В работах П.П. Тимофеева и А.В. Щербакова [1972, 1978, 1979] впервые излагаются проблемные вопросы комплексного изучения энергетики осадочного процесса, которые непосредственно связаны с осадочным минерало- и породообразованием. Показана энергетическая роль кислородной атмосферы и подземной гидросферы в экзогенных процессах как активных факторов разрядки потенциальной химической энергии. Кратко освещаются основные направления, первоочередные задачи и методы исследований энергетического баланса осадочного процесса.

После выхода указанных работ в свет Междуведомственный литологический комитет АН СССР призвал ведущих ученых страны принять участие в разработке и обсуждении проблемных вопросов комплексного изучения энергетического механизма образования и последующей геохимической эволюции минерального и органического вещества осадочной оболочки Земли. В результате за период с 1981 по 1985 г. по рассматриваемой проблеме был опубликован ряд статей [Вовк, 1981; Дворов, 1981; Перельман, 1981; Щербаков, Дворов, 1981] и монографий [Зверев, 1983; Ильин, 1983; Кудельский, Бурак, 1982; и др.]. Авторы освещают общие вопросы изучения энергетики процессов гипергенеза, седименто-, и литогенеза. В них нашел отражение также богатый фактический материал, полученный в нашей стране

за последние годы различными научными и производственными организациями. Не все затронутые в публикациях вопросы могут считаться решенными. Многие из них выдвинуты в порядке их постановки и требуют углубленного изучения.

#### ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ЭНЕРГЕТИКЕ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Исследования по проблеме энергетики осадочного процесса могут быть направлены на решение трех основных теоретических задач: 1) формирование и эволюция термических процессов в литосфере; 2) история энергетики процессов гипергенеза, седименто- и литогенеза в зонах различных (геохимического и термического) режимов; 3) экспериментальное и математическое моделирование процессов седименто- и литогенеза и выяснение направленности и кинетики генерации и преобразования минерального вещества осадков и пород.

Первая задача определяет необходимость изучения термических процессов в литосфере. Ведущую роль в термическом режиме различных зон литосферы играют такие энергетические факторы, как солнечная радиация, термические эффекты химических реакций, кристаллизации и гравитационного сжатия, а также радиоактивный распад U, Th, K и др.

Термический процесс в литосфере заключается в превращении одного вида энергии в другой. Поскольку эти превращения подчинены закону сохранения энергии, имеется возможность подойти к их количественной оценке и сопоставлению. Для решения этой задачи необходимо изучение: 1) основных черт энергетического механизма преобразования и перемещения вещества в различных ландшафтных и литолого-фациальных условиях; 2) энергетики миграции наземных и подземных вод и растворенных в них химических элементов и их соединений; 3) энергетики процессов взаимодействия между природными газоводными растворами и минеральным и органическим веществом первичных осадков и горных пород; 4) удельного энергетического эффекта выделения тепла при физических, химических и биологических процессах; 5) энергетического баланса осадочного процесса в целом и сопоставление его с энергетикой других геологических процессов (тектонических, вулканических и др.); 6) процессов накопления энергии за счет внутриатомной и сопоставление с кинетической энергией глубокофокусных землетрясений.

Решение первой задачи требует применения следующих методов: 1) литолого-минералогических и гидрогеохимических — для получения фактических данных о твердой, жидкой и газовой фазах; их применение связано как с лабораторными, так и с полевыми исследованиями в областях с различным тепловым и геохимическим режимами; 2) физических и геотермических — для получения данных об изменении удельного веса и теплофизических свойств горных пород и их термических параметров; 3) термодинамических — для расчетов нормативного состава, структурных форм минералов и равновесий между ними; использование значений удельных энергетических эффектов отдельных физико-химических реакций позволяет перейти к оценке энергетического баланса в целом.

Во второй задаче главным является установление во времени эволюции энергетических составляющих осадочного процесса в зонах различного геохимического режима. Перспективы научных исследований в этой области связаны с историческим анализом процессов осадочного породообразования, проявляющихся в ходе геологического развития литосферы и находящихся под воздействием экзогенных и эндогенных энергетических факторов. Изучаются минералого-геохимические процессы различного характера, что позволяет на количественной энергетической основе подойти к выявлению роли газоводных растворов в изменении минерального и органического вещества на различных стадиях литогенеза, а также к исследованию кинетики этих процессов.

Методы изучения перечисленных процессов включают реконструкцию палео-гидрогеохимических и термических обстановок на примере отдельных, хорошо изученных регионов, энергетическую оценку различных физико-химических реакций преобразования минерального и органического вещества, моделирование гидро-геохимических и термодинамических процессов на различного рода аналоговых машинах с применением современных методов вариационной статистики, расчеты равновесий в растворах и другие натурные и экспериментальные работы по отдельным вопросам проблемы.

Третья задача имеет своей целью разработку и совершенствование аппаратуры и методики экспериментального и математического моделирования процессов седименто- и литогенеза. Современная техника позволяет путем моделирования при соответствующих высоких термобарических параметрах воспроизводить сложные геохимические процессы, происходящие на глубинах 10—15 км. При этом изучаются физико-химические равновесия в гетерогенных природных системах, кинетика процессов, в результате которых происходит рассеивание или локализации минералообразующих, в том числе рудных, химических элементов. Влияние температуры и давления на физико-химические равновесия в природных системах учитывается на основе общеизвестных термодинамических соотношений.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

### МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ЗЕМЛИ

#### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ПРОТИВОПОЛОЖНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗЕМЛЕ

Проблема энергетики геологических процессов должна решаться не иначе, как на основе учета взаимодействия внешних (космических) и внутренних (тепло Земли) источников энергии, являющихся движущимися силами (причинами) всех процессов, совершающихся на поверхности Земли. Схематически это показано на рис. 1.

Очевидно, что поступающая извне энергия солнечного излучения должна приводить к разогреву Земли, а теряющаяся внутренняя энергия — к ее остыванию. Эти источники энергии противоположно направлены и, казалось бы, должны стимулировать разнонаправленные процессы. В действительности все гораздо сложнее — экзогенные и эндогенные источники энергии могут быть движущими силами как однонаправленных, так и противоположно направленных процессов.

Можно считать, что солнечная энергия, пройдя цикл превращений, трансформаций в ходе геологических процессов если не полностью, то в подавляющей своей части возвращается в космос. Внутренняя энергия также поступает в космос и теряется для Земли безвозвратно. Тогда неизбежен вывод об остывании Земли с важными, вытекающими из этого последствиями, что, однако, еще никем достоверно не доказано. Следовательно, пока мы вынуждены пойти на компромисс, а именно — принять в виде рабочей гипотезы, что на данном отрезке времени Земля не разогревается и не остывает. В этом случае необходимо найти механизм, который обеспечил бы равновесие между поступлением и отдачей энергии. Представляется, что таким механизмом первого порядка могла бы служить противоположная направленность в эволюции живой и неживой природы — биосферы и геосферы. При этом следует допустить, что биосфера аккумулирует ровно столько солнечной энергии, сколько ее теряется посредством кондуктивного теплового потока. Такое положение не может постулироваться для ранних стадий развития Земли, однако для современного этапа его трудно отвергнуть, поскольку имеется масса доказательств утилизации солнечной энергии в виде органи-

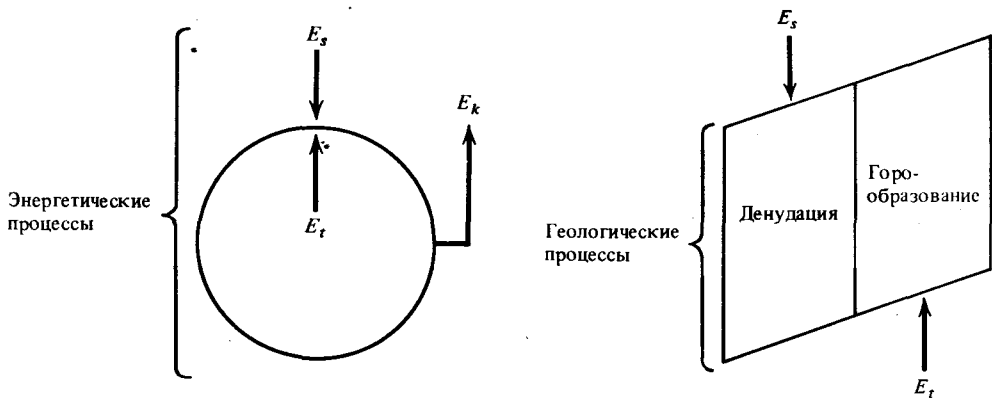


Рис. 1. Схема соотношения основных экзогенных и эндогенных процессов в энергетике Земли  
 $E_s$  — приток солнечной энергии;  $E_t$  — выделение внутренней энергии земным шаром;  $E_k$  — отдача в космос энергии с поверхности Земли

Рис. 2. Схема геологических процессов противоположной направленности  
 Условные обозначения см. на рис. 1

ческого вещества, не известно лишь в каком количестве. Но, приняв эту рабочую гипотезу, можно подойти к оценке его.

На фоне взаимодействия противоположно направленных потоков энергии развиваются глобальные процессы второго порядка: круговорот воды и газа, горообразование—денудация, гипергенез — мобилизация вещества и его перенос, седиментогенез — седиментация вещества, литогенез — диагенез, катагенез, метagenез, региональный метаморфизм и др. Круговорот воды и газа обусловлен чисто физическим процессом: испарение—конденсация влаги. Источником энергии при этом является солнечное излучение. Из других противоположно направленных процессов можно указать на какой-либо один бесспорный источник энергии.

Внутреннее тепло Земли традиционно считается ответственным за наиболее грандиозные процессы, например горообразование. Не менее грандиозный процесс — денудация (уничтожение этих гор), который обусловлен в основном энергией солнечного излучения. Следует различать физическую и химическую денудации, при этом первую можно отнести на баланс солнечной энергии, а вторую — на баланс внешних и внутренних источников энергии.

Отсутствие работ по сопоставлению энергетики противоположно направленных процессов не случайно. Во-первых, процессы горообразования и денудации входят в круг интересов специалистов различных областей знаний (геологии — тектоники, литологии, рудной геологии и др.), как правило, соприкасающихся с учением о полезных ископаемых, а сама тектоника в вопросах общей структуры энергетики горообразования и других складывается из проблем, казалось бы, не связанных друг с другом. При таком положении вещей возникают различные "геологические языки", рождается своя, специфическая терминология, приводящая к взаимному непониманию. Отсюда вытекает необходимость комплексного подхода.

Во-вторых, горообразование и денудация — термины собирательные. Допустим, исследователь осознает ценность сравнения энергетики этих процессов, но чтобы их выявить, необходимо подсчитать энергетику отдельных составляющих. Так, для оценки энергетики физической денудации (дезинтеграции), обусловленной колебаниями температуры, необходимо знать закономерности распределения солнечного тепла по поверхности, амплитуду колебания температуры, эффективную теплоемкость пород, энергию образования свободной поверхности и увеличе-

ние ее площади. С химической денудацией еще сложнее — необходимо иметь данные об обводненности пород (в общем случае о круговороте газовой фазы), растворимости и агрессивности воды (пока имеются ограниченные данные по растворимости минералов, слагающих породы). Схематически такая ситуация показана на рис. 2. В данном случае геологические процессы противоположного направления (денудация и горообразование) идут параллельно, не совмещаясь в единый процесс. На рис. 2 показано, что экзогенное взаимодействие  $E_s$  содействует с эндогенным  $E_r$ .

В других случаях оба энергетически противоположно направленных процесса совмещаются между собой и действуют в одном и том же направлении, как в случае испарения воды на поверхности Земли (рис. 3). Стрелка, идущая к  $E_s$ , показывает, что решающую роль в данном случае играет солнечное излучение. Две другие стрелки (пунктиром) означают, что процессы, обусловленные действием  $E_r$  и отдачей  $E_k$ , значительно слабее по сравнению с  $E_s$ .

Приведенная на рис. 2 и 3 структура энергетики процессов показывает, что к выяснению качественных основ общего энергетического баланса геологических процессов можно подойти, предварительно изучив их геологически, химически, физически. Для проведения такого рода исследований необходимо привлечь к совместной комплексной работе физиков, химиков, метеорологов, гидрологов, гидрогеохимиков, термодинамиков и представителей многих других специальностей. Физик мог бы легко оценить энергетику дезинтеграции вещества и смачивания вновь образовавшихся при этом свободных поверхностей, химик грамотно описать процессы растворения, гидролиза и нового минералообразования, термодинамик — оценить их энергетику и т.д.

Иными словами, очевидно необходима координация усилий многих ученых. Дальнейшее развитие исследований процессов, контролирующих превращение вещества в условиях Земли (перенос, седиментация, диагенез, катагенез, метагенез, метаморфизм, магмообразование и др.), неизбежно потребует привлечения значительно большего количества специалистов.

Сложность состоит еще и в том, что наши представления о сущности геологических процессов далеко не однозначны [Тимофеев и др., 1981, 1985]. Рассматривая процессы в аспекте их противоположной направленности и с точки зрения источника энергии, мы определили гипергенез как совокупность процессов, идущих при непосредственном воздействии энергии солнечного излучения и направленных на прогрессивную диспергацию (разрушение) вещества. Действительно, в этом смысле гипергенез можно рассматривать как особый вид разрушения вещества, при котором дезинтеграция выступает как чисто физический процесс диспергации; смачивание в силу расклинивающего действия образующихся тонких пленок воды также способствует разрушению вещества, как и гидратация — физико-химический процесс разрушения до коллоидных частиц (из которых впоследствии кристаллизуются глинистые минералы) и выщелачивание (гидролиз, растворение) — разрушение вещества пород до ионов практически с исчезновением всех его первичных свойств.

Седиментогенез, включающий стадии переноса, сингенеза, гальмиролиза и др., является переходным этапом к литогенезу: здесь происходит не только разрушение, но и образование нового (кристаллизация) вещества. В этих условиях источником энергии является внутренняя энергия растворенного вещества (механическая). С этой точки зрения следует рассматривать континентальную и водную седиментацию.

Литогенез является этапом преобразования вещества, по своей направленности прямо противоположным гипергенезу и седиментогенезу, поскольку на его стадиях (диагенез, катагенез, метагенез и др.) происходит консолидация (литификация) вещества.

В настоящее время существует тенденция рассмотрения процессов по простран-

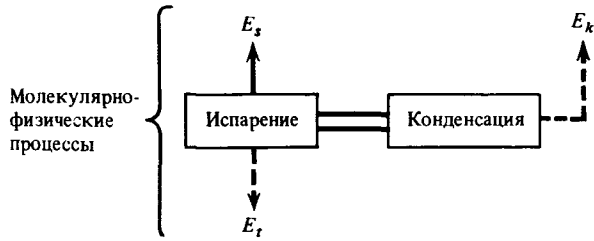


Рис. 3. Схема круговорота воды на Земле  
Условные обозначения см. на рис. 1

ственному признаку, а не по конкретной направленности и источнику энергии. Теория, описывающая с единых позиций взаимосвязь геологических процессов, требует также единой системы понятий. Таким образом, при разработке проблемы энергетики геологических процессов встает важная задача — обеспечить тесную координацию усилий многих ученых из различных областей естественнонаучного знания. Круг ученых, которых следует привлечь для решения проблемы энергетики геологических процессов, значительно расширяется с углублением наших знаний, еще больше обостряется задача координации их действий. Пока существует узкая специализация естественнонаучных знаний, нашедшая отражение в специализации различных институтов и ведомств, собрать вместе необходимых для решения поставленной задачи специалистов трудно. Остается один выход — убедить их в важности исследования вопросов энергетики Земли. На наш взгляд, за такую работу может взяться именно геолог. Эта задача сложна, и первые схемы энергетического состояния геологических процессов в пространстве и времени будут только качественными. Тем не менее они имеют большое значение, поскольку отражают источники энергии и процессы, ответственные за информацию о ней. Такие схемы строятся на основе закона сохранения энергии (1-го закона термодинамики) и выявляют причинно-следственные связи между процессами [Кедров и др., 1983]. Количественная оценка энергетики отдельных процессов — во многом дело будущего, однако некоторые из них могут быть оценены уже теперь. Такое положение приближает нас к применению балансового метода и к решению проблемы энергетики Земли в целом.

#### КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СОСТАВЛЕНИЮ ОБЩЕЙ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА

В этом разделе описаны принципы комплексного подхода к решению поставленной проблемы. Следует в том или ином объеме представить себе совокупность процессов, определяющих развитие Земли, затем выделить главные и подчиненные, после чего сгруппировать все процессы по признаку энергии — внешние (космические) и внутренние (тепло Земли), учитывая при этом процессы, генерирующие энергию и трансформирующие ее.

Внешним источником энергии является солнечное излучение, обусловленное ядерными реакциями, протекающими внутри Солнца. Под внутренними источниками понимается тепло, генерируемое при распаде радиоактивных элементов Земли, при гравитационной дифференциации вещества и при превращении вещества на границе ядра [Хитаров, Кусков, 1978].

Эволюция Земли является следствием взаимодействия противоположно направленных внешних и внутренних потоков энергии. Потоки энергии являются причиной процессов, которые предопределили направленность развития по пути образования геосфер — атмосферы, биосферы, гидросферы, стратисферы, мантии, ядра. Процессы образования геосфер относятся к первому порядку (рис. 4). С энерге-



тической точки зрения они также противоположно направлены, поэтому подразделяются на процессы живой и неживой природы: первые накапливают свободную энергию, вторые расходуют ее. В настоящее время имеется избыток свободной энергии, что подтверждается фактами развития как живой, так и неживой природы. Эти факты заключаются в следующем: 1) отмечается тенденция к прогрессивному повышению продуктивности биосферы к кайнозою, что, по нашему мнению, должно приводить к накоплению свободной энергии; 2) наблюдаются наземный и подводный вулканизм, гидротермальная деятельность, а также сейсмическая активность недр, что в конечном счете ведет к убыли свободной энергии.

Однако из этих фактов не следует, что неживая природа развивается вследствие накопления свободной энергии живой, поскольку нет оснований утверждать, что геосферы неживой природы закончили свое развитие, исчерпав внутренние источники энергии. Однако мы не знаем механизма передачи внешней энергии в столь глубокие недра Земли, как нижняя мантия. Следовательно, остается предположить наличие динамического равновесия между внешними и внутренними источниками энергии. Уровень свободной энергии характеризует современный этап развития Земли, на других этапах он, вероятно, был иным.

Процессы второго порядка должны определять направленность развития живой и неживой природы (рис. 5). К ним можно отнести: 1) круговорот воды, который вызывается экзогенной энергией, однако определяет направленность развития как живой, так и неживой природы; 2) фотосинтез — основной процесс, обеспечивающий существование живой природы, немыслимый без энергии солнечного излучения; 3) гипергенез — начальный этап образования осадочного вещества, направленность процессов которого определяется величиной энергии солнечного излучения, круговоротом воды, воздействием живых организмов и присутствием органического вещества; 4) перенос и седиментация, обусловленные круговоротом воды, несущей продукты фотосинтеза и выветривания (скрытая солнечная энергия), изменением гравитационной энергии и внутренней (химической) энергией ионов; 5) преобразование осадков на этапе литогенеза (диагенеза, катагенеза, метабенеза и др.), которое идет под действием солнечной энергии, поступающей с осадками в скрытой форме, и внутренней энергии, при этом роль последней с глубиной увеличивается; 6) сейсмические явления, а также гидротермальная деятельность, вулканизм, магматизм, развивающиеся в основном под действием внутренней энергии Земли. Влияние энергии солнечного излучения на гидротермальный процесс, а возможно, и на вулканизм и магматизм при наличии генетической связи их с гидротермами осуществляется через круговорот воды.

Схемы третьего порядка необходимы для расшифровки схем второго порядка и строятся для каждой стадии преобразования вещества, раскрывая направленность развития и пути трансформации энергии. Эти схемы указывают на конкретные процессы, изучением которых занимаются также конкретные науки.

Количественный подход к оценке энергетики Земли, на наш взгляд, должен осуществляться в обратном порядке, т.е. от оценки энергетических эффектов отдельных процессов (схемы 3-го порядка) к оценке энергетики стадий преобразования вещества (схемы 2-го порядка) и, наконец, к оценке энергетики преобразования геосфер.

Таким образом, качественный и количественный подходы логически связаны. Из области чисто умозрительной, требующей лишь определенной эрудиции и кругозора, мы приходим в область точных наук, требующих координаций и усилий многих исследователей. Именно качественный подход должен служить целям координации.

На последнем этапе изучения энергетики Земли в комплекс исследований должен быть включен балансовый метод, основанный на законе сохранения энергии. Суть его состоит в том, что общий эффект процессов, генерирующих энергию, должен быть равен сумме эффектов процессов, трансформирующих ее. Действи-

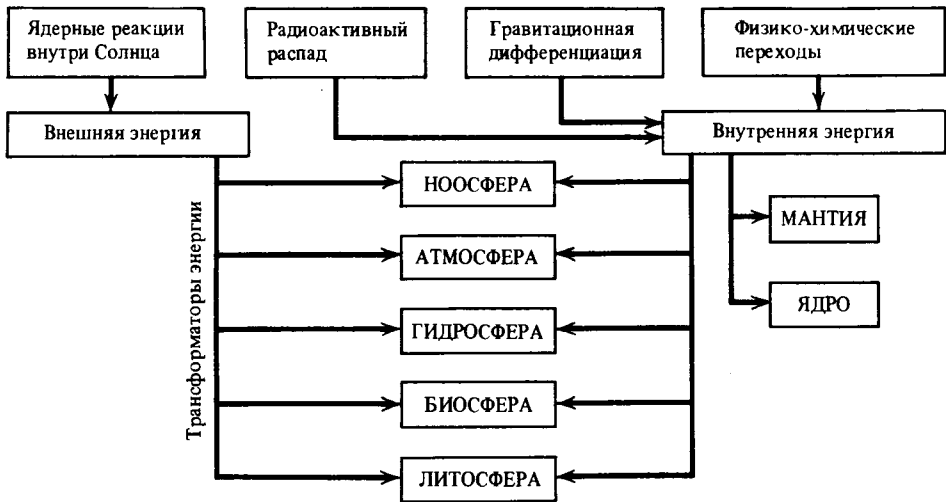


Рис. 4. Схема взаимодействия геосфер

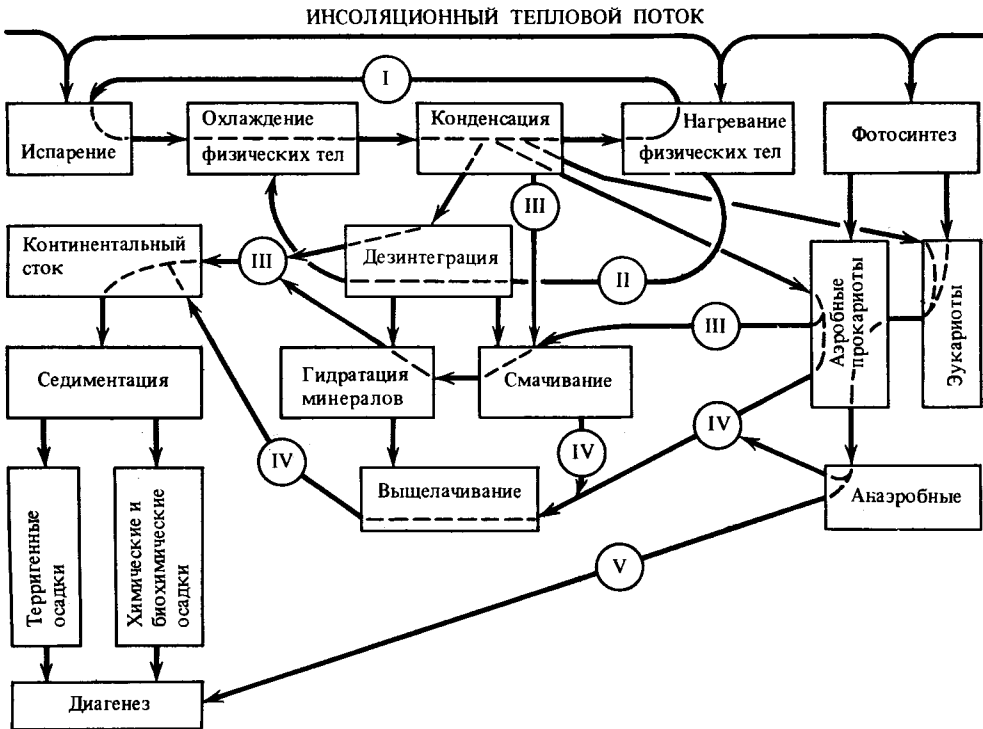


Рис. 5. Механизмы трансформации, обусловленные периодическими колебаниями температуры  
 I — испарение и конденсация воды ( $3 \cdot 10^{23}$  кал/год); II — механическое разрушение поро ( $1 \cdot 10^{19}$  кал/год). Длительные геологические циклы трансформации: III — сток взвешенного вещества ( $6,3 \cdot 10^{18}$  кал/год); IV — сток растворенного вещества ( $4,1 \cdot 10^{18}$  кал/год); V — остаточные продукты жизнедеятельности организмов ( $2,8 \cdot 10^{18}$  кал/год)

тельно, оценив энергию отдельных процессов, тем самым мы получим энергию стадий и далее энергетику этапов и образования геосфер. Если последняя совпадает с оценкой величины поступающей энергии, то проблему энергетики Земли можно считать решенной.

Балансовый метод дает и другие преимущества, а именно — возможность оценить статью расхода энергии, для которой на современном этапе недостаточно данных и, следовательно, конкретные расчеты невозможны.

Таким образом, проблема энергетики Земли должна решаться комплексно с применением качественных, количественных и балансовых методов. Достоинство такого подхода состоит в том, что в процессе работы отпадают неправильные посылки, а также нередко вскрываются такие связи между процессами, которые раньше считались несущественными. Так, у нас сформировалось принципиально новое представление о гипергенезе как совокупности процессов, направленных на разрушение вещества, а о литогенезе как совокупности процессов возникновения качественно новой, сначала осадочной, а затем метаморфической породы.

И хотя такое представление не общепринято, представляется, что оно весьма перспективно, так как дает возможность и здесь применить балансовый метод для оценки энергетики отдельных процессов.

Количественная оценка энергетики того или иного процесса (стадии) требует знания многих его сторон. Некоторые сведения о процессе (стадии) могут быть разноречивы либо отсутствовать. Отсюда возникают определенные трудности, так как приходится привлекать сведения и понятия из наук, весьма отдаленных по своей специализации. Специализация наук является сдерживающим фактором при разработке проблемы энергетики Земли.

Другая трудность — преодоление традиционных представлений и понятий о тех или иных процессах (стадиях). Каждый процесс может быть охарактеризован с двух сторон. Так, седиментацию можно рассматривать как образование физически связанных вод, гидратацию (образование глинистых минералов) химически связанных вод, растворение — как гидратацию ионов. В то же время все эти процессы последовательно сменяют друг друга в пространстве и времени и в совокупности составляют главную сущность этапа гипергенеза — диспергацию вещества до ионной формы.

Мы нередко забываем о взаимосвязи геологических процессов, ни один из которых не идет изолировано от других. Это наиболее частая ошибка. Один и тот же процесс в природе выступает и как причина и как следствие. Неравномерность распределения солнечного тепла, растительности и воды по поверхности Земли является причиной климатической зональности, а последняя — причиной различных типов литогенеза. Или вернемся к примеру с гипергенезом. В силу различного теплового расширения минералов породы и суточного колебания температур идет процесс ее дезинтеграции, образуются микротрещины, поверхность которых электрически не скомпенсирована. Как следствие этого при наличии воды начинается процесс смачивания, который является причиной образования глинистых минералов (гидратации). Гидратацию можно рассматривать как причину выщелачивания, поскольку ион водорода входит в структуру минерала, а в раствор переходит ион какого-нибудь металла (Na, K, Ca, и др.). При избытке воды начинается гидролиз силикатов и растворение ионных солей. Таким образом, глубокое преобразование пород нередко вскрывает такие их генетические стороны, которые, казалось бы, не могут быть связаны между собой (образование связанных вод и диспергация), при этом уточняются пути трансформации энергии, открываются новые возможности для применения балансового метода. Так, энергия свободных поверхностей, возникших при дезинтеграции минералов, частично выделяется при образовании физически и химически связанных вод в виде тепла; последнее поглощается при растворении. Остальная часть энергии свободных поверхностей выделится при слипании частиц по мере погружения осадка и про-

хождения им стадии диагенеза, катагенеза, метагенеза и регионального метаморфизма. Выделенное тепло расходуется на другие энергоемкие процессы типа восстановления многовалентных ионов ( $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ ), перекристаллизации и растворения вещества.

Теперь перейдем к опыту накопления фактического материала по количественным оценкам энергетического эффекта отдельных процессов и стадий. На первом этапе из всей совокупности осадков были выбраны такие, при изменении которых выделяется или поглощается максимальное количество энергии. В соответствии с этим рассмотрены три группы осадков: 1) пески (кварцевые, кварц-полевошпатовые и полевошпатовые); 2) соли (карбонатные, галоиды, сульфаты); 3) тонкие осадки (алевриты, алевропелиты и пелиты).

При изменении осадков первых двух групп происходит перераспределение вещества и энергии. Исключение составляют лишь мощные толщи гипсов, но они не имеют глобального распространения. Третья группа представляет особый интерес. Во-первых, такие осадки содержат значительные количества связанной воды, и выделение которой при погружении их потребуются определенные затраты энергии. Во-вторых, на свободных поверхностях тонких частиц сосредоточена огромная энергия, которая должна выделиться при консолидации осадка. И в-третьих, именно тонкие осадки содержат наибольшее количество рассеянного органического вещества, которое при определенных условиях может стать источником нефти и газа.

Теперь можно установить взаимосвязь между процессами и определить источники энергии, т.е. составить качественную схему третьего порядка.

Следующий этап — выбор метода оценки энергетического эффекта. Конечно, можно рассчитать энергетические эффекты перехода одной минеральной ассоциации в другую. Но тут обнаруживаются непреодолимые трудности: во-первых, в разных регионах смена фаций происходит на различных глубинах, во-вторых, соотношение минералов внутри фаций, даже одних и тех же, неодинаково. Поэтому выбран путь изучения закономерностей перехода связанных вод в подвижное состояние по мере погружения осадков, поскольку этот процесс неизбежен во всех без исключения регионах, а прогрессивное удаление связанных вод есть не что иное, как образование все более маловодных минералов, переход от разбухающих разновидностей к неразбухающим, от монтмориллонита — вермикулита через смитсонит к хлоритовым и слюдам.

Принятое уподобление тонкого осадка минералу с переменным количеством воды позволило применить термодинамический метод. С учетом закономерности изменения температуры и давления рассчитаны границы перехода различных типов воды в подвижное состояние, а по площадям типичных геотектонических структур земной коры и по водонасыщенности пород оценены объемы этих вод, энергия связи вод с породой и по ней рассчитана энергетика самого процесса. При экстраполяции с помощью расчета данных эксперимента можно получить величину затрат энергии на перевод в подвижное состояние физически связанных вод.

Особым расчетом изменения потенциальной энергии при уплотнении осадков получена близкая величина ( $2,0 \cdot 10^{17}$  кал/год), что позволяет считать гравитационную энергию (нагрузку вышележащих пород) ведущим фактором при переходе такого типа вод в подвижное состояние. Конечно, нельзя отрицать влияния тепловой энергии, в которую переходят эндогенная и скрытая солнечная энергия и которая фиксируется в виде теплового потока. Однако простое уплотнение под действием всех видов энергии на породу происходит в природных условиях одновременно.

Поглощение скрытой солнечной энергии при бактериальной деятельности оценено на основе отмеченной биологами закономерности уменьшения вещества от одной пищевой цепи к другой в 10 раз.

Оценка гидролиза органического вещества весьма приближительна и получена из состава ОВ, поступающего в океан. Тем не менее видно, что выделенной энергии (в тепловом эквиваленте) достаточно для покрытия затрат на удаление вод из породы. Как показано выше, для данного процесса важнее увеличение давления.

Для оценки процессов окисления-восстановления и растворения-кристаллизации нет достоверных сведений о масштабе этих процессов, однако можно предположить, что энергетически окисление уравнивает восстановление, а кристаллизация — растворение. Следовательно, происходит лишь перераспределение энергии вещества и экзотермической энергии, при этом не имеются в виду локальные естественные аномалии (типа Янгантау) и искусственные (типа Подмосковского бассейна), подземная газификация углей.

Таким образом, на стадии диагенеза необходим источник энергии мощностью около  $3,0 \cdot 10^{18}$  кал/год. Эта энергия складывается из гравитационной, скрытой солнечной и внутренней, при этом энергия порядка  $2,4 \cdot 10^{18}$  кал/год поглощается в процессе перехода физически связанных вод в подвижное состояние и жизнедеятельности организмов. Остальная энергия либо поглощается в других энергоемких процессах, либо обеспечивает кондуктивные теплопотери Земли, составляя несколько больше 1% от них.

Хотя это и предварительная оценка, но сравнение ее с энергией гипергенеза показывает, что она на порядок меньше. Возникает вопрос — почему? Логически так оно и должно быть, поскольку в зоне гипергенеза поступающая энергия на три порядка больше, в ней действует мощный механизм аккумуляции солнечной энергии — фотосинтез. Возможно, именно этим объясняется и большой градиент использования поступающей энергии. Последний вывод еще предстоит проверить, и если он подтвердится, то возможны экстраполяции величины используемой энергии и на более глубокие зоны. В этом случае заранее можно оценить порядок используемой энергии и уже с этой величиной сравнить получаемые расчетным путем оценки.

Обобщая все изложенное, следует особо сказать о наметившихся тенденциях. При составлении качественных схем от первого до третьего (см. рис. 4,5) и даже четвертого порядка (каждый сложный процесс разбивается на составляющие) используется метод дедукции, т.е. логического умозаключения от общего к частному. На первом этапе, вероятно, была бы полезна организация докладов и сообщений ведущих специалистов в области наук о Земле и философов, поскольку именно этим кругам научного общества свойственны широкое мышление и ориентировка во всей совокупности глобальных процессов.

На втором этапе — количественной оценки энергетики отдельных процессов, стадий, геосфер и в конечном счете энергетики Земли — применяется метод индукции и балансовый метод. Для решения этого круга вопросов необходимо привлечение специалистов фундаментальных наук: математиков, физиков, химиков с их методами, призванных поставить исследование энергетики Земли на прочную основу. Представитель фундаментальных наук, имея качественные схемы и работая в контакте со специалистом в области геологии, может определить круг своих задач (например, литолог формирует для физика задачу оценки энергетики процесса дезинтеграции пород или их смачивания и т.д.) и видеть, решению каких проблем способствует его работа. Функции математиков сводятся к выявлению эмпирических зависимостей между процессами. Наличие их позволит моделировать на ЭВМ эволюцию Земли и планет. Математики проводят также балансовые расчеты и оценки энергетики тех процессов, для которых недостаточно фактического материала или которые невозможно оценить соответствующими методами. Работы второго этапа требуют четкой организации и координации исследований специалистов из различных областей знаний, непосредственных контактов между ними и осознания необходимости разработки проблемы энергетики.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ЛИТОСФЕРЫ И ИХ ГАЗОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Учение о последовательности формирования осадочных пород и минеральных ассоциаций, а также о разграничении отдельных этапов и стадий становления осадков и переходе их в осадочные породы заложено в нашей стране. Это учение основано на учете комплекса естественноисторических факторов (геологоструктурных, литологических, геохимических и др.), характеризующих разные стороны и следствия осадочного процесса, включающего последовательно сменяющие друг друга отдельные этапы (гипергенез, седиментогенез, литогенез и стадии (выветривание, сингенез, диагенез и др.). Понять существо развития и разграничения генетических этапов и стадий осадочного процесса — одна из основных задач современной литологии.

Зачатки знаний об осадочных породах и связанных с ними полезных ископаемых зародились в глубокой древности, когда еще не существовало научных представлений об окружающей природе. Состояние научных знаний в то время было на очень низком уровне. И все же достижения "искателей" полезных ископаемых оказались значительными, что предопределило расширение горной промышленности в будущем.

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В России в XVIII в. были заложены основы развития научных знаний об осадочных образованиях и их полезных ископаемых. Начало русской литологической науки связано с именем М.В. Ломоносова. В его труде "О слоях земных" [1750] высказаны правильные представления о происхождении чернозема, торфа, углей, соли и т.д. Сопоставление современных и древних отложений позволило М.В. Ломоносову впервые поставить проблему диагенеза, важность которой была осознана геологами лишь через многие годы. В конце XIX в. В.В. Докучаев [1899] создал почвоведение как науку и одновременно заложил основы современного понимания начальной стадии образования осадков выветривания материнских пород. Он установил зональность почв и указал на "зональность в минеральном царстве". В 30-х годах XX в. А.Е. Ферсман [1955] ввел в геохимию новые термины для обозначения стадий осадочного породообразования (гипергенез, сингенез, диагенез, катагенез и др.). Много внимания он уделил также вопросам миграции химических элементов, в том числе и в осадочной оболочке Земли. В период 30—50-х годов большие успехи были достигнуты в области познания осадочного процесса благодаря фундаментальным трудам А.Д. Архангельского [1936], Н.М. Страхова [1950], Д.В. Наливкина [1934], Ю.А. Жемчужникова [1939], Л.В. Пустовалова [1940], Н.С. Шатского [1955] и др., положивших в основу своих исследований сравнительно-исторический метод фациального анализа.

Однако учение о геологических формациях носило эмпирический характер и параллельно развивалось в тектонике, литологии и некоторых других отраслях геологии. Исследователи, как правило, шли от общего к частному, и выделение формаций было начальным этапом формационного анализа.

Дальнейшие исследования показали, что формационному анализу должно предшествовать детальное литолого-фациальное изучение осадков с учетом конкретных палеотектонических особенностей, в процессе которого выясняется их генезис. Это направление на широкой генетической основе в последние годы успешно развивается П.П. Тимофеевым [1970, 1981, 1985] и его последователями [Вознесенский, 1978; Копорулин, 1979; и др.].

Серьезных успехов достигли советские ученые и в области изучения процессов

преобразования минерального и химического состава осадков и пород на протяжении всей истории их существования. Этому способствовали труды многолетних исследований Л.В. Пустовалова, Н.Б. Вассоевича, А.Г. Коссовской, А.В. Копелиовича, Н.В. Логвиненко и др., заложивших в 40—60-х годах основы стадийного анализа вторичного изменения осадочных пород в стратиферу. Смена минеральных парагенезов и выявление минеральных стадийных рядов дают возможность установить наличие определенных этапов в преобразовании пород, вскрыть сущность протекавших процессов и их изменение во времени. Однако закономерности эпигенетического изменения осадочных пород остаются во многом неясными, а критерии для выделения границ между постседиментационными стадиями и минералогическими фациями еще недостаточно разработаны. Необходимы дальнейшие комплексные исследования этой проблемы с применением современных надежных методов.

### ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В настоящее время успешно изучается зональность стадийных процессов и их последовательность путем прослеживания смены геохимических зон в вертикальном разрезе. Осадочная оболочка Земли на протяжении геологической истории тесно связана в своем питании и вещественном обмене как с подкоровыми пространствами (верхней мантией), так и с наземными водами и атмосферными осадками. Глобальное единство осадочной оболочки в равной мере обеспечивается взаимной растворимостью, переносом, аккумуляцией и равновесием в системе порода—вода—газ.

Для определенных геохимических зон литосферы — гипергенеза, седиментогенеза и литогенеза — а также для вулканизма целесообразно рассматривать их вместе, поскольку они генетически взаимосвязаны. Геохимическая эволюция вещественного состава осадочной оболочки находит отражение в химическом и термобарическом режимах литосферы на экзогенном и эндогенном уровнях процессов. Если для экзогенных процессов наиболее энергоемким веществом является органическое вещество, при участии которого протекают биохимические реакции, обладающие в газовой среде высокой химической активностью, то в эндогенных процессах основную роль играют температура и давление.

Зоной гипергенеза называется верхняя часть континентальной литосферы, в пределах которой подвергаются воздействию солнечной энергии, атмосферных и биогенных агентов коренные породы разного вещественного состава. В результате гипергенных процессов возникают на месте прежних новые породы со своей особой структурой и текстурой, иным минералогическим и химическим составом, характерной вертикальной и латеральной зональностью и типичным для кор выветривания комплексом полезных ископаемых. Зона гипергенеза граничит со всеми геохимическими зонами и делится на две основные подзоны — окисления и восстановления (цементации вещества).

Для подзоны окисления характерны воздушно-окислительная геохимическая обстановка и интенсивный газоводный обмен. Подземные воды этой подзоны, несущие активные атмосферные газы (кислород, углекислоту), являются главным фактором аэробных процессов выветривания, выполняя функции окисляющего, выщелачивающего и транспортирующего агентов. Вследствие этого геохимический характер подзоны окисления почти полностью определяется динамическим равновесием.

Все физико-химические и химические процессы являются отражением и проявлением этого основного равновесия. Преимущественно развиты гетерогенные реакции, протекающие на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. К гетерогенным превращениям относятся процессы растворения и осаждения, адсорбции и десорбции и пр.

Процессы выветривания протекают непрерывно, пока первоначальная порода полностью не превращается в продукты выветривания. Они начинаются механической дезинтеграцией, химическим и биохимическим преобразованием вещества в основном разложением и превращением более сложных соединений в более простые, менее окисленных — в более окисленные и часто в более растворимые. Основной формой химического выветривания минералов пород является гидролиз, состоящий в выносе из кристаллической решетки алюмосиликатов катионов K, Na, Ca и замещении их водородом воды вследствие ее частичной диссоциации.

Сравнительно легко выветриваются сульфиды, при окислении которых во влажном воздухе образуется свободная серная кислота ( $H_2SO_4$ ), что значительно ускоряет разложение горных пород. В ходе сернокислого изменения независимо от типа вмещающих пород (однако лишь при отсутствии в них карбонатов) высокую миграционную способность приобретают Fe, Pb, Zn, Cu. На периферийных частях ореолов рассеяния этих элементов нередко возникают большие количества сульфатов Fe (язозит, ромбоклаз, кокимбит), Pb (англезит), Zn (госларит), Cu (халькантин), образующие вторичные рудопоявления.

В условиях глубокой дренированности и промытости геологических структур подзона окисления часто распространяется на значительные глубины (до 1—1,5 км); и наоборот, при отсутствии дренажа и слабой промытости пород она принимает расплывчатые очертания или исчезает полностью (районы влажного климата на заболоченных территориях). Основная причина глубокого развития воздушно-окислительной геохимической обстановки — разность механических потенциалов, обусловленная положением области питания и базисом дренирования. Для континентов общими и самыми низкими базисами дренирования подземных вод являются максимальные по глубине впадины Мирового океана и прилегающих морей, а также эрозионные врезы крупных рек.

Из внешних факторов, определяющих ход геохимических превращений и соответственно концентрацию элементов и их соединений в окислительной среде водных растворов, большое значение приобретают такие, как концентрация водородных ионов, окислительно-восстановительный потенциал и интенсивность водообмена. Наименьшее значение имеют температура и давление, относительно постоянные в термодинамических условиях верхней части зоны гипергенеза.

Подзона резкого восстановления характеризуется наличием сероводородных (сульфидных) водных растворов; здесь процессы регенерирования и аккумуляции вещества преобладают над процессами окисления и разрушения. Сероводород — химически активный газ, который может присутствовать в водных растворах как слабая кислота ( $H_2S$ ), диссоциирующая, в зависимости от значения р среды на гидросульфид- и сульфид-ионы соответственно:  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ ;  $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$ . Общее содержание сероводорода достигает 1000—2000 мг/л.

Решающим фактором, определяющим возможность накопления  $H_2S$  в подземных растворах, служит вещественный состав горных пород. Наиболее благоприятны для его накопления карбонатные породы — известняки и доломиты. В кластических глинистых породах, обогащенных соединениями железа, сероводорода накапливается меньше, так как он в значительной мере расходуется на образование пирита. Песчаники и пески лишь в редких случаях бывают коллекторами сероводородных растворов.

Широкое распространение  $H_2S$  в подземных водных растворах нижней части гипергенной зоны, обладающего в анаэробной среде значительной потенциальной энергией, заставляет считать его наиболее сильным восстановителем. Сероводород действует на большинство металлов (особенно интенсивно при повышенной температуре), образуя нерастворимые сульфиды Fe, As, Zn, Pb и др.

Резковосстановительные сероводородные процессы, переводящие U в четырехвалентную форму, V в трехвалентную, Cu в одновалентную, Ag и Au даже



в самородное состояние, содействуют концентрации в горных породах всех рудообразующих химических элементов с переменной валентностью.

Подзона сероводородных водных растворов имеет четкие границы в условиях засушливого или умеренного климата и принимает расплывчатые очертания в районах с влажным климатом. Нижней границей этой подзоны служат толщи водоупорных пачек гипсов, ангидритов, реже глин.

Между окислительной и резковосстановительной подзонами наблюдается переходная подзона, где окислительная среда сменяется нормально восстановительной и наоборот. Для нее характерен неустойчивый режим с переменным содержанием в воде  $O_2$  и  $H_2S$  (до полного отсутствия).

Зона седиментогенеза, для которой характерно осадконакопление преимущественно в водной среде поверхностных бассейнов (океанов, морей, озер и рек), граничит с зонами гипергенеза и литогенеза (диагенеза). Процессы осадкообразования в конечных водоемах стока, их направленность и интенсивность контролируются и регулируются особенностями климата, ландшафта и геотектоническим режимом региона. Климат определяет тепловой режим ландшафта, поступление атмосферной влаги и как следствие развитие растительного покрова, почв, животного мира и того или иного типа ландшафта (влажные тропики, тундра, тайга, лиственные леса и др.).

Выделяются следующие типы седиментогенеза: ледовый, гумидный, аридный и вулканогенно-осадочный [Страхов, 1963]. Под ледовым типом седиментогенеза понимается порообразование на участках континентов, покрытых мощными льдами. Перенос материала в этих условиях осуществляется движущимися ледниками. Из-за низкого химического потенциала льда скорость реакций в нем резко замедлена (за исключением некоторых биохимических). Поэтому зону твердой воды можно рассматривать как своеобразный экран на пути геохимического перераспределения элементов в земной коре. Для ледниковых осадков характерен несортированный материал, в основном валунные глины, супеси, пески и др. С деятельностью подледниковых или приледниковых вод, имеющих в полярных странах подчиненное значение, связаны преимущественно флювиогляциальные пески и ленточные глины.

Гумидный тип седиментогенеза соответствует порообразованию на суше и в морях в условиях влажного климата. В такой обстановке перенос и перетолжение обломочного материала и органического вещества осуществляются в основном текучими водами. В ходе разрушения органических веществ выделяется энергия, поглощенная при фотосинтезе. При этом поверхностные воды обогащаются  $CO_2$ , органическими кислотами и приобретают высокую химическую активность и способность разрушать многие породы; продукты их разрушения транспортируются на значительные расстояния.

Аридным типом седиментогенеза называется порообразование на континентах и в морях при засушливом климате, когда годовое испарение превышает сумму метеорных осадков. В этих условиях преобладает физическое выветривание пород. Наибольшая часть веществ, образовавшаяся в результате химического выветривания, концентрируется в континентальных озерах и лагунах, связанных с морем. В таких лагунах и озерах вещество дифференцируется по химическим свойствам осадков (хлориды, сульфаты, карбонаты и др.).

Вулканогенно-осадочный седиментогенез сопровождается образованием осадков на участках наземного и подводного вулканизма. Если первые типы седиментогенеза зональны, то четвертый, вулканогенно-осадочный, — аazonален.

Зона диагенеза представляет собой верхнюю часть области литогенеза и тесно связана с эволюцией поверхностных вод морского, лагунного и озерного происхождения, увлекаемых в донные осадки в процессе седиментации. За время диагенеза происходит глубокое изменение химического состава поровых растворов илов вследствие биохимических процессов разложения органического

вещества, обменной адсорбции ионов и растворения или выпадения из раствора малорастворимых компонентов.

В современных морских осадках зона диагенеза подразделяется на подзону окисления, восстановления и локальных преобразований. Подзона окисления характерна для прибрежных участков. Здесь ближе к берегу образуются железисто-марганцевые конкреции, дальше — глауконит, фосфориты, в глубоководной полосе — марганцевые конкреции и цеолиты. Мощность этой подзоны до 0,5 м. Для подзоны восстановления типично минералообразование в восстановительной среде в более глубоких слоях накопления осадков. Здесь образуются силикаты Fe (железистые хлориты), карбонаты Fe, Mg, Ca, Mn, сульфиды Fe и др. Подзона локальных преобразований свойственны процессы перераспределения аутигенного материала, образование конкреций и др. Нижняя граница зоны диагенеза по разным оценкам располагается на глубине от 10—15 до 200 м.

Зона катагенеза включает верхнюю часть осадочного чехла земной коры, где породы еще не утратили основных черт осадочного образования, но уже не находятся под воздействием атмосферных и биогенных факторов. Основными факторами катагенетического воздействия на газонасыщенные растворы и вмещающие их горные породы являются возрастающее вследствие отложения новых слоев осадочных пород давление и, вероятно, в меньшей степени повышение температуры. Зона катагенеза подразделяется на подзоны начального и позднего катагенеза.

Подзона начального катагенеза формируется в условиях прогибания, накопления и уплотнения осадков, что сопровождается уменьшением их пористости и выжиманием из пород поровых растворов. В этой подзоне геохимическая среда, как правило, нормально-восстановительная (стерильная), температура и давление повышенные (50—100°C, 200—500 атм), водообмен замедленный.

Подзона позднего катагенеза приурочена к опущенным частям плит (глубоким впадинам, авлакогенам), к краевым прогибам и межгорным впадинам, выполненным осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями. Здесь газонапорные системы часто перекрыты мощными толщами плотных пород (глин, гипсов, ангидритов и др.), что обеспечивает их естественную герметичность. Предположительно эта подзона может быть охарактеризована как область высоких температур (100—200°C) и давлений (>500 атм), которой свойственны перегретые хлоридные воды и рассолы.

Высокая термичность недр определяется мощным тепловым потоком, идущим с больших глубин. В этих термогеохимических условиях благодаря высоким температуре и давлению при воздействии воды и пород весьма энергично идут процессы преобразования горных пород с выделением специфических газов переходом в водные растворы отдельных компонентов из отложений и образованием эпигенетических минералов. Яркое проявление термометаморфизма — это зависимость снижения содержания азота и тяжелых углеводородов и возрастания содержания метана и углекислоты от изменения с глубиной термогеохимической обстановки, а также обогащение глубинных перегретых вод и рассолов осадочной толщи углекислотой, сероводородом и водородом.

Зона метабенеза характерна для геосинклинальных областей мобильного накопления осадков, в которых формируются значительные запасы тепловой и химической энергии, что приводит к интенсивному перемещению вещества, газонасыщенных растворов и преобразованию горных пород. Однако глубинности процессов не всегда отражает степень метаморфизма пород, а скорее говорит об обмене и интенсивности взаимодействия горных пород и метаморфизирующих агентов. В этой зоне начинается основная структурная переработка осадочных пород.

Зона метабенеза граничит с зонами катагенеза и регионального метаморфизма и подразделяется на подзоны начального и позднего метабенеза. Начальные стадии метабенеза с образованием хлоритов, цеолитов и подобных минералов

обычно протекают на глубинах 7,5—10 км при температуре 200—300°С и давлении 1500—3000 атм. В этих же условиях под действием высокой температуры (>200°С) и каталитического влияния самих пород идут процессы углефикации органического вещества и углеводородов, сопровождающиеся выделением метана, водорода и накоплением углерода. Для подзоны начального метагенеза характерно развитие кварцитовидных песчаников, глинистых сланцев, перекристаллизованных известняков, тощих каменных углей и антрацитов.

Поздний метагенез происходит на глубинах свыше 10 км при температуре 300—450°С и давлении ~3000 атм и более. Положение этой подзоны, по-видимому, совпадает с интервалом распространения верхнего волновода недр Земли. Речь идет о слое пониженной скорости распространения упругих колебаний (граница Конрада), обнаруженном только в земной коре континентального типа на глубинах 10—20 км. В этих условиях основную роль играют физико-химические процессы, протекающие в тех слоях земной коры, где проходят изотермические поверхности критической температуры воды (374,14°С) и ее минерализованных растворов (425—450°С). Здесь у воды начинают разрываться водородные связи, и при небольших давлениях вода переходит в газообразное состояние. Газоводные растворы между этими изотермическими поверхностями находятся в постоянном вертикальном движении. Воздействуя на минеральное и органическое вещество пород, они приводят к развитию процессов метасоматоза, кристаллизации и перекристаллизации (под действием стресса). Для подзоны позднего метагенеза характерны кварцитопесчаники и кварциты, аспидные и филлитоподобные сланцы, мраморизованные известняки, антрациты и графитизированные антрациты.

Зона регионального метаморфизма граничит с зоной метагенеза и с зоной начала плавления базальта, в ней происходит существенное изменение горных пород в глубоких частях осадочной оболочки под воздействием высоких температур (450—700°С) и давлений (3000—5000 атм). В этих условиях газоводные растворы приобретают качественно иные свойства, переходя в надкритический уплотненный флюид, в котором все водородные связи разорваны и молекулы свободны. Вода и углекислота представляют собой наиболее важные составляющие глубинных флюидов, характеризующихся исключительно диффузионным обменом. В надкритических сильносжатых флюидах растворимость твердых веществ может достигнуть очень больших величин.

Изучение дифракции рентгеновских лучей в водной среде помогло установить [Frank, 1969a], что в надкритической области возможно существование ассоциаций, характерных для газа и жидкости. Лишь при температуре выше 650°С (независимо от давления, существующего в земной коре) химически чистая вода может находиться исключительно в газообразном состоянии [Штернберг, 1962]. Для высокоминерализованных водных растворов этот предел несколько выше — около 700°С [Ильин, 1977]. Это максимальная температура фумарольных струй в межпароксизмальный период активности действующих вулканов. В подкоровых пространствах сильноперегретые газоводные растворы повсеместно могут достигать плотности твердых тел.

В глубокой зоне осадочной оболочки (зоне регионального метаморфизма) главнейшими процессами являются: изменение свойств газоводных растворов, воздействующих на сдвиг и стабилизацию равновесий; дегидратация и перекристаллизация пород с образованием новых, более устойчивых структур и минералов; разложение органического вещества.

В зоне еще более высоких температур (700—1100°С) и давлений (50 000—150 000 атм) при отсутствии водородных связей мономерные молекулы воды группируются вокруг отдельных ионов, придавая им значительную летучесть [Щукарев, 1965]. Вода, состоящая из мономерных структур, является активным фактором перераспределения элементов, переноса их в форме гидратов,

двойных хлоридов и комплексных соединений (в первую очередь щелочных металлов).

В зоне, переходной между земной корой и мантией, вследствие высоких температур (1100—1500°С) и давлений (более 100 000 атм) мономерные молекулы глубинных вод могут полностью диссоциировать на ионы водорода и гидроксила ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) или распадаться на водород и кислород ( $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ). В этих термодинамических условиях диссоциированные молекулы воды входят в состав гидратов.

Изотерма 1500°С соответствует максимальной температуре базальтового расплава. При температуре свыше 1500°С можно, по-видимому, говорить о диссоциации гидроксила:  $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-} + \text{H}^+$ . Исследования Е.А. Любимовой [1968] показали, что расплавленная зона в мантии Земли должна была сформироваться под действием радиоактивного распада 2—3 млрд лет назад на глубине от 150 до 600 км в зависимости от исходных термических параметров (коэффициентов теплопроводности, генерации тепла, теплового потока и др.). Дальнейшая эволюция этого расплавленного слоя составляла одно из важнейших событий термической истории Земли.

Расплавы, образующиеся как в земной коре, так и в верхней мантии, резко насыщены водой [Соболев, 1973]. Само плавление может возникнуть либо за счет поступления некоторых порций воды, либо за счет местного повышения температуры. Возможно, что значительные массы магмы в мантии образовались при повышении температуры на 100—200°С в результате развития процесса, близкого к зонной плавке.

Согласно математической модели проплавления верхней мантии Земли, рассчитанной А.Н. Тихоновым [Тихонов и др., 1969], расплавленные зоны возникали в верхнем 500-километровом слое литосферы многократно, до 13—20 раз, с периодом в 170—100 млн лет. Один из примеров расчета приведен на рис. 6 (возраст планеты Земля составляет 4,5—5 млрд лет). Как видим, первые зачатки расплавов формировались на глубине около 400 км и затем по мере развития циклов расплавления и затвердевания магматические зоны перемещались вверх. Путем решения задач теплопроводности на ЭВМ было показано, что в этот период развития Земли контролирующим фактором являлся коэффициент теплопереноса внутри расплавленного слоя. Вещество при расплавлении становится более подвижным, и теплопередача происходит гораздо интенсивнее, чем в твердых нижних и верхних слоях, не подвергшихся расплавлению. Физическое состояние слоя расплава характеризуется следующими особенностями: верхняя его граница все время подплавляется за счет избытка тепла, транспортируемого с нижней границы, где происходит небольшое дополнительное его выделение за счет фазового перехода, связанного с кристаллизацией. Обе границы — верхняя, подплавливающаяся, и нижняя, кристаллизующаяся, — передвигаются вверх.

Таким образом, возникает механизм выноса расплавленной магмы вверх, причем он может повторяться неоднократно. Расчет, проделанный А.Н. Тихоновым, Е.А. Любимовой и В.К. Власовым с помощью современной вычислительной техники, стал математическим обоснованием гипотезы "зонной плавки" вещества мантии, высказанной ранее А.П. Виноградовым и А.А. Ярошевским (1965 г.). "В результате плавления и дегазации по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали, — писал А.П. Виноградов, — в основном три фракции вещества мантии: 1) базальтовая магма, 2) растворенная в ней  $\text{H}_2\text{O}$  и 3) растворенные в ней газы" [1967, с. 15].

Надо полагать, что с подобными многократными зонными плавлениями связаны как тектоно-магматические процессы, так и давно угасший и современный активный вулканизм. Расплавленные массы, поднявшиеся с глубины, прогревают материковую земную кору и вызывают в ней различные физико-хими-

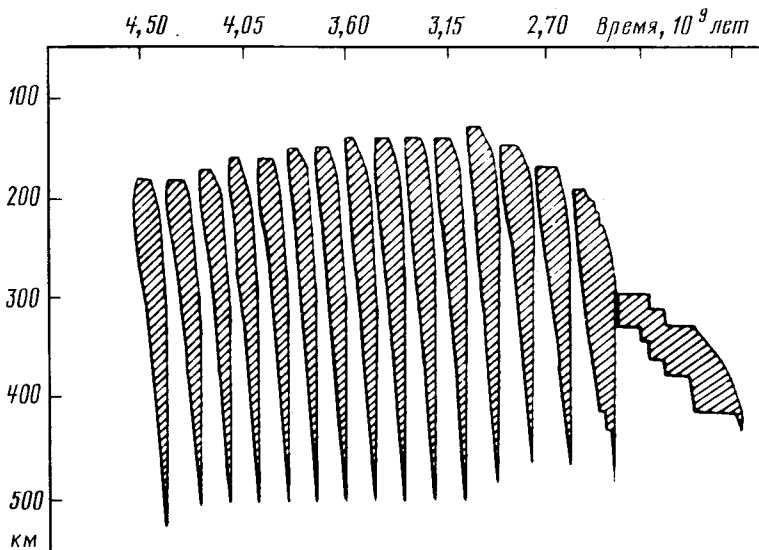


Рис. 6. Циклы проплавления верхней мантии Земли по математической модели (по А.Н. Тихонову, Е.А. Любимовой, В.К. Власову [1972])

ческие процессы, в том числе и такие, которые связаны с развитием ряда рудных месторождений и парагенетических минеральных ассоциаций.

До появления работы А.Н. Тихонова, Е.А. Любимовой, В.К. Власова [1972] одним из труднейших вопросов в изучении тепловой истории Земли являлась невозможность объяснения периодичности тектоно-магматических циклов, так хорошо известных в геологии. Длительность основных циклов преобразования земной коры составляет, по определению А.И. Тугаринова и Г.В. Войткевича [1966], от 50 до 200 млн лет. Наиболее древние циклы были, возможно, еще длиннее. Математическая модель А.Н. Тихонова, Е.А. Любимовой и В.К. Власова хорошо отражает эти основные моменты, несмотря на ряд упрощений при постановке задачи для математического решения.

Современная глубина слоя расплава, под которым подразумевается так называемое частичное расплавление, совпадает примерно с глубинами слоя пониженных скоростей сейсмических волн (волновода). Глубина залегания и толщина волновода в разных местах различны и зависят от размещения крупнейших тектонических элементов земной коры. Так, по данным В.В. Белоусова [1966], кровля волновода под океанами залегает на глубине примерно 50 км, а подошва — на глубине около 400 км, тогда как под материками глубина кровли не выше 100, а подошва — 200—250 км. Это еще одно свидетельство того, что рассматриваемая математическая модель хорошо отражает размеры верхней мантии Земли. Вещество в области волноводного поля находится в особом размягченном состоянии аморфного характера. В этом слое резко снижается вязкость земной коры и осуществляется так называемая изостатическая компенсация, т.е. уравновешивание нагрузки на земную кору в соответствии с развитием в его пределах гор, морских бассейнов и т.д.

Расчеты показывают, что примерно на границе ядра Земли при температуре 3500—4000°С и давлении свыше 1 000 000 атм вода будет диссоциирована полностью. Следовательно, подземная гидросфера прослеживается во всех частях литосферы, в которой по термобарическим условиям могут существовать газодные растворы и дисперсии.

По геофизическим и гидрогеохимическим данным базальтовый слой земной

коры характеризуется плохими фильтрационными свойствами и, по существу, выполняет роль глобального водоупора. Наиболее вероятный путь фильтрации легколетучих флюидов из верхней мантии в слои земной коры и на ее поверхность — это глобальные и региональные структурные разломы и швы, опоясывающие земной шар и контролирующие как распределение магматизма и вулканизма, так и гидротермальную активность. Ярким примером роли глубинных газодонных растворов в процессах литогенеза является термогеохимическое преобразование горных пород, в частности формирование серпентинитов, возникших при воздействии перегретых газодонных растворов на ультраосновные породы типа оливинитов. Проявления глубинной разгрузки газодонных растворов в виде фумарол и гейзеров характерны для районов современного вулканизма.

Современный вулканизм типичен для ряда районов: островных дуг (Индонезийская, Филиппинская, Японская, Курило-Камчатская, Алеутская и др.), активных окраин континентов (Кордильеры, Анды), альпийских горных сооружений, обрамляющих внутренние моря (Средиземноморская провинция и др.), некоторых областей эпиплатформенного орогенеза (Аравийско-Африканский ороген), континентальных и океанических рифтовых зон. Характерны они и для некоторых активных участков океанического дна.

Газогидрогеохимическая активность выражается в региональном повышении плотности теплового потока в 1,5—2 раза по сравнению со средней для земного шара (Б.Г. Поляк, 1962 г.), а также в деятельности вулканов, выходах эксгаляций и термальных источников.

По существующим представлениям [Иванов, 1965; Кононов, 1965; Овчинников, 1970; и др.], районы вулканов следует рассматривать как своеобразные водонапорные системы, находящиеся в условиях магматогенного геотермического режима. В соответствии с общей схемой районы вулканов имеют два этажа. Нижний этаж — цоколь, или фундамент, сложенный изверженными, метаморфическими, вулканогенно-осадочными или осадочными породами, часто сложнодислоцированными и разбитыми дизъюнктивными нарушениями. Верхний этаж — рыхлые вулканические накопления, конусообразные "шапки" вулканов с кальдерами, потоки и нагромождения лав и лавовых брекчий, как современных, так и древнечетвертичных, неогеновых, а местами и более древних.

Вулканическая деятельность сопровождается выделением водяного пара и различных газов из жерл побочных кратеров и многочисленных трещин. Среди газов преобладают  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{As}$  и др. Температура парогидротермальных выделений доходит до  $700^\circ\text{C}$ , они состоят главным образом из паров воды (от 60 до 99,9% общего объема). Если исключить воду, то в газах базальтовой и дацитовой магм главным компонентом будет водород, сернистые же соединения находятся в виде следов. В газах гранитной магмы, по С. Мацуо (1960 г.), преобладают сернистые соединения, водород же присутствует как примесь.

Состав эксгаляций одного и того же вулкана меняется по мере остывания лавы и активности вулкана от галоидных газов ( $420\text{—}850^\circ\text{C}$ ) до сернистоуглекислых ( $300\text{—}420^\circ\text{C}$ ) и углекислых ( $100\text{—}300^\circ\text{C}$ ). На рис. 7 приводятся данные об изменении температуры и содержания газов в кратерах Белянкина и Былинкиной вулканов Камчатки.

Имеются примеры и других вулканических газов. Известен процесс избирательной дегазации, когда высокотемпературные вулканические газы интенсивно прогревают газывыводящие каналы, исключая их конденсацию и соприкосновение с подземными водами. В этих условиях их первоначальный состав в виде галогенов ( $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ ) и окисленных серных газов ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ) сохраняется в относительно малоизмененном виде. Последнее связано с общим преобладанием кислой геохимической среды в вулканических эманациях.

В классификации А.В. Щербакова [Щербаков и др., 1979] основные группы

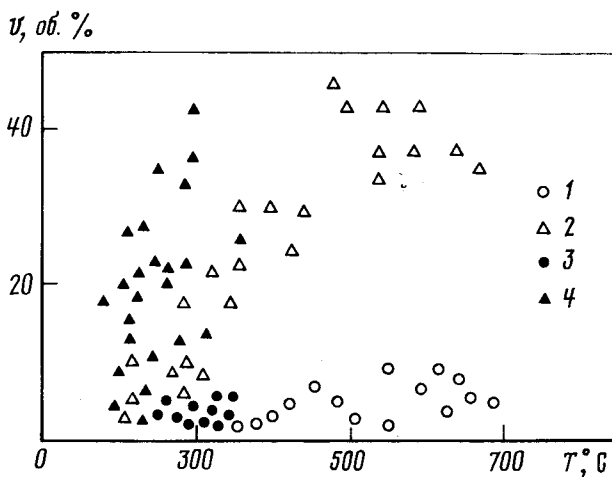


Рис. 7. Изменение состава вулканических газов в зависимости от температуры (по А.В. Щербакову [1974])  
 1 — HF; 2 — HCl; 3 — SO<sub>3</sub>; 4 — CO<sub>2</sub>

природных газодонных растворов зоны современного вулканизма выделяются по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям. Сложная окислительная геохимическая обстановка включает три группы газодонных растворов: фторхлористую, хлористосернистоуглекислую и сернистоуглекислую ( $pH < 3$ ,  $Eh = +150 \div +1000$  мВ,  $100-120^\circ C$ ). Газодонные растворы переходной геохимической обстановки состоят из группы азотноуглекислых гейзерных терм ( $pH 6 \div 9$ ,  $Eh -10 \div +160$  мВ,  $100-400^\circ C$ ). К этому же геохимическому типу относятся горячие углекислые и азотные воды областей недавно угасших вулканических процессов. Наконец, термальные растворы восстановительной обстановки включают широко известные сероводородноуглекислые фумаролы и водородноуглекислые ("водородные") парогидротермы ( $pH 4 \div 8$ ,  $Eh = 0 \div -300$  мВ, до  $300^\circ C$  и выше).

Для областей современного вулканизма весьма характерна активная проработка вулканогенно-осадочных и осадочных пород парогидротермами, способствующая развитию различных минеральных ассоциаций и рудных концентраций. Источником металлов являются эндогенные газодонные эманации, а также породы, из которых металлы переходят в растворы на кислой стадии их разложения [Набоко, 1963].

Поскольку в газовую составляющую эруптивных эксгаляций входят свободные фтор и хлор, можно полагать, что в зоне их миграции снизу вверх происходят резко окислительные процессы, так как они считаются самыми сильными окислителями [Щербаков и др., 1974]. Степень окисления этими элементами в газообразном состоянии по шкале окислительно-восстановительного потенциала определяется реакциями:  $2HF = F_2 + 2H^+$ ,  $Eh = +3130$  мВ;  $2HCl = Cl_2 + 2H^+$ ,  $Eh = +1160$  мВ.

Хлористосернистоуглекислые газодонные растворы образуются в результате насыщения подземных вод высокотемпературными (сотни градусов) флюидами. Состав этих терм отличается рядом особенностей: наличием свободных HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, кислой и ультракислой реакциями ( $pH < 3$ , иногда  $< 1$ ), очень высокими концентрациями Fe, Al (часто в соединении с хлоридами), H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и В.

Сернистоуглекислые газодонные растворы образуются в самых верхних горизонтах, в резко окислительных условиях, в результате насыщения вод вулканическими серными (SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>) и углекислыми (CO<sub>2</sub>) газами. Состав их по анионам всегда сульфатный, по катионам разнообразный (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>,

иногда  $\text{NH}_4^+$ ). Высокие содержания сульфатов дают основание считать, что сера выделяется из магмы не в виде  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}$ , а в виде окисленных серных газов  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  и серы с промежуточной валентностью ( $\text{S}^{6+}$ ) и что кислотность сульфатных газодонных растворов обусловлена этими окисленными газами. Расход некоторых кислых источников достигает таких размеров, что возникает сомнение в поверхностном происхождении их серной кислоты.

Азотноуглекислые газодонные растворы формируются на больших глубинах в условиях аномально высоких температур обычно в цоколе современных вулканов и представляют собой напорные дериваты надкритического флюида. На сравнительно небольшой глубине эти растворы имеют температуру 200—300°С, часто с гейзерным режимом фонтанирования. При интенсивной дегазации гейзерных терм  $\text{SiO}_2$  выпадает в осадок, образуя кремнистые туфы — гейзериты.

Сероводородноуглекислые газодонные растворы формируются при поступлении в воды fumarольных газов, уже профильтровавшихся через водоносную систему, содержащих только  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  и в небольших количествах  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$ . С этими растворами генетически связаны скопления самородной серы — продукта окисления  $\text{H}_2\text{S}$  кислородом воздуха и грунтовых вод. Вокруг кипящих грифонов выпадает кристаллическая сера. В источниках с меньшей температурой присутствует коллоидная сера.

Водородноуглекислые ("водородные") парогидротермы известны в Срединной неовулканической зоне Исландии [Кононов, 1983]. Они встречаются как в центральных частях вулканических аппаратов, так и на их периферии, трассируя зоны разгрузки мощных гидротермальных систем. Термы этого типа характеризуются высоким содержанием  $\text{H}_2$  (до 64 об. %) в составе газов, среди которых присутствуют также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{N}_2$ . Аномальные концентрации  $\text{H}_2$ , достигающие 10—20 об. %, обнаружены в азотноуглекислых флюидах глубинного субмеридионального Курило-Камчатского разлома. Однако наибольшие концентрации  $\text{H}_2$  (40—60 об. %) в пределах Камчатки и Курильских островов установлены, по данным С.И. Набоко [1959] и А.М. Чиркова, Л.Н. Барабанова и др. [1972], в газах, выделяющихся из лавовых потоков кратеров вулканов Камчатки (Ключевская, Авачинская сопки, Толбачик и др.) и Курильских островов (Черный, Чирпой и др.). Не исключено, что в названные системы водород поступает из магматических очагов, где он является обычным компонентом ( $\sigma$  чем свидетельствует состав газовых эманий кратеров действующих вулканов и свежеизлившихся лавовых потоков).

Многие стороны генезиса глубинных парогидротерм и геохимии системы порода—флюид еще далеко не ясны. В частности, не оценены явления глобальной дегидратации горных пород земной коры и связанное с ней образование новых минеральных форм (в том числе альбита, эгирина, рибекита и др.), недостаточно охарактеризовано каталитическое влияние органических соединений и некоторых газов в физико-химических процессах выноса породообразующих компонентов из вещества литосферы. Однако современная техника лабораторного эксперимента уже позволяет исследовать как статические, так и динамические модели взаимодействия горных пород и газодонных растворов в условиях, близких к природным. Надо полагать, что термодинамический расчет в комплексе с моделированием приблизит решение ряда кинетических задач, связанных с равновесиями в гетерогенных природных системах, закономерностями рассеивания и локализации флюидов, а также других геохимических проблем.

Глубокое знание геохимических свойств подземных водных растворов, особенностей формирования их ионно-солевого и газового состава, термобарического режима, массопереноса и баланса необходимо для развития всех геологических наук, изучающих оболочки Земли.



## АКТИВНЫЕ ФАКТОРЫ ЭНЕРГООБМЕНА В СИСТЕМЕ ЛИТОСФЕРА—ГИДРОСФЕРА—БИОСФЕРА—АТМОСФЕРА—КОСМОС

При изучении активных факторов, определяющих развитие природных процессов в системе литосфера—гидросфера—атмосфера—биосфера—космос, возникает кардинальная проблема об источниках энергии, ее трансформации и энергообменных циклах на различных стадиях развития осадочной оболочки Земли. Любой геологический процесс немалозначим без обмена масс и энергий. Применительно к осадочному процессу такой обмен происходит в твердой, жидкой и газовой средах, причем под реагирующими массами могут пониматься как крупные обломки пород, так и ионно-атомные структуры. Такая разнородность масс в энергетической системе, охватывающей верхнюю часть литосферы, создает немало трудностей, поскольку трансформация энергии происходит одновременно на микро- и макроуровнях.

Масса становится способной к генерации энергии и ее дальнейшей трансформации лишь тогда, когда попадает в среду, в которой она энергетически неустойчива. Для условий поверхности Земли такая ситуация возникает в гравитационном поле, в поле воздействия электромагнитного излучения (космический и солнечный потоки) или ионизированных сред (плазма и газодисперсные растворы). Важно отметить, что гравитационное поле формировало облик всех оболочек Земли, в то время как под влиянием солнечного излучения возникла и локализовалась верхняя оболочка литосферы — осадочная. Сфера взаимного проникновения и активного контакта литосферы, гидросферы и атмосферы, обособившихся в ходе дифференциации вещества планеты, является ареной незабываемой борьбы эндогенных и экзогенных сил, обмена с космосом потоками вещества и энергии.

### ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Источники тепловой энергии в недрах Земли по генетическим признакам делятся на эндогенные и экзогенные. Рассмотрим кратко их особенности.

**Эндогенные источники.** В настоящее время широко распространено мнение, что основным параметром, отражающим энергетическое состояние нашей планеты и определяющим ее геологическую эволюцию и тектоническую активность, является внутривулканная тепловая энергия, выделявшаяся и выделяющаяся при аккреции протопланетного вещества на начальных этапах формирования земного шара, гравитационной дифференциации вещества неоднородной Земли и радиоактивном распаде. Эта энергия в виде кондуктивного (передача тепла через решетку твердого тела) и конвективного (вынос тепла магмой, парогидротермами и т.п.) тепловых потоков постоянно поступает к поверхности Земли, трансформируется и рассеивается в космическом пространстве.

Процессы аккреции и преобразования вещества играли, по-видимому, главную роль на начальной стадии развития планеты, когда проходила аккумуляция частиц разного размера из протопланетного облака. Освобождающаяся при этом энергия аккреции может быть определена [Любимова, 1968] по формуле  $E=12\pi \int_0^R p(r)r^2 dr$ , где  $p(r)$  — давление на расстоянии  $r$  от центра Земли;  $R$  — ее радиус.

По мере уплотнения земного шара и формирования его геосфер происходило дальнейшее выделение гравитационной тепловой энергии. Количество ее со временем уменьшается. Произведение градиента температуры на теплопроводность дает температурный потенциал, позволяющий судить о потерях тепла Землей. Экстраполируя этот потенциал на небольшие глубины, можно приблизительно оценить изменение

температуры в земной коре [Магницкий, 1953]. Вопрос о температуре глубоких недр Земли является частью более общей проблемы ее внутреннего строения и развития и тесно связан с вопросом о ее происхождении.

Все космогонические гипотезы происхождения и развития Земли делятся на два основных направления. Первое направление предполагает, что Земля с момента ее образования обладала высокой степенью нагретости (раскаленное газообразное облако) и с течением времени остывала (И. Кант, П. Лаплас, Д. Джинс и др.). Второе направление исходит из того положения, что Земля с момента ее образования обладала малой степенью нагретости (объединение холодных частиц газопылевого протопланетного облака) и с течением времени нагревалась в ходе аккреции и гравитационной дифференциации вещества и выделения радиогенного тепла (О.Ю. Шмидт, Г. Юри и др.).

В последние годы обнаружилось серьезные трудности в вопросах обоснования классической аккумуляционной схемы О.Ю. Шмидта и его школы. Они выявились, в частности, в ходе анализа серий численных экспериментов со шмидтовской моделью, проведенных в Институте прикладной математики АН СССР им. М.В. Келдыша [Энеев, 1983]. Была найдена аккумуляционная схема, согласно которой в ходе аккумуляционного процесса объединяются не твердые тела, а более или менее разреженные жидкие агрегаты (сгущения) вещества, образовавшиеся после распада из-за гравитационной неустойчивости начального протопланетного облака.

Таким образом, Земля, как и другие планеты Солнечной системы, прошла путь аккреции за счет твердых частиц, которые конденсировались из газообразного планетарного диска. Первичный конденсат, состоящий из частиц размерами от мелких зерен до более крупных тел, мог дать не упорядоченную по составу, а неоднородную смесь, из которой формировалась Земля. При исследовании микроэлементов и их изотопов, выносимых с больших глубин, в настоящее время получены доказательства того, что в действительности мантия весьма неоднородна [Гольд, 1986], а ее пестрый химический состав подтверждает, что она никогда не была полностью расплавленной. По-видимому, плавление имело место лишь в небольших объемах в определенные моменты времени и в процессах подъема и остывания этих локальных расплавов, продолжающихся до сих пор, была сформирована внешняя кора Земли.

Нельзя не учитывать возможности захоронения какой-то части первичной энергии Земли в образованиях минерального вещества глубинных зон. По мере изменения термодинамических и химических условий эта потенциальная энергия могла высвободиться и переноситься в верхние горизонты планеты. С энергетической точки зрения именно к этому сводится геохимическая концепция изначально гидридной Земли В.И. Вернадского [1960], развитая в работах В.Н. Ларина [1980]. По представлениям В.Н. Ларина, гравитационное сжатие планеты на ранней стадии ее развития приводило не только к интенсивному разогреву недр, но и к развитию разного рода энергоемких процессов, с которыми связано формирование веществ с высокой потенциальной (скрытой) энергией. К таким веществам могут быть отнесены гидриды (соединения металлов с водородом), в которых была трансформирована через тепловую и химическую первичная гравитационная или радиогенная энергия планеты.

Для изучения термической истории Земли большое значение имело открытие радиогенной энергии распада (деления) неустойчивых ядер таких элементов, как U, Ra, Th, K. Вклад радиогенной составляющей в энергетический баланс Земли неоднократно рассматривался в работах ряда исследователей, большинство из которых отводит этому источнику ведущую роль. Наиболее важные оценки радиоактивности Земли по данным разных авторов представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что при различных вариантах радиоактивных моделей

Таблица 1

Радиогенное тепло Земли по Г.В. Войткевичу [1961]

Автор радиоактивной модели Земли	Выделение тепла радиоэлементами, $\text{т} \cdot 10^{-8}$ кал/год на 1 г вещества Земли				Для Земли в целом, $\text{т} \cdot 10^{20}$ кал/год
	U	Th	K	$\Sigma$	
А. Поланский	22,44	14,6	3,5	37,6	22,5
Е.А. Любимова:					
вариант А	0,68	0,56	4,0	5,24	3,1
вариант Б	7,3	6,0	4,0	17,3	10,4
Г.В. Войткевич <sup>1</sup>	2,85	2,9	0,9	6,65	4,0
Б.Ю. Левин	3,65	4,0	2,4	10,04	6,0
А.Н. Старкова	3,65	4,2	1,9	9,75	5,8
Г. Юри:					
вариант А	7,81	6,7	2,2	16,7	7,0
вариант Б	0,82	0,76	2,2	3,8	2,3

<sup>1</sup> Потеря тепла Земли за счет теплопроводности  $2,3 \cdot 10^{20}$  кал/год

Земли количество радиогенной энергии соизмеримо с потерей тепла путем теплопроводности или даже несколько превышает ее.

Характерной особенностью радиогенного тепла является его двойственность: с одной стороны, тепло активно накапливается внутри Земли из-за низкой теплопроводности поверхностных пород, с другой — оно постепенно переносится из глубоких недр к земной поверхности и теряется в пространстве. В ходе переноса тепловая энергия порождает различные геологические процессы. В этом смысле Земля может рассматриваться, по определению А.Н. Тихонова и др. [1972], как "тепловая машина", генерирующая землетрясения и вулканизм.

Особого внимания заслуживает химическая энергия, которая реализуется на начальных стадиях сжатия в виде тепла, расходуясь на эндотермические реакции образования плотных гидридных фаз. Появление последних стимулировалось возрастающим давлением в недрах формирующей планеты [Ларин, 1980]. Впоследствии по мере радиогенного разогрева температура недр планеты могла превысить предел устойчивости гидридов и вызвать их диссоциацию, сопровождаемую дегазацией водорода. При этом энергия, запасенная в виде энергии химических связей в гидридах, должна выделяться в виде тепла. Ярким примером проявления этого процесса может служить перенос водородными струями значительного количества тепла Земли в пределах литосферы, преимущественно вдоль линейных зон глобальных океанических и в меньшей мере континентальных рифтов, а также вдоль глубоких разломов и проницаемых литологических слоев [Щербаков, Козлова, 1986].

Физическая природа эндогенных источников тепла в настоящее время ясна. Тем не менее общий энергетический баланс Земли пока окончательно не выяснен. Источники тепла могут быть самыми различными. Существенную роль в термическом режиме Земли играют следующие из них: энергия гравитационного сжатия, "первоначальное тепло" нашей планеты, радиоактивный распад, экзотермические химические реакции, кристаллизация и др.

Энергия других эндогенных источников тепла, проявляющихся в виде механических процессов (сейсмическая активность, рельефообразование, деформации горных пород, движение литосферных плит и т.д.), из-за большой сложности их расчетов практически не принимается во внимание. Однако затраты внутренней энергии на эти процессы значительно меньше потерь глубинного тепла через поверхность нашей планеты.

Таблица 2

Потери тепла через области с земной корой континентального, океанического и переходного типов по Я.Б. Смирнову [1982]

Структурные области	Площадь	Общая величина потерь, $\text{л} \cdot 10^{12}$ , кал/с	Средний тепловой поток, $\text{л} \cdot 10^{-6}$ кал/см <sup>2</sup> ·с
Земля в целом	510*	10	2,0
Континенты (включая шельф)	39**	3,2	1,6
Океаны	56**	6,1	2,1
Активные зоны перехода от континента к океану	5**	0,7	2,8

\* В  $\text{л} \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>.  
\*\* В % от площади Земли.

Таким образом, для Земли наиболее правильным следует признать представление о множестве эндогенных источников тепла, роль и соотношение которых менялись на разных стадиях планеты [Смыслов и др., 1979]. Так, на начальной стадии развития Земли (догеологической) ведущая роль принадлежала, по-видимому, явлениям гравитации в процессе уплотнения протовещества. В кристозое внутренние источники тепла относительно равномерно охватывали весь объем планеты. В дальнейшем (фанерозой) эти источники, а также остаточное тепло земного шара были локализованы в узких глобальных рифтовых зонах, региональных разломах, горстах и приподнятых блоках, являющихся основными очагами максимального подтока тепла, газов, флюидов и рассолов из глубоких слоев термической литосферы. Под термической литосферой [Morgan, 1984] принято понимать верхнюю оболочку Земли, в которой перенос тепла осуществляется преимущественно кондуктивным способом. В астеносфере тепло распространяется главным образом конвекцией вследствие господствующих там высоких температур, близких к точке плавления.

Положение границы литосфера—астеносфера, т.е. мощность литосферы, меняется во времени и пространстве в процессе тектонотермальной эволюции Земли. Главным параметром, определяющим эти изменения, являются вариации плотности глубинного теплового потока через земную поверхность:

$$q = -K \text{ grad } T_n,$$

где  $q$  — плотность теплового потока, кал/см<sup>2</sup>·с;  $K$  — теплопроводность среды, кал/°С·см<sup>2</sup>·с;  $\text{grad } T_n$  — вертикальный (индекс  $n$ ) градиент температуры, °С/м.

Температура на любой глубине до подошвы литосферы и на подошве литосферы ( $T_s$  — температура начала плавления) определяется по формуле

$$T_z = z \text{ grad } T, \quad T_s = H \text{ grad } T,$$

причем  $\text{grad } T$  здесь — средний по всему интервалу  $z$ ,  $H$ . Из приведенных формул видно, что величина теплового потока и мощность литосферы функционально связаны между собой.

В последнее десятилетие был получен ряд фундаментальных геотермических результатов, имеющих принципиальное значение для решения вопросов термических процессов в литосфере. К ним принадлежит открытие мощного конвективного выноса тепла магмой и гидротермами в осевых зонах срединно-океанических хребтов, заставившее пересмотреть средние потери Земли и давшее возможность более дифференцированно подойти к рассмотрению проблемы выноса тепла через дно океанов и, кроме того, уточнить потери тепла в областях с земной корой континентального, переходного и океанического типов (табл. 2).

В целом вопросы причинности неравномерного распределения тепловой энергии

в Земле и механизмов концентрации ее в пространстве и времени остаются пока нерешенными.

**Экзогенные источники.** Земля как космическое тело находится в постоянном взаимодействии с космосом, получая оттуда, главным образом от Солнца, подавляющее количество энергии. Лучистая энергия Солнца, достигающая земной атмосферы, на нормальную поверхность определяется солнечной постоянной, в среднем равной 2 кал/мин на 1 см<sup>2</sup>. Часть этой энергии рассеивается и отражается обратно атмосферой и облаками. В ночное время Земля отдает излучение в пространство. При этом средняя годовая температура не показывает заметного увеличения или уменьшения. На весь земной шар в год падает  $5,4 \cdot 10^{31}$  эрг, или  $1,3 \cdot 10^{24}$  кал лучистой энергии.

Солнечная радиация на геологической стадии существования Земли остается постоянной и является важнейшим источником энергии для большинства геохимических процессов на земной поверхности. На постоянство солнечного излучения в истории Земли начиная с протерозоя указывает непрерывное существование и развитие органической жизни на земном шаре. Приход суммарной солнечной радиации к поверхности Земли зависит от широты мест, склонения Солнца, состояния атмосферы (прозрачность, облачность) и характера подстилающей поверхности (альbedo). Существующие методы расчета суммарной радиации основаны на полуэмпирических зависимостях, позволяющих по материалам сетевых измерений основных метеорологических элементов рассчитать величины солнечного излучения [Будыко и др., 1978].

Формулы для определения суммарной радиации  $Q$ , полученные на основании обработки данных наблюдений, обычно выражают зависимость ее от значения солнечной радиации, поступающей к поверхности Земли при условии безоблачного неба  $Q_0$ , а также от количества облачности  $n$  или продолжительности солнечного сияния  $S$ . Был сделан вывод (Т.Г. Берлянд, 1960 г.) о том, что связь между суммарной радиацией и облачностью описывается достаточно точно зависимостью  $Q/Q_0 = 1 - (a + bn)n$ , где  $a$  и  $n$  — эмпирические коэффициенты. При этом были найдены средние значения коэффициента  $a$  для различных широт и показано, что коэффициент  $b$  можно принять постоянным.

Для определения радиационного баланса земной поверхности  $R$ , представляющего собой разность между поглощенной коротковолновой солнечной радиацией и эффективным излучением, используется уравнение  $R = Q(1 - a) - I$ , для которого, кроме материалов по суммарной солнечной радиации  $Q$  и альbedo  $a$ , необходимы данные по эффективному излучению  $I$ , представляющему разность между длинноволновым излучением подстилающей поверхности и поглощенной частью встречного излучения атмосферы.

Используя материалы расчета теплового баланса, М.И. Будыко и др. [1978] разработали схему теплового баланса Земли в целом. Считая солнечную постоянную равной 1,95 кал/см<sup>2</sup>·мин и альbedo Земли, близким к 0,30, авторы нашли, что значение солнечной радиации, поглощенной Землей как планетой, равно 179 ккал/см<sup>2</sup>·год. Из этого количества 118 ккал/см<sup>2</sup>·год поглощается на земной поверхности, а 61 ккал/см<sup>2</sup>·год — в атмосфере.

На поверхности Земли в так называемом деятельном слое солнечный поток преобразуется в кинетическую энергию движения атомов и молекул вещества горных пород, почвы, воды, что соответствует изменению их температуры. Весьма значительная часть солнечной энергии через тепловую или химическую форму переходит в потенциальную энергию (водяного пара, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, биомассы растений и животных, поверхностный потенциал терригенных частиц пород и т.д.).

Именно за счет постоянного взаимодействия с космосом, непрерывного на протяжении долгого геологического времени поступления оттуда, и в первую очередь от Солнца, огромного количества энергии совершались и совершаются

Таблица 3

## Современные мощности экзогенной и эндогенной энергии

Экзогенный источник энергии	Мощность, $\text{л} \cdot 10^{24}$ кал/год	Эндогенный источник энергии	Мощность, $\text{л} \cdot 10^{20}$ кал/год
Солнечная радиация	1,36	Радиоактивный распад	4,26
Корпускулярное излучение Солнца	1,36	Изменение скорости вращения Земли	1,3
Излучение звезд	1,36	Гравитационная энергия	1,3

все процессы осадкообразования, в том числе процессы образования месторождений осадочных полезных ископаемых.

На поверхности Земли, в зоне осадконакопления, в планетарном масштабе происходит трансформация солнечной энергии в другие виды энергии и аккумуляция ее осадочными образованиями [Пустовалов, 1964]. Так, за счет солнечной энергии при участии организмов возникают региональные скопления растительных и животных остатков, превращающиеся впоследствии в ископаемые угли, нефть, битумы, горючие сланцы, газ и другие горючие вещества. В настоящее время аналогичным путем аккумуляция солнечной энергии происходит при образовании торфяных массивов.

Предполагается, что аккумуляция и передача солнечной энергии через осадочный процесс осуществляются также путем приповерхностной диспергации колоссальной массы монокристаллических пород в грубо- и тонкодисперсные системы с огромными запасами поверхностной энергии и путем захвата энергии кристаллическими решетками некоторых минералов в процессе их гипергенной перестройки (например, переход алюминия из четверной координации в шестерную, согласно представлениям Н.В. Белова [1952] и В.И. Лебедева [1953]).

Проблему энергетики осадочной оболочки Земли можно сформулировать как проблему взаимодействия противоположно направленных потоков энергии — с одной стороны, космического излучения (в основном солнечного), с другой — эндогенной энергии. Как видно из табл. 3, мощности экзогенных источников на три порядка превышают мощности эндогенных.

Процессы, вызываемые солнечной энергией, ведут к увеличению теплосодержания Земли (денудация и уменьшение высоты континентов, сокращение поверхности суши, развитие растительных покровов, по-видимому, уменьшение альбедо Земли), а процессы, вызываемые эндогенными источниками, — к уменьшению теплосодержания Земли (горообразование, вулканические извержения, увеличение площади суши).

Однако сравнение приходных и расходных статей баланса внутриземной энергии, произведенное Б.Г. Поляком и др. [1972], обнаруживает существенный избыток поступления тепловой энергии ( $3,5 \div 7 \cdot 10^{20}$  кал/год) из-за незначительной величины расходной части, которая представлена кондуктивными и конвективными теплотерями. Не обнаружив достаточного по мощности "энергоемкого" процесса, способного выравнять этот дисбаланс, авторы объясняют это несоответствие расширением Земли.

Идея о расширении объема нашей планеты имеет не только геофизический, но и общегеологический смысл. Расчет баланса возможной генерации внутриземной энергии не может учесть перехода части этой энергии в потенциальную форму масс горных пород, находящихся в неравновесном состоянии в гравитационном поле Земли. Выравнивание этого неравновесного состояния (в частности, пенепленизация) — процесс постоянный и длительный.

Переход части тепловой энергии тектогенеза в гравитационные формы (орогенез) не может быть рассчитан с абсолютной точностью из-за множественности действующих факторов как во времени, так и в пространстве. Однако по объему и качественному составу осадочных пород можно судить о напряженности гравитационной трансформации масс в определенный промежуток времени. Особенно наглядно этот процесс можно наблюдать на примере мезозойско-кайнозойских формаций в пределах участков современного сноса и накопления осадков (молодые горноскладчатые структуры, предгорные и межгорные впадины альпийской зоны тектогенеза).

Если допустить, что в процессе деструктуризации горных пород участвует главным образом энергия, полученная в результате инсоляции [Швецов, 1974], то для перемещения масс осадков из областей сноса в бассейн седиментации требуются затраты дополнительной энергии, которая в конечном итоге обусловлена эндогенным фактором, выраженным в тектогенезе. Очевидно, что весь дефицит баланса внутриземной энергии может полностью компенсироваться осадочным процессом, который не учитывается в расходной статье этого баланса. Не исключено, что само присутствие осадочной оболочки на Земле подтверждает тезис о демпферной роли ее в процессах энергомассопереноса, обусловленного неравномерной физико-химической ситуацией поверхности раздела литосфера—атмосфера [Щербаков, Дворов, 1981].

Изложенные соображения можно принять лишь как рабочую гипотезу, поскольку "энергоемкость" осадочного процесса не изучена в полной мере по целому ряду причин. Казалось бы, нетрудно подсчитать работу, произведенную перемещением масс терригенного материала в определенный промежуток времени из областей сноса в бассейн седиментации. С большей или меньшей точностью ее можно оценить для отдельных регионов, геоструктурных поясов и т.д. Однако эта работа будет отражать лишь затраты потенциальной энергии перемещения определенной массы в гравитационном поле. А можно ли учесть величину потенциальной (скрытой) формы энергии, не высвобожденной в данном процессе? Последняя будет слагаться: 1) из энергии поверхностного заряда на диспергированных частицах осадков; 2) энергии межмолекулярных и внутримолекулярных связей в минеральных и органических новообразованиях; 3) энергии природных восстановителей, способных к окислению в заданных условиях; 4) энергии природных окислителей; 5) энергии соединений, склонных к гидратации и т.д.

К сожалению, современное исследование не может дать весь этот объем информации об энергетике огромного количества частных систем, что и определяет кажущийся агностицизм в этой отрасли знаний. Однако из этого не следует, что энергетический анализ геологических, в частности геохимических процессов не имеет перспектив.

#### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕОСФЕР И КОСМОСА

Впервые геосферы — литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу — выделил австрийский геолог Э. Зюсс, который в книге "Происхождение Альп" [1875] развил учение о проблемах геологического строения крупных областей и всей планеты в целом.

Геосферы Земли можно рассматривать как области разнообразных физико-химических равновесий, стремящихся достигнуть устойчивого состояния, непрерывно нарушаемого энергетическими воздействиями, чуждыми данному равновесию. Возможность отождествления земных оболочек и геосфер с явлениями физико-химических равновесий, характеризующихся определенными параметрами, с которыми связываются и на основе которых рассматриваются все наблюдаемые в них процессы разрушения минералов и минералообразования, позволяет опираться в геохимии на теоретические основы физической химии и термо-

динамики, а в литологии — на условия накопления осадков и их вещественный состав, от которого в дальнейшем зависит интенсивность и направленность процессов литогенеза-породообразования.

Основными физико-химическими и термодинамическими параметрами являются температура, давление, компоненты (ионно-солевой и газовый состав) и фазы (состояние) веществ, участвующих в системе. Роль температуры, давления и состава вещества в смене геосфер является первостепенной, она определяет ход всех геохимических и литогенетических процессов.

За последние годы получено много новой информации о геохимии земных оболочек и отдельных геосфер. Благодаря этому начинают более четко вырисовываться некоторые особенности парагенетической связи между определенными комплексами химических элементов и минеральными ассоциациями, представляющими собой особую область геохимических процессов.

В ходе планетарной эволюции Земли ее оболочки и геосферы смещаются и меняются в размерах. При этом химические элементы и минеральные ассоциации, находящиеся в одной оболочке или геосфере, могут перемещаться в другую. Эти перемещения совершаются медленно, длительность их соизмерима с геологическим временем и составляет десятки и сотни миллионов и даже миллиарды лет [Гаврусевич, 1968].

Изучение теплового режима в геохимических и космохимических системах Вселенной имеет огромное значение для разрешения многих теоретических вопросов современного естествознания, и в частности для познания процессов энергомассопереноса и аккумуляции химических элементов и их соединений в отдельных геосферах Земли, космических планетах и телах. Тепловая энергия, регулирующая физические и геохимические процессы в геосферах (литосфере, гидросфере и др.), может быть количественно учтена и выражена в калориях.

**Энергетика литосферы.** Под литосферой обычно понимается твердая наружная оболочка земного шара, ограниченная внизу астеносферой. Литосферу континентального типа составляют три оболочки: 1) осадочная толща (мощность до 7,5 км); 2) толща гранито-гнейсовых пород (мощность 15—40 км); 3) толща так называемых базальтовых пород, переходящая с глубиной в мантию (мощностью около 30 км). Контакт двух последних толщ носит название границы Конрада, а контакт базальтов с нижележащей мантией называют поверхностью Мохоровичича. Такое деление литосферы и такие значения мощностей пригодны лишь для континентов (материков), так как гранитная толща под океанами и некоторыми морями отсутствует. Средняя мощность континентальной литосферы около 35 км, океанической около 5 км, а всей литосферы около 20 км. Общая масса литосферы  $19 \cdot 10^{18}$  т.

Толща литосферы подстилается самой мощной земной оболочкой, названной мантией. Ее мощность 2883 км, что в 170 раз больше средней мощности литосферы [Дерпгольц, 1971]. Мантия делится на верхнюю (до глубины 1000 км) и нижнюю. Ядро Земли делится на внешнее до глубины ~5000 км и внутреннее (1370 км до центра Земли).

Верхняя мантия по одним предположениям состоит из базальтов, которые из-за большого давления испытали перекристаллизацию и превратились в эклогиты (породы, состоящие из граната и пироксена-омфацита, а также частично амфибола), по другим — из перидотитов. Нижняя мантия, по-видимому, сложена перидотитами, по составу аналогичными каменным метеоритам. Химический состав ядра Земли не ясен.

Высокие давления в ядре Земли (до 3,5 млн атм, по представлениям А.Ф. Капустинского) приводят к разрушению электронных оболочек атомов и к образованию электронной плазмы, в которой находятся ядра различных элементов. Электронная плазма представляет собой плотную "металлизированную жидкость" с твердостью, близкой к твердости стали [Гаврусевич, 1968].



Осадочную толщу в разрезе литосферы следует рассматривать как область активного развития термических и геохимических процессов, приводящих к образованию минералов, горных пород и месторождений многих полезных ископаемых. По своей природе эта толща является основным носителем огромных запасов солнечной энергии, аккумулированной органическим и минеральным веществом на поверхности Земли в процессе осадкообразования и погружения их в недра. В ходе последующей эволюции осадочных образований в условиях относительно больших глубин и высоких давлений на протяжении длительной геологической истории становятся возможными обратные процессы преобразования вещества минералов и горных пород (окисление, растворение, гидратация и др.) с выделением или поглощением энергии.

Наши знания о ходе химических реакций и физико-химических факторах, действующих в природных системах осадочной оболочки Земли, весьма ограничены. Можно лишь отметить некоторые общие явления, показать направленность характерных реакций преобразования вещества и выразить их более или менее простыми химическими уравнениями. Это дало возможность путем определения знака и количественной оценки тепловых эффектов реакций подойти к научному анализу энергетики процессов в целом [Зверев, 1983; Тимофеев, Щербаков, 1978, 1979].

Как показали В.А. Николаев и В.В. Доливо-Добровольский [1961], Р. Керн и А. Вайсброд [1966], тепловой эффект реакций, происходящих в верхних слоях литосферы, может быть определен либо экспериментально по теплоте растворения участвующих в них минералов, либо с использованием стандартных данных. Законы равновесий термодинамики позволяют выявить направление реакции и вычислить ее тепловой эффект, т.е. подойти к количественной оценке процесса.

Тепловой эффект любой реакции  $\sum i n_i M_i - \sum j n_j M_j$  описывается уравнением изменения энтальпии  $H_{298}^0 = \sum j n_j M_j$ , где  $H_{298}^0$  — стандартная энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе, значения которой в последующих расчетах (табл. 4.5) брались из сводок И.К. Карпова, С.А. Кашика и В.Д. Пампуры [1968], Г.Б. Наумова, С.Н. Рыженко и И.Л. Ходаковского [1971] и др.

От теплового эффекта реакций легко перейти к определению количества тепла, выделяемого при преобразовании 1 г вещества:  $\Delta H = \Delta H_{\text{реакц}}^0 / n M$ , где  $M$  — молярный вес соединения;  $n$  — стехиометрический коэффициент.

Среди разнообразных физико-химических процессов и преобразований осадочных и вулканогенно-осадочных минералов и горных пород наибольшим эффектом обладают следующие группы геохимических и метаморфических реакций.

1. *Процессы окисления скоплений органического вещества (каустобиолитов, углеводородных газов и др.), сульфидных и серных залежей.* Эти процессы характеризуются высоким удельным энергетическим эффектом. Исходя из огромного количества органического вещества, заключенного в осадочных отложениях ( $4,28 \cdot 10^{21}$  г), можно видеть, что потенциальная (скрытая) энергия углерода при его теплотворной способности 5000 кал/г составит  $21,4 \cdot 10^{24}$  кал. Реакции окисления органического вещества  $C + O_2 = CO_2$  происходят с выделением в среднем 94,05 ккал/моль тепла. В тех случаях, когда это вещество образует в осадочной оболочке Земли крупные скопления (залежи ископаемых углей, битумов, торфа и т.п.), выделение тепла в результате реакций окисления может разогреть вмещающие породы до высоких температур.

Аналогичный характер имеют и реакции окисления сульфидных руд (пирита, халькопирита, сфалерита и т.п.), особенно интенсивно развивающиеся в местах приповерхностного залегания рудных тел, где они активно омываются атмосферными осадками и грунтовыми водами, обогащенными растворенным кислородом. Окисление, например, халькопирита в этих условиях может быть выражено

Таблица 4

Тепловой эффект реакций растворения-кристаллизации

Минерал	Уравнение реакции	Общий эффект, $\Delta H^0$ , ккал/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект, $\Delta H^0$ , ккал/г
Кальцит	$\text{CaCO}_{3\text{TB}} \rightleftharpoons \text{Ca}_B^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\pm 2,95$	100	$\pm 29,5$
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{TB} \rightleftharpoons \text{Ca}_B^{2+} + \text{Mg}_B^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$+7,44$	184	$\pm 40,4$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{TB}} \rightleftharpoons \text{Ca}_B^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\pm 0,246$	172	$\pm 1,4$
Ангидрит	$\text{CaSO}_{4\text{TB}} \rightleftharpoons \text{Ca}_B^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\pm 4,25$	136	$\pm 31,2$
Галит	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_B^+ + \text{Cl}_B^-$	$\pm 0,929$	58,5	$\pm 15,9$

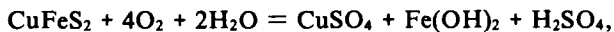
Таблица 5

Тепловой эффект реакций выветривания (каолинизации) силикатов

Минерал	Уравнение реакции	Общий эффект, $\Delta H^0$ , ккал/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект, $\Delta H^0$ , ккал/г
Ортоклаз	$2\text{Ort} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + 4\text{Q} + \text{K}_2\text{CO}_3$	-19,8	555	-35,5
Альбит	$2\text{Ab} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ka} + 4\text{Q} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	-9,7	524	-18,5
Анортит	$\text{An} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ka} + \text{CaCO}_3$	-28,8	574	-50,0

Примечание. *Ort* — ортоклаз, *Ka* — каолинит, *Ab* — альбит, *An* — анортит, *Q* — кварц.

уравнением



стандартный тепловой эффект которого  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{реакц}} = 342,5$  ккал/моль. Относя тепловой эффект реакции к массе вещества, участвующего в ней, находим, что тепловой эффект реакции  $\Delta H = 1,85$  ккал/г.

Таким образом, полное окисление рудопроявления халькопирита, имеющего размеры  $2 \times 10 \times 100$  м (с содержанием сульфида 85%, что характерно, например, для алтайских полиметаллических месторождений), приведет к выделению тепла в количестве  $13 \cdot 10^{15}$  кал. При средней интенсивности окисления рудной залежи 0,04 см/год плотность теплового потока составит  $10 \cdot 10^{-6}$  ккал/см<sup>2</sup>·с. Подобные термоаномалии под названием "подземные пожары" описаны для многих колчеданных месторождений Урала [Щербаков, 1968].

Значительный интерес представляют процессы анаэробного окисления и изменения органического вещества осадочных пород, а также нефти, приводящие к образованию смолистых и сернистых компонентов. Считается, что окислительные процессы происходят главным образом в присутствии сульфидов под действием сульфатовосстанавливающих бактерий. Согласно исследованиям С.И. Кузнецова [1950] и др., содержание микрофлоры в нефтеносных толщах составляет от 0 до  $10^7$ — $10^8$  бактерий на 1 г породы. Восстановителями сульфатов могут быть содержащиеся в подземных пластовых водах растворенные органические вещества (нефть, метан, тяжелые углеводороды и т.п.).

Процесс бактериальной сульфат-редукции, представленный уравнением  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ , протекает с выделением тепла — 18,3 ккал/моль. Бактериальное восстановление всех сульфатов (2 г/л), содержащихся в водоносном комплексе размером  $10 \times 10^3 \times 10^3$  м с пористостью 10%, приводит к выделению тепла в количестве  $36,6 \cdot 10^9$  ккал.

2. *Процессы растворения (выщелачивания) и кристаллизации минералов и горных пород (известняков, гипсов, ангидритов, каменной соли и др.)*. Балансовые гидрогеохимические расчеты позволяют выяснить интенсивность рассматриваемых процессов. В случае растворения вещества интенсивность выражается количеством выщелачиваемых пород за единицу времени. Зная этот показатель и тепловой эффект реакции, можно оценить геознергетическое значение процесса. Количество выделяющегося (поглощаемого) тепла  $Q$  определяется соотношением

$$Q_T = h \gamma F (\Delta H_{298}^0)_{\text{реакц}}$$

где  $h$  — интенсивность выщелачивания,  $\gamma$  — объемный вес карстующихся пород,  $F$  — площадь их распространения.

Наряду с окислительно-восстановительными процессами в верхних слоях литосферы широко распространены явления растворения (выщелачивания) и кристаллизации вещества, происходящие в системе вода—порода. К хорошо растворенным горным породам можно отнести каменную и другие соли, гипс, известняки, доломиты и т.п. Тепловые эффекты растворения и кристаллизации одного и того же вещества, естественно, равны по величине и обратны по знаку. Из табл. 4 видно, что растворение кальцита, доломита, гипса и ангидрита происходит с выделением тепла, а галита — с его поглощением.

3. *Процессы разрушения силикатов, широко распространенные в зоне гипергенеза и приводящие к образованию глин (каолинита, монтмориллонита, галлуазита и др.)*. В качестве примера рассмотрим реакции каолинитизации калиевых, натриевых и кальциевых полевых шпатов, происходящие под воздействием  $H_2O$ ,  $CO_2$  (см. табл. 5).

4. *Процессы гидратации и дегидратации солей*. Кроме растворения, кристаллизации и каолинитизации, особое значение имеют два широко распространенных процесса — гидратация и дегидратация.

При гидратации молекулы воды входят химически в твердое тело, становясь его составной частью; гидратация сопровождается иногда значительными тепловыми эффектами (например, при растворении в воде  $KOH$  выделяется 13 ккал/моль, а процесс, представленный уравнением  $Na_2CO_3 + 10H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , сопровождается выделением тепла в количестве 22 ккал/моль).

Процессы дегидратации охватывают минеральные соединения, содержащие кристаллическую воду (типа гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Например, в случае дегидратации гипса общий тепловой эффект реакции равен +40 ккал/моль. Полная дегидратация 100-метровой толщи гипса, занимающей площадь 1 км<sup>2</sup>, сопровождалась бы поглощением  $5,34 \cdot 10^{13}$  кал. Соответственно при реакциях гидратации различных природных соединений происходит выделение тепла в аналогичных количествах.

5. *Процессы метаморфизма осадочных пород*. Они определяются в основном высокой температурой, давление же при этом может изменяться в широких пределах. Температура повышается вследствие опускания осадочных пород в недра Земли, регионального метаморфизма и в результате поднятия раскаленных интрузивных тел (контактовый метаморфизм). Происходящие под влиянием этих факторов химические изменения пород заключаются в распаде старых химических соединений, в молекулярной перегруппировке и образовании новых минералов.

В процессе регионального метаморфизма при температуре 100—250°С возникают минеральные ассоциации, относящиеся к метаморфической фации зеленых сланцев, при 250—400 — к эпидот-амфиболитовой, при 400—650 — к амфиболитовой, при 600—750 — к гранулитовой, при 750—850°С — к эклогитовой. Эндотермический эффект реакций регионального метаморфизма варьирует от 3,9 до 262 кал/г. Продолжительность процессов регионального метаморфизма, по данным Дж. Ферхугена [1961], составляет  $n(10^6—10^7)$  лет.

Тепловой эффект контактового метаморфизма хорошо иллюстрируется на при-

Таблица 6

## Тепловой эффект реакций гидротермального метаморфизма

Минерал	Уравнение реакции	Общий эффект, $\Delta H^0$ , ккал/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект, $\Delta H^0$ , кал/г
Каолинитизация				
Альбит	$2Ab + 2HCl + H_2O = Ka + 3O + 2NaCl$	-32,9	524	-63
Анортит	$2An + 2HCl + H_2O = Ka + CaCl_2$	-9,6	274	-34,5
Цеолитизация				
"	$An + 2O + 4H_2O = Lm$	-15,7	398	-39,4
"	$An + 2H_2O$	-15,4	278	-55,5
Серицитизация				
"	$3An + H_2O + KOH + 3CO_2 = 2Msc + 3CaCO_3$	-98,7	834	-117

Примечание. *Ka* — каолинит, *Ab* — альбит, *An* — анортит, *Lm* — ломонтит, *Msc* — мусковит.

мере прогрессивного метаморфизма кремнистых известняков. Поглощение тепла при этих преобразованиях варьирует от 53 до 169 кал/г.

6. Процессы гидротермального метаморфизма (каолинитизация, цеолитизация, серицитизация и др.) происходят под воздействием термальных водных растворов. Например, на Паужетском месторождении (Камчатка) в результате воздействия парогидротерм в туфах дацита и туфобрекчиях андезито-базальта образовались последовательно сменяющиеся зоны современной каолинитизации, цеолитизации, серицитизации, альбитизации и др. [Набоко, 1963]. В приповерхностной части разреза пород гидротермальные растворы метасоматически заменяют магматогенные минералы (альбит, анортит и др.) гидротермальными. Тепловой эффект этих реакций от -34,5 до -117 кал/г (табл. 6).

Таким образом, энергетический эффект подавляющего большинства геохимических процессов, связанных с взаимодействием газодонных растворов и горных пород, достаточно велик, в связи с чем они оказывают огромное влияние на тепловой режим литосферы, а также на преобразование минерального и органического вещества осадочной оболочки Земли.

**Энергетика гидросферы.** Гидросфера — это прерывистая водная оболочка Земли, включающая поверхностные и подземные воды. Рассмотрим кратко ее особенности.

Поверхностные воды включают океаны, моря, озера, болота, реки и ручьи. Поверхность океанов занимает  $3,2 \cdot 10^8$  км<sup>2</sup>, т.е. покрывает 70,8% всей поверхности планеты. На долю материков приходится 29,2% площади. В Мировом океане выделяются Тихий, Атлантический, Индийский и Северный Ледовитый океаны. Средняя глубина океанов около 3780 м, максимальная — свыше 10000 м (около Марианских островов Тихого океана). Объем всех океанов  $1,37 \cdot 10^7$  км<sup>3</sup>. Моря окраинные и средиземные занимают около 10% поверхности Мирового океана, или составляют 2,7% объема воды океанов [Виноградов, 1967].

В океанической воде растворены газы, ионы, органическое вещество, минеральные и органические коллоиды, содержатся взвеси и живые организмы. В океане объем растворенных газов в 3 раза больше, чем объем самой воды [Перельман, 1979]. Это в основном CO<sub>2</sub>, в меньшей степени N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar. Содержание других газов ничтожно (Ne —  $1,8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/л; He, Kr, Xe — еще меньше).

Ионный состав вод открытых океанов можно считать твердо установленным. Он довольно постоянен и представлен в табл. 7. В воде океанов содержатся также (в %): N ( $n \cdot 10^{-5}$ ), Ba ( $n \cdot 10^{-5}$ ), Fe ( $5 \cdot 10^{-6}$ ), Al ( $n \cdot 10^{-5}$ ), Mn ( $n \cdot 10^{-6}$ ), Hg ( $1 \cdot 10^{-7}$ ), Ra ( $2 \cdot 10^{-12}$ ).

Таблица 7

## Химический состав океанической воды

Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%
O	85,89	Ca	0,042	Sn	0,0001	I	$5 \cdot 10^{-6}$
H	10,80	K	0,037	Fe	0,0001	As	$2 \cdot 10^{-6}$
Cl	1,93	Br	0,0066	Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1 \cdot 10^{-6}$
Na	1,07	C	0,002	Li	$7 \cdot 10^{-6}$	Cs	$2 \cdot 10^{-7}$
Mg	0,13	S	0,001	Zn	$7 \cdot 10^{-6}$	Ag	$3 \cdot 10^{-9}$
Si	0,088	B	0,0004	P	$6 \cdot 10^{-6}$	Au	$1 \cdot 10^{-9}$

Реки всего мира сбрасывают в океан ежегодно многие миллиарды тонн воды с взвешенными в ней частицами и растворенными веществами, солями, органическими соединениями — продуктами разрушения горных пород и почв материков. В океанах установились сложные динамические химические равновесия, с одной стороны, между ионами, взвесями и органическим веществом, с другой — с твердым веществом горных пород, слагающих берега и дно, а также с газами атмосферы.

За последнее тысячелетие уровень Мирового океана поднялся на 1,3 м [Дерпгольц, 1971]. На это влияет сумма различных факторов: общее потепление климата Земли и как следствие температурное расширение воды; таяние наземных (и отчасти подземных) льдов и приток новой воды из земных недр (мантии).

Общий запас льда на нашей планете оценивается в 35,3 млн км<sup>3</sup> (включая подземный лед и снег). Большая часть льда находится в Антарктиде — 23,9 млн км<sup>3</sup>. Если бы эти льды растаяли, то уровень Мирового океана поднялся на 66 м. В межледниковую эпоху, по данным К.К. Маркова, когда происходило максимальное таяние льдов, уровень Мирового океана по сравнению с современным поднимался на 10 м, а в ледниковую эпоху при максимальном оледенении опустился на 110 м.

Помимо волнового движения, океаническая вода участвует в течениях. Придонные течения на глубине нескольких километров могут иметь скорость 8 км/сут.

Но кроме ветровых и внутренних волн, а также морских течений, существует еще одна форма движения воды в океане, связанная с Луной и Солнцем. Это лунно-солнечные приливы и отливы, которые наблюдаются у берегов Мирового океана. Сила лунного притяжения в два с лишним раза больше солнечного. Высота прилива может достигать нескольких метров, хотя теоретическая высота лунного прилива 55 см, а солнечного 24 см.

Есть еще и совершенно иные движения океанических волн, вызванные другими причинами и носящие резко отличный характер. Среди таких движений известны сейши и цунами. Первопричиной сейш — длинных поступательных одиноких волн — следует считать прохождение циклонов (наличие большей разности давлений в атмосфере на сравнительно небольших расстояниях), приводящих к стремительному движению воздуха. Катастрофический подъем воды осуществляется цунами — гигантскими волнами, вызываемыми подводными землетрясениями или извержениями вулканов. Самые высокие волны (до 35 м) наблюдались 26—27 августа 1883 г. в районе Зондского пролива при извержении вулкана Кракатау (между островами Суматра и Ява). При этом погибло 36839 человек. Гигантскую механическую энергию несет морской прибой, разрушающий берега, особенно скалистые. Деятельность волн вызывает крупные геологические преобразования земной поверхности, направленные на выравнивание береговой линии.

Если энергию падающей воды, которая может быть использована на гидростанциях, перевести на угольный эквивалент, то она для всей Земли будет соответствовать, по данным В.Ф. Дерпгольца [1971], 165 млрд. т угля в год. Сила прили-

вов также может быть использована на гидростанциях. Общая мощность приливной волны Земли  $3 \cdot 10^{20}$  кал/год. Это более чем в 10 раз превышает так называемый валовой потенциал речных водотоков нашей планеты.

Исключительна роль энергии за счет тепла приливного трения, генерируемого Землей при ее вращении в полях притяжения Луны и Солнца. Считают, что за время существования Земли, т.е. за 5 млрд лет, в результате приливов и отливов вещества скорость вращения Земли уменьшилась примерно в 6 раз, что соответствует выделению суммарного количества тепла порядка  $2,1 \cdot 10^{30}$  кал, т.е. в среднем около  $4 \cdot 10^{20}$  кал/год [Сауков, 1966]. Однако основная масса этой энергии была связана с гидродинамическими процессами, протекавшими в гидросфере и атмосфере, и рассеялась в космическом пространстве, не оказав влияния на тепловой режим глубин Земли.

Постоянный приток солнечной энергии определяет сложные процессы миграции в атмосфере и гидросфере, их исключительную динамичность и неравновесность. Как известно, количество солнечной энергии, достигающей поверхности гидросферы в единицу времени, зависит от времени года и времени суток, от широты места и прозрачности атмосферы.

Проходя через воду, лучи поглощаются. Практически при прохождении 1 м поглощается до 80% всей энергии, 5 м — 5, 10 м — лишь 1%. При этом около 14% энергии уходит на поглощение и отражение лучей взвешенными частицами и организмами.

К группе подземной гидросферы относятся газодные растворы, находящиеся ниже земной поверхности — в почвах, в рыхлых образованиях пород, в пластах осадочного чехла и в трещинах массивных изверженных и вулканогенно-осадочных пород. Сюда должны быть включены не только свободные газодные растворы, иначе называемые гравитационными, но и воды, связанные с породами физически и химически. К первым следует отнести гигроскопическую, пленочную и капиллярную воду, а ко вторым — цеолитную (аналог гигроскопической), кристаллизационную и конституционную.

Вода, входящая в кристаллическую решетку минералов (конституционно-кристаллизационная), может быть представлена в форме  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $H_3O^+$ . При нагревании эти соединения выделяются в виде свободной воды  $H_2O$ . Вот почему они не могут исключаться при рассмотрении подземной гидросферы.

Гравитационные водные растворы в различных агрегатных состояниях, а также воды, физически и химически связанные, могут переходить с изменением термодинамических условий из одного состояния в другое и из одной геосферы в другую, чем и подчеркивается принцип единства природной газодной оболочки земной коры [Щербаков, 19806].

С глубиной в породах литосферы кавернозность, пористость и трещиноватость вначале уменьшаются, затем, по-видимому, возрастают. По мнению В.В. Белоусова [1966], разрывы сплошности вещества, слагающие нижнюю литосферу и верхнюю мантию, могут быть и глубже 40 км, но чтобы такой разрыв не "заплывал", он должен поддерживаться поднимающимся по нему относительно маловязким глубинным материалом, к которому, скорее всего, должны принадлежать сравнительно легкоплавкие и летучие вещества, прежде всего газодный раствор или легкий расплав с водой.

Каменные метеориты как аналоги земного вещества содержат в среднем 0,5—1% воды. Если взять нижний предел, т.е. 0,5% воды, то, исходя из массы Земли, равной  $6 \cdot 10^{27}$  г, получим массу воды  $3 \cdot 10^{25}$  г [Дерпгольц, 1971]. После разделения вещества Земли на геосферы легкоплавкая и летучая вода была отжата, выплавлена и большая часть ее удалена из современного плотного ядра в мантию, а оттуда частично в литосферу, на поверхность планеты и в атмосферу. Нельзя не учитывать возможность потери воды Землей в межпланетное пространство за 4,5 млрд лет.

П.П. Тимофеев, В.Н. Холодов и В.П. Зверев [1983] показали тенденцию эволю-

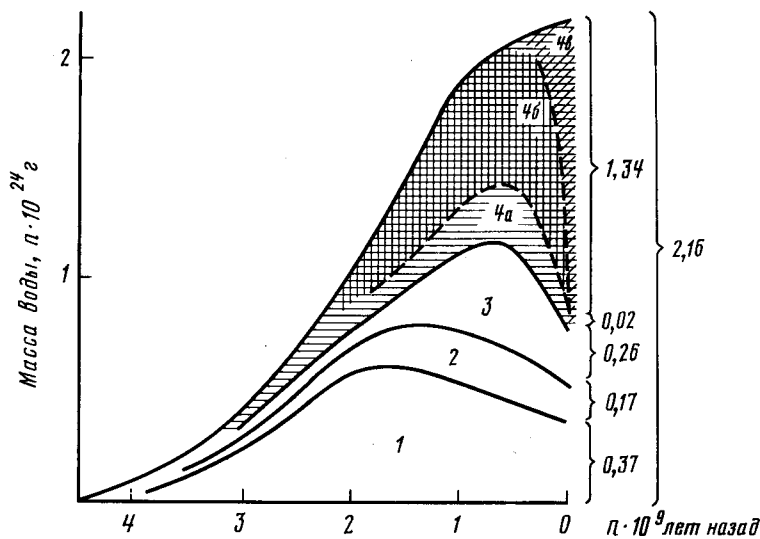


Рис. 8. Тенденции эволюции массы воды в оболочках земной коры и поверхностной гидросфере (по П.П. Тимофееву, В.Н. Холодову, В.П. Звереву [1983]).

1—3 — воды оболочек Земли: 1 — "базальтовой", 2 — "гранитной", 3 — осадочной; 4, а—б — поверхностная гидросфера: а — поверхностные воды континентов, внутренние и окраинные моря, б — межконтинентальные моря, в — современный океан

ции массы воды в различных оболочках земной коры во времени (рис. 8). Основой построения явилось современное соотношение между количеством воды, заключенной в базальтовой и осадочной оболочках. Суммарная кривая, отражающая общее количество воды, выделившейся из мантии, построена по данным О.Г. Сохрогина [1974].

Все геологические процессы развития Земли отражались на количестве свободной воды в поверхностной гидросфере (на рис. 8 ее изменение показано штриховкой). На ранних этапах количество свободной воды возрастает очень медленно, так как значительная ее часть расходуется на процессы гидратации минерального вещества базальтов, а затем и на образование связанных вод в ходе осадочного породообразования. Интенсивный рост свободной гидросферы начался с того момента, когда темп выделения связанных в горных породах вод превысил темпы их аккумуляции. Однонаправленные действия этих процессов привели к постепенному увеличению массы воды в палеоводоемах, которое продолжалось примерно 2 млрд лет вплоть до современного времени.

Если данные рис. 8 сопоставить с общей эволюцией рельефа планеты [Тимофеев, Холодов, 1984], станет очевидным, что в древнейший период ее истории (ранее 2 млрд лет) преобладали мелководные бассейны, а в период от 2 до 0,2 млрд лет назад были широко развиты мелководные межконтинентальные и эпиконтинентальные моря со средней глубиной 0,5—2 км. Океанические водоемы, подобные современным, в это время, вероятно, отсутствовали. Оформление современных океанов произошло на рубеже мезозоя и кайнозоя, когда объем современной гидросферы достиг максимального значения, а контрастность рельефа привела к появлению впадин глубиной 5—6 км.

Природные воды находятся в постоянном поступательном круговороте и являются агентами, аккумулирующими солнечную и внутриземную энергию. Круговороты могут быть разделены по разным принципам, например по нахождению их в соответствующих геосферах [Гавриленко, Дерпгольц, 1971]: 1) в атмосфере, 2) между атмосферой и поверхностью литосферы, 3) на поверхности литосферы, 4) между поверхностью литосферы и ее недрами, 5) в недрах литосферы.

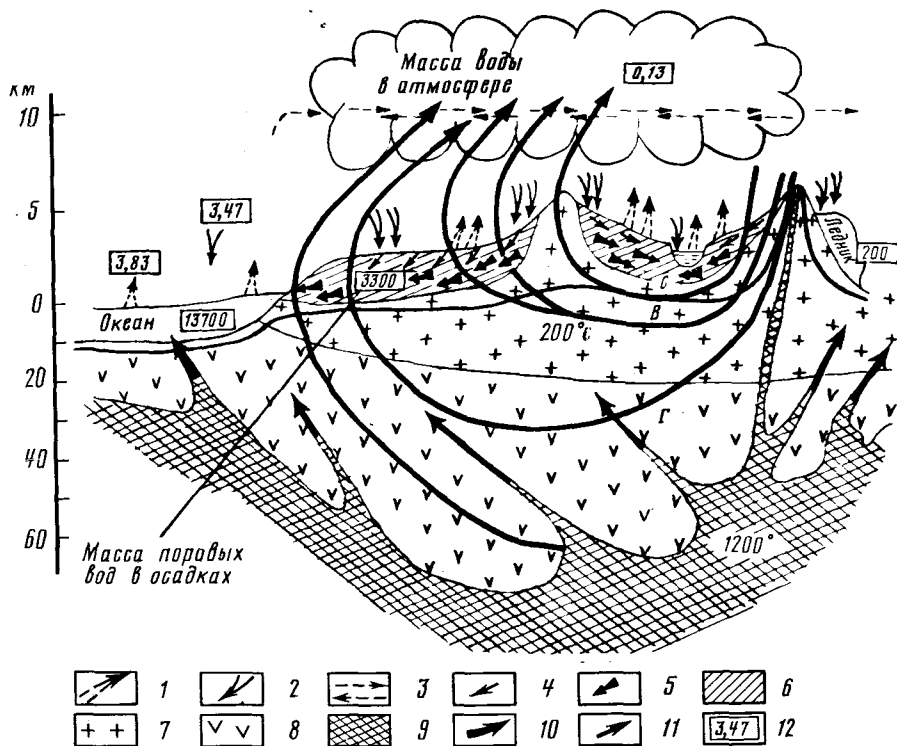


Рис. 9. Круговорот воды (по А.И. Перельману [1987])

1 — испарение воды; 2 — выпадение осадков; 3 — перенос водяного пара на расстояние; 4 — инфильтрация вод ландшафта; 5 — поверхностный и грунтовый сток (выше местных базисов дренирования); 6 — осадочные породы (грунтовые и артезианские воды); 7 — «гранитный», 8 — «базальтовый»; 9 — верхняя мантия и очаги магмы; 10 — циклы водных круговоротов: С — сезонных и других кратковременных, В и Г — вскоковых и геологических; 11 — первичные и другие воды мантии и земной коры; 12 — масса воды ( $n \cdot 10^{20}$  г)

В.И. Вульфсон [1966] в основу разделения круговоротов положил главные формы движения материи в природе: 1) механический круговорот воды сводится к горизонтальным, вертикальным и близким к ним перемещениям воды в жидком, твердом и газообразном состояниях. Сюда входят океанические течения, движение рек, плавучих льдов, горных ледников, облаков, пара в атмосфере, наземного и подземного стоков вод. Этот круговорот переносит громадные количества веществ, как растворенных в воде, так и находящихся в ней в форме взвесей; 2) физический круговорот воды связан с переходом воды из одного агрегатного состояния в другое, а также с изотопным разделением воды; 3) физико-химический круговорот связан с захватом (гидратацией) и выделением (дегидратацией) воды при формировании или разрушении кристаллической решетки минералов, а также при образовании кристаллогидратов или коллоидных мицелл. Сюда же относится и процесс растворения минеральных веществ (в год около  $3 \cdot 10^9$  т); 4) химический круговорот представляет собой процесс разложения и синтез молекул воды, например:  $H_2O = H + OH$ ;  $OH = H + O$ . В частности, при фотосинтезе по схеме  $CO_2 + 2H_2O = HCO + H_2O + O_2$ .

В результате фотосинтеза в зеленых растениях в атмосферу ежегодно поступает  $465 \text{ км}^3$  кислорода. Весь атмосферный кислород обновляется за 3,2 тыс. лет.

А.И. Перельман [1987] удачно воспроизвел генетическую схему круговорота воды (рис. 9). Он показал, что поступательное развитие в природе совершается через



систему круговоротов, которые не повторяют предыдущие, ибо они не замкнуты; не все вещество включается в новые циклы круговорота.

Всякая подземная вода является раствором газов и минеральных веществ, а для зоны гипергенеза (не глубже 3—5 км) — и местом обитания организмов. Воды по химическому составу веществ, находящихся в растворе, удобнее всего делить по преобладающему аниону на три группы: 1) гидрокарбонатную, 2) сульфатную, 3) хлоридную (самая распространенная). Каждая из них, в свою очередь, делится по преобладающему катиону на четыре подгруппы: натриевую, кальциевую, магниевую и калиевую. По преобладающему в растворе газу воды подразделяются на кислородные, азотные, углекислые, сероводородные, метановые и водородные.

В зависимости от температуры и давления в воде растворяются и могут содержаться все элементы, встречающиеся в природе, даже металлы и такие очень труднорастворимые соединения кремния, как стекло, кварц и т.п.

В эндогенных условиях верхней части литосферы термохимические процессы протекают в глубокопогруженных тектонических депрессиях, сложенных осадочными и вулканогенно-осадочными породами, где водонапорные системы часто перекрыты толщами слабопроницаемых глин, аргиллитов, гипсов и ангидритов, что обуславливает естественную герметизацию. При взаимодействии газодонных растворов и вмещающих их пород в условиях высоких температур и больших давлений наблюдаются следующие явления [Щербаков, 1980б]: 1) преобразование вещественного состава пород с выделением новых порций газа ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) и переходом в водные растворы щелочных (Li, Rb, Cs) и щелочноземельных (Sr, Ba и др.) микроэлементов. Вероятным источником микроэлементов могут служить полевошпатовые минералы, претерпевшие растворение в местах максимальных давлений (вершины кристаллов, острия обломков и др.) и частично перекристаллизованные в среде рассолов; 2) снижение относительного содержания азота и тяжелых углеводородов за счет возрастания концентраций углекислоты и метана, а также обогащение глубинных водных растворов сероводородом и водородом; 3) восстановление высоких окислов до низких степеней окисления при удалении кислорода и разрушение сульфатных ионов до соединений серы более низкой валентности; 4) укрепление связей щелочных металлов и главных анионов — лигандов<sup>1</sup> в комплексных соединениях, что существенно увеличивает агрессивность высокотемпературных газодонных растворов; 5) закономерная эволюция ионно-солевого состава водных растворов до наиболее устойчивой формы — галоидных групп растворов.

Большое значение имеют процессы окисления глубинных образований верхней части литосферы при помощи инфильтрационных вод, содержащих часто значительные количества растворенного кислорода или комплексные кислородные анионы, в частности способные в восстановительных условиях отдавать кислород. В условиях дренированности и промытости геологических структур нижняя граница распространения кислородных водных растворов иногда находится на значительных глубинах (1—3 км и более).

При процессах литогенеза в глубоких зонах земной коры генерация свободного кислорода возможна также за счет радиолиза подземных вод *in situ*. Имеется много данных [Гуцало, 1971; Вовк, 1974; и др.] по содержанию в подземных водах свободного кислорода, причем нередко он встречается в таких количествах (до нескольких десятков и сотен кубических сантиметров на метр) и на таких глубинах (3—5 км и более), что объяснить его присутствие там проникновением атмосферного кислорода невозможно.

Кислород при радиолизе воды выделяется в виде высокореакционных соединений ( $\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ), которые выполняют окислительные функции и лишь реагируя между собой дают небольшой выход свободного кислорода. Общее количест-

<sup>1</sup> Лиганды — молекулы или ионы, непосредственно связанные с центральным атомом в комплексных соединениях.

во кислорода, образовавшегося за счет разложения воды в земной коре, по данным И.Ф. Вовка, почти в 20 раз превышает его современное содержание в атмосфере ( $1 \cdot 10^{15}$  т), что свидетельствует о большой роли этого источника кислорода в окислительных процессах, протекающих в земной коре.

Энергетическую роль свободного кислорода в процессах литогенеза оценить не легко. Однако очевидно огромное влияние этого фактора на интенсивность химических реакций, протекающих с изменением валентности реагирующих элементов, и на разрядку потенциальной (скрытой) химической энергии осадочных пород. Не следует связывать эту разрядку с одним из элементов, например с углеродом, так как при недостатке кислорода, как это часто имеет место в глубоких зонах земной коры, отложения углерода в виде угля и графита не могут проявить своей энергии.

**Энергетика атмосферы.** Внешняя оболочка земного шара, называемая надземной атмосферой, характеризуется газообразным состоянием почти всей массы атомов и свободным состоянием основных элементов — азота и кислорода. Вес атмосферы составляет  $5 \cdot 10^{15}$  т, т.е. 0,05% от веса земной коры. Благодаря газообразному состоянию атомы атмосферы находятся в постоянном обмене с атомами литосферы и гидросферы, чем обуславливаются в последних некоторые геохимические процессы.

На основании полярных сияний верхнюю границу атмосферы проводят на высоте около 1000 км. Выше газовая оболочка разрежается и переходит в межпланетное, условно безвоздушное пространство. По термодинамическим условиям атмосфера расчленяется на три слоя (снизу вверх): тропо-, страто- и ионосфера. Около 80% всей массы атмосферы приходится на долю тропосферы (наиболее важной для геохимических процессов), 20 — стратосферы и 0,05% — ионосферы.

Нижней границей тропосферы является верхняя поверхность гидро- и литосферы, а верхняя ее граница разная в разных широтах, так как зависит от высоты, до которой поднимаются восходящие потоки воздуха: на экваторе она достигает 16—18 км, в умеренных широтах 10—12 км, а над полярными областями 8—10 км. От вышележащего слоя стратосферы тропосфера отделяется переходным слоем — тропопаузой. Очень важно, что водяные пары, поступающие в атмосферу с поверхности Земли, встречаются лишь в тропосфере: выше водяной пар или отсутствует, или находится в ничтожных количествах, поступая при сильных вулканических извержениях или путем диффузии из тропосферы. Не проникают выше тропосферы также пыль и микроорганизмы наземного происхождения.

Химический состав тропосферы (без учета присутствующих в ней паров воды) следующий (в мас.% и об.% соответственно):  $N_2$  — 75,31; 78,08;  $O_2$  — 23,01; 20,94; Ar — 1,286; 0,934;  $CO_2$  — 0,04; 0,03; Ne —  $1,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,8 \cdot 10^{-3}$ ; He —  $7 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,2 \cdot 10^{-4}$ ; Kr  $3 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-4}$ ; Xe —  $4 \cdot 10^{-5}$ ;  $8,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $H_2$  — около  $5 \cdot 10^{-5}$ .

Таким образом, главными элементами тропосферы являются N, O и Ar, составляющие около 99,8% ее массы. В ряде участков тропосферы установлены газы и пары, попадающие туда в результате различных геохимических и биогеохимических процессов: газообразные выделения вулканов, фумарол, мофет, сульфатов и продуктов разложения органического вещества, содержащие:  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ , HCl, HF,  $V(OH)_3$ ,  $NH_4$ ,  $O_2$  и др. В таких районах идут "кислые дожди" с pH  $2,0 \div 2,5$  и минерализацией до 250 мг/л.

В стратосфере, верхняя граница которой находится на высоте 40—80 км, количество N и O уменьшается, а H, He и других инертных газов увеличивается. Между тропо- и стратосферой на высоте 25—40 км находится "озоновый экран", т.е. слой, в котором молекулы кислорода ( $O_2$ ) под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца преобразованы в молекулы озона ( $O_2 + O \rightarrow O_3$ ). Общая масса озона невелика и при нормальном давлении (1 атм) составила бы слой мощностью 1,7—4 км. Озоновый экран поглощает коротковолновую радиацию Солнца, губительную для жизни на Земле.

Стратосфера постепенно переходит в ионосферу, характеризующуюся ионным состоянием атомов. Здесь протекают различные ядерные реакции, в том числе происходит образование трития и радиоактивного углерода. Самые высокие слои атмосферы состоят из He и H, которые диссипируют (улетучиваются в космическое пространство). Начиная с 600 км и выше атмосфера имеет исключительно малую плотность.

Кратко остановимся на оценке водной энергии в атмосферном круговороте. Мощность космического и солнечного излучений на поверхности земной атмосферы составляет  $1,36 \cdot 10^{24}$  кал/год. При этом лучистая энергия поглощается атмосферой (72%), расходуется на нагрев водной поверхности и суши, а также в процессе углеродного питания зеленых растений (в ходе фотосинтеза). В целом лишь 28% потока солнечной энергии достигает поверхности почвы. Известно, что в атмосфере таятся громадная энергия пара, находящегося под активным воздействием солнечной радиации. Однако только 26% ( $3 \cdot 10^{23}$  кал/год) инсоляционного потока идет на испарение водных масс, переводя их в пар и тем самым поглощая тепловую энергию Солнца. Со всей поверхности нашей планеты ежегодно испаряется, по данным М.И. Львовича [1966],  $5,2 \cdot 10^5$  км<sup>3</sup> воды. Из этого объема на площадь Мирового океана приходится  $4,48 \cdot 10^5$  км<sup>3</sup>, а на площадь континентов —  $0,72 \cdot 10^5$  км<sup>3</sup> (т.е. в 6 раз меньше).

Пар поднимается высоко в атмосферу, переходя в жидкую фазу, конденсируется вокруг мельчайших частиц пыли и соли, плавающих в воздухе. При этом каждый грамм сконденсировавшейся воды отдает воздуху около 539 кал тепла. Движение атмосферы выполняет крупную энергетическую работу, осуществляя тепло- и массоперенос из одних широт в другие, в частности с помощью циклонов, причем большое значение имеют конвекционные токи воздуха, вызванные нагреванием Солнцем поверхности гидросферы и литосферы.

Оценка водной энергии в атмосферном круговороте показывает, что взвешенные в облаках капли воды имеют запас энергии, равный  $2,8 \cdot 10^{21}$  кал, а энергия испарения воды с поверхности Земли составляет  $3,04 \cdot 10^{23}$  кал.

Подавляющая масса атмосферных осадков в форме дождя, снега или града выпадает из облаков, находящихся не выше 5 км. Выпавшие на Землю осадки частью испаряются с поверхности гидросферы и суши материков, частью стекают в реки, моря и океаны, а частью просачиваются в твердую литосферу, формируя в ней новые водоносные горизонты или изменяя режим ранее существовавших подземных водоносных артезианских бассейнов. С круговоротом природных вод связано движение огромных масс твердого вещества, которое в дисперсном виде переносится водными потоками и реками в пониженные области поверхности земного шара, занятые озерами, морями и океанами.

Таким образом, энергия Солнца, получаемая земной атмосферой, является ведущим фактором, вызывающим движение воздушных масс и определяющим в основном круговорот воды на поверхности Земли.

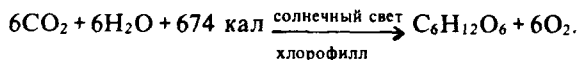
**Энергетика биосферы.** Биосфера — наружная прерывистая оболочка Земли, населенная организмами, составляющими в совокупности живое вещество планеты. Масса живого вещества в биосфере приближается к  $n(10^{14} \div 10^{16})$  т. Биосфера располагается в нижних частях атмосферы (тропосферы), во всей гидросфере, в почвах и самых верхних частях литосферы. Ее параметры: высота 23 км, глубина 10 км в Мировом океане, 3—5 км — на суше в верхней части литосферы, примерно до слоев с температурой 100°С, ограничивающих деятельность бактерий.

Биосфера может рассматриваться как своеобразный "трансформатор" космической, и в первую очередь солнечной, энергии, который переводит ее в действительную земную энергию: химическую, тепловую, механическую и т.п. Солнце посылает на земную поверхность три типа излучений: короткие ультрафиолетовые (химические), длинные инфракрасные (тепловые) и промежуточные лучи светового спектра. Трансформируясь биосферой, они создают энергию, играющую большую

роль как в геологических процессах, так и в процессах геохимической миграции и аккумуляции элементов и их соединений в осадочной оболочке Земли.

Все геохимические процессы, в которых участвует живое вещество, носят название биогеохимических процессов. Они могут быть прямые и косвенные [Гаврусевич, 1968].

Прямые биогеохимические процессы являются синтезирующими процессами образования живого вещества из окружающей среды (главным образом воздушной и водной) под действием солнечной энергии. Например, в результате фотосинтеза растений, с одной стороны, образуется растительная ткань, которая после гибели растений при дальнейшей биогенной их метаморфизации переходит в торф, каменный уголь и другие каустобиолиты, а с другой — выделяется свободный кислород, поступающий в атмосферу. Фотосинтез можно изобразить следующим уравнением:



Фотосинтез является окислительно-восстановительной реакцией, происходящей в зеленых растениях при участии хлорофилла за счет энергии солнечных лучей. Взаимодействие  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к синтезу в земных растениях углеводов ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) и выделению в окружающую среду свободного кислорода — продукта разложения воды. В дальнейшем углеводороды в результате различных превращений создают все органические вещества растений: белки, жиры, алкалоиды, витамины и т.д. Другие элементы растения получают из почвы или воды (N, P, K, Ca и др.).

Общеизвестно образование из скелетов организмов и продуктов их жизнедеятельности огромных залежей карбонатов кальция и магния, диатомитов, железных и марганцевых руд, фосфоритов, биогенной серы и т.п. Все это происходит в случае непосредственного участия живого вещества в геохимических процессах. В сумме действия большого количества организмов в земной коре в течение длительного времени дают огромный геологический эффект.

Косвенные биогеохимические процессы заключаются главным образом в разрушении живого вещества и переводе его из органических соединений в минеральные. Основную роль в разложении остатков растений и животных играют различные микроорганизмы, распространенные повсеместно в земной коре. Они используют химическую энергию органических соединений для своих биохимических процессов и превращают сложное органическое вещество, богатое энергией (белки, жиры, углеводы и т.п.), в более простые и бедные энергией соединения вплоть до конечных продуктов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.

При анализе энергетики осадочной оболочки Земли особенно важно изучать процессы, сопровождающиеся выделением свободной энергии, так как за счет нее совершаются химические преобразования вещественного состава первичных осадков и пород. Как показал В.И. Вернадский, главными источниками свободной химической энергии в биосфере служат микробиологические процессы разложения органических веществ.

В соответствии со вторым законом термодинамики геохимические процессы направлены в сторону равновесия, которое, однако, в биосфере не достигается, так как в результате разложения органических веществ и других процессов система постоянно обогащается свободной энергией. Особенно неравновесны почвы и илы мелководных водоемов (рек, озер, шельфа), менее гетерогенны глубокие водоносные горизонты, но поскольку там есть жизнь, и эти системы принципиально неравновесны.

Энергетика космоса. Изучение строения космических тел, их физических условий и химического состава является трудной задачей. С помощью мощных телескопов рассматривают и фотографируют небесные тела, измеряют количества приходя-

щего от них света, подвергают этот свет спектральному анализу и устанавливают качественный химический состав, а по интенсивности спектральных линий — количественные соотношения элементов в этих телах. Вещество в космосе распределено неравномерно. Большая часть вещества сосредоточена в крупных системах небесных тел, находящихся друг от друга на очень больших расстояниях, исчисляемых многими тысячами и миллионами парсеков<sup>2</sup>.

Наиболее крупными системами небесных тел являются галактики. В нашей Галактике имеется не менее 100 млрд звезд, одна из которых — Солнце, образующее вместе с окружающими его планетами, спутниками, кометами и метеоритами Солнечную систему. Основная масса ее сосредоточена в самом Солнце, на долю же планет и других тел приходится менее одной сотой его массы. Присутствие комет и астероидов в Солнечной системе говорит о проявлениях "космического вулканизма", т.е. о взрывных явлениях громадной силы, приводящих к выбросу значительных по размеру масс с поверхности планетных тел в межпланетное пространство.

Солнце является представителем светящихся небесных тел — звезд. В отличие от планет, холодных и несамосветящихся тел звезды светят собственным светом, излучая энергию, которая вырабатывается в их недрах. Солнце — это гигантский раскаленный газовый (плазменный) шар, окруженный газовой же атмосферой. Радиус Солнца 696 тыс. км (в 109 раз больше радиуса Земли), масса  $2 \cdot 10^{33}$  г. Температура поверхности Солнца равна  $6000^\circ\text{C}$ , а в недрах — свыше 20 млн  $^\circ\text{C}$  при огромном давлении (триллионы атмосфер).

Наиболее изучен химический состав атмосферы Солнца, звезд и газовых туманностей. В солнечной атмосфере преобладают Н и He, в меньшей мере O, Na, S, Mg, Si, C, Ca, Cr, Fe, Ni, Sr, В и др. Остальные элементы играют подчиненную роль. По Мензелу, в атмосфере Солнца присутствуют водород и гелий в количествах 81,76 и 18,17% соответственно, а по С.К. Всесвятскому, — 55 и 44% (1% — все остальные).

Е. Гольберг и Л. Аллер [1948] приводят данные о содержании элементов в солнечной атмосфере по объему и массе (табл. 8).

Распределение химических элементов по фазам в космических процессах исключительно разнообразно. На агрегатное и фазовое состояние вещества в космосе на разных стадиях его превращения оказывают разностороннее влияние огромный диапазон температур (от звездных до абсолютного нуля) и давлений (от миллиона атмосфер в условиях звезд и планет до космического вакуума), магнитные, гравитационные и другие физические поля. Все эти факторы влияют на состав вещества внешней коры планет, из газовых оболочек, метеоритного вещества, космической пыли. При этом процессы фракционирования вещества в космосе касаются не только атомного, но и изотопного состава.

Эти и другие процессы в космосе сопровождаются облучением вещества (за счет галактического и солнечного излучений высоких энергий) на многочисленных стадиях его преобразования, что ведет, в частности, к превращению одних изотопов в другие.

Совокупность физических и геохимических данных говорит о сходстве пород Луны и каменных метеоритов с породами Земли. Высказываются предположения о том, что между космическими телами происходит обмен веществом. Например, по минимальной оценке на Землю ежегодно выпадает не меньше  $1 \cdot 10^4$  т космической пыли, состав которой известен. Среди каменных метеоритов, падающих на Землю, встречаются так называемые базальтические ахондриты, по составу близкие к земным базальтам ( $\text{Si}/\text{Mg} \approx 6,5$ ).

Сопоставляя логарифмические кривые распространенности элементов на Солн-

<sup>2</sup> Принятая в астрономии единица расстояния, равная  $3,09 \cdot 10^{13}$  км.

Таблица 8

Объемные и массовые количества элементов в солнечной атмосфере

Элемент	$n \cdot 10^{-4}$ , об. %	Масса, мг/см <sup>3</sup> , $n \cdot 10^{-3}$	Элемент	$n \cdot 10^{-6}$ об. %	Масса, мг/см <sup>3</sup> , $n \cdot 10^{-3}$
H	81,76*	1200	K	10	3
He	18,17*	1000	Ca	300	200
C	30	0,5	Ti	3	3
N	100	2,0	V	1	1
O	300	10,0	Cr	6	5
Na	3	0,1	Mn	10	10
Mg	200	10,0	Fe	800	600
Al	2	0,1	Co	4	4
Si	60	3,0	Ni	20	200
S	30	1,0	Cu	2	2
			Zn	30	30

\*Величины даны в процентах

це и в каменных метеоритах, А.П. Виноградов (1963 г.) отмечает их однородность. Отсюда делается заключение, что материал планет Солнечной системы был выброшен Солнцем, а не захвачен из других областей Галактики. Различие в составе планет Солнечной системы связано с вторичными процессами — дифференциацией вещества и прежде всего с изменением отношения силикатной и железной фаз.

Раскаленные космические тела непрерывно испускают огромное количество энергии в виде космических лучей, представляющих собой поток элементарных частиц и атомных ядер. Космические лучи принято разделять на первичные (преобладают на высоте 25—30 км над уровнем моря и выше) и вторичные (на малых высотах). Первичные космические лучи состоят в основном из протонов (91,5%) и  $\alpha$ -частиц (7,8%). Ядра атомов остальных элементов составляют около 1%.

Ряд исследователей предполагают, что ядра комет могут содержать свободные радикалы типа  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{CN}$  и др. Если такие радикалы действительно существуют в свободном состоянии, взаимодействие их с кислородом воздуха должно происходить еще энергичнее и сопровождаться значительно большим выделением энергии, чем при окислении соответствующих веществ. Например, по данным М.Н. Цынбала и В.Э. Шнитке (1986 г.), при окислении 1 т метана выделяется энергии  $5,03 \cdot 10^{10}$  Дж, ацетилена —  $4,91 \cdot 10^{10}$  Дж, а радикала метана ( $\text{CH}$ ) —  $8,55 \cdot 10^{10}$  Дж; при окислении 1 т циана —  $2,08 \cdot 10^{10}$  Дж, а радикала  $\text{CN}$  —  $2,10 \cdot 10^{10}$  Дж, при окислении 1 т аммиака —  $1,87 \cdot 10^{10}$  Дж, а радикала  $\text{NH}_3^+$  —  $7,67 \cdot 10^{10}$  Дж.

Выделение тепла возможно также в результате интенсивного движения протонов, которые присоединяя в верхней атмосфере электроны могут превращаться в атомы водорода и кислорода и образовывать молекулы воды. Сперва образуются гидроксил и перегидроксил, которые, реагируя друг с другом или водородом, дают молекулу воды, выделяя при этом тепло. Например,  $\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  (16 ккал/моль) или  $\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (70,8 ккал/моль). Таким образом, почти вся космическая энергия, получаемая Землей, сводится к энергии солнечных лучей, которая вызывает в атмосфере и на земной поверхности разнообразные тепловые, световые и химические явления. За счет этой энергии в геологические периоды времени осуществляются грандиозные по масштабам, всесторонние по направленности, интенсивности и форме процессы массопереноса, эволюции и аккумуляции минерального и органического вещества осадочной оболочки Земли.

## ЭНЕРГЕТИКА ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В нашей стране и за рубежом за последние 15—20 лет накоплен огромный фактический материал по экзогенным процессам, включающим в себя механическую дезинтеграцию горных пород и химическое преобразование их вещества, в основном разложение и превращение более сложных соединений в относительно простые, менее окисленных в более окисленные и часто в более растворимые. Однако проблеме комплексного изучения энергетики экзогенных процессов до последнего времени не уделялось должного внимания. Сейчас можно считать общепризнанной необходимостью накопление знаний по этой проблеме для выявления источников энергии и установления закономерностей дальнейшей трансформации ее в процессах преобразования вещественного состава горных пород и минералов, мобилизации исходных продуктов выветривания, их переноса и осаждения в водной среде [Тимофеев, Щербаков, 1972, 1979].

Явления, которые относятся к области количественной оценки общего энергетического потенциала, контролирующего формирование и последующую геохимическую эволюцию минерального и органического состава осадочной оболочки Земли, недостаточно изучены. Известно, что экзогенные процессы отличаются от эндогенных источником энергии и ее величиной. Поток лучистой энергии Солнца более чем на три порядка превышает кондуктивные теплотери Земли. Другое коренное отличие состоит в том, что в экзогенных процессах принимает активное участие живое органическое вещество, роль которого в геохимической миграции химических элементов и их соединений (особенно в энергетике миграции) трудно переоценить.

Экзогенные процессы развиваются спонтанно и необратимо. Иногда некоторые из них совмещены во времени, но каждая группа взаимосвязанных процессов составляет определенный цикл. Таковы, например, круговороты воды и природных газов, связанных между собой. В процессе реализации цикла совершается определенная работа, т.е. часть энергии переводится в неработоспособное состояние, следовательно, энергетически система в начале цикла не эквивалентна таковой в конце. С другой стороны, системы в начале и в конце цикла качественно различны, что указывает на необратимость идущих процессов.

Осадочный процесс включает в себя закономерно сменяющие друг друга в пространстве и времени этапы осадочного породообразования — гипергенез, седиментогенез и литогенез. С позиций физикохимии такая смена должна означать переход системы из одного состояния в другое. Для познания процессов формирования и преобразования осадочной оболочки Земли с точки зрения источника энергии в вертикальном разрезе земной коры в данной работе выделены следующие три основные группы геохимических зон: 1) гипергенеза и седиментогенеза с преобладающим влиянием лучистой энергии Солнца; 2) диагенеза и катагенеза (переходная); 3) метагенеза и регионального метаморфизма с преимущественным влиянием внутренней энергии Земли.

Относительно доли лучистой энергии Солнца, участвующей в геологических

процессах, у ученых различные взгляды, так как определить ее в полной мере не удастся, а ошибка в 0,1% (точность актинометрических наблюдений) дает величину, сопоставимую с кондуктивными теплопотерями Земли. Тем не менее интересна гипотеза Н.В. Белова [1952] и В.И. Лебедева [1953] об аккумуляции солнечной энергии алюминием при его переходе из четверной координации (в минералах изверженных и метаморфических пород) в шестерную (в минералах осадочных пород).

Есть еще более мощные механизмы аккумуляции, а именно процессы дезинтеграции вещества и фотосинтез, идущие при непосредственном участии солнечной энергии. Дисперсность глинистого вещества (диаметр частиц  $< 0,001$  мм) свидетельствует об интенсивной дезинтеграции — процессе, первичном по отношению к предшествующей гидратации плагиоклазов, — в результате которой возникают глинистые минералы.

Энергетический анализ экзогенных процессов в таком объеме проведен впервые, что позволяет определить их место в энергетике земной коры. В частности, предпринята попытка подойти к решению вопроса о соотношениях разных механизмов трансформации солнечной энергии и уточнить потенциальную энергию поступающего в бассейн седиментации ионного стока и в конечном счете энергию солнечных лучей.

## ГЛАВА ПЯТАЯ

### ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

К зоне гипергенеза относится верхняя часть литосферы, находящаяся под активным воздействием атмосферных, гидрогенных и биогенных факторов, где удельный энергомассообмен<sup>1</sup> имеет максимальную величину в масштабе осадочной оболочки Земли (за исключением областей активного вулканизма). В этой зоне происходит миграция химических элементов и их соединений в газоводных средах при относительно низких температурах и давлениях и идут процессы мобилизации исходного вещества для следующих стадий седиментогенеза за счет разрушения минералов и горных пород в условиях воздействия солнечной энергии, воды, газов, растительного и животного мира. И хотя коэффициент полезного действия этих процессов в суточных, внутрисезонных и годовых энергообменных циклах мал, все же за геологические отрезки времени они совершают гигантскую работу, не только преобразующую состав и строение коренных пород земной поверхности, но также изменяющую внутреннюю энергию многих участков континентальных и океанических блоков.

Являясь частью геологической науки, энергетика гипергенных процессов широко применяет геологические и физико-химические методы изучения вещественного состава первичных осадков, горных пород и газоводных растворов (в частности, те, которые разработаны и применяются в литологии, минералогии и гидрогеохимии), приспособлявая их к решению своих задач.

### ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Размеры зоны гипергенеза определяются границами, в пределах которых осуществляются наиболее важные геохимические процессы. Верхняя граница обусловлена высотой выбросов вулканических газов и пыли (около 30 км), а нижняя — глубиной проникновения кислорода и форм жизни. Мощность зоны гипергенеза на

<sup>1</sup> Под удельным энергомассообменом понимается расход энергии и массы в единицу времени на единицу объема пород.



суше точно определить затруднительно. Кислород как потенциальный источник энергии может проявлять свои свойства на значительном интервале глубин. Подзона окислительных процессов захватывает в среднем глубины до 200—300 м, а в Закарпатском, Иртышском и Приташкентском артезианских бассейнах — до 1000 м и более (рис. 10). Следовательно, активное окислительное выветривание горных пород захватывает, как правило, ту верхнюю часть подземной гидросферы и вмещающей ее литосферы, в которой есть свободный кислород благодаря интенсивному или значительному газоводному обмену атмосферных осадков с водами земной поверхности.

Ниже располагается подзона восстановления, связанная с процессами биохимического продуцирования общего сероводорода —  $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})$ . В Поволжье и Прикамье эта подзона распространена на глубинах от 100 м на севере и юге до 1000—3000 м на востоке [Щербаков, 1980а].

Часто в раскрывающихся геологических структурах определенно направленный термогеохимический процесс, связанный с жизнедеятельностью бактерий и иными факторами, приводит к ионно-солевому обеднению вод и полному или частичному разрушению нефтяных, газовых, рудных и других залежей. Известны случаи, когда в полураскрытых слоях с глубоким залеганием водовмещающих пород происходит медленная боковая миграция более молодых вод, которая в масштабе геологического времени неизбежно приводит к существенному изменению газового режима подземных водных растворов, уничтожению сульфатов и углеводородов с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др.

Термодинамический режим зоны гипергенеза определяет переход многих химических элементов и их соединений из твердой фазы в жидкую и газообразную. Этот режим создают температура и давление, влияние которых на физико-химические свойства горных пород, воды и пара в известной степени противоположны.

**Температура.** Амплитуда перепадов температуры в различных точках поверхности Земли составляет  $160^\circ\text{C}$  (от  $-75$  до  $+85^\circ\text{C}$ ), однако для расчетов особенно важное значение имеют суточные колебания, наиболее контрастные в горных областях ( $20^\circ\text{C}$ ). Изменение температуры не только влияет на скорость химических реакций, но и управляет круговоротом воды и летучих компонентов, а также регулирует биохимические процессы.

Главные источники тепла, создающие в зоне гипергенеза локальные геотермические поля, — это химические реакции. Они осуществляются вследствие активных экзотермических процессов, идущих с выделением тепла. Особенно ярко проявляются эти процессы при наличии в верхней части литосферы реагирующих органических веществ (битумов, каменного угля), сульфидных минералов, сульфатных и карбонатных солей.

Присутствие рассеянных сульфидных минералов в углях, особенно типа фюзен, имеет существенное значение для окисления и последующего самовозгорания. Встречающиеся в углях включения пирита активно соединяются с кислородом, выделяя тепло, которое передается угольной массе, что влияет на скорость поглощения кислорода углями, усиливая тем самым выделение теплоты окисления. Признаком самовозгорания углей наряду с повышенной критической температурой ( $90$ — $100^\circ\text{C}$ ) можно считать появление запаха ароматических углеводородов — продуктов сухой перегонки дерева или каменного угля.

На общий баланс тепла и формирование местных тепловых полей при химических реакциях заметно влияют переходы веществ из одного агрегатного состояния в другое, поскольку такие переходы связаны с поглощением или выделением тепловой энергии. Например, растворение газов в воде всегда сопровождается выделением тепла. Газовые залежи и нефтяные пласты, содержащие газ, при соответствующих условиях в результате дроссельного процесса становятся аномалиями относительно сопредельных полей пониженных температур.

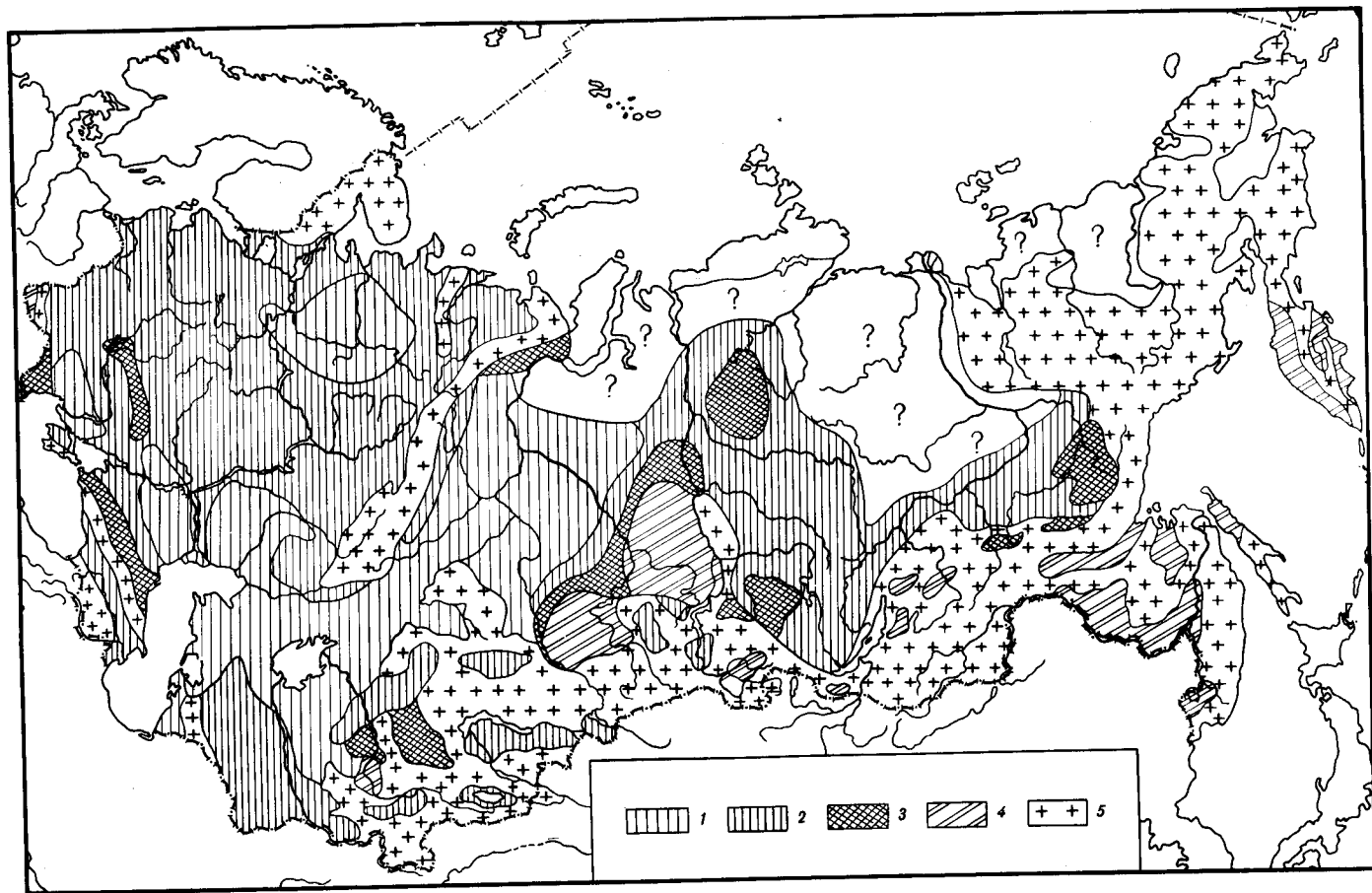


Рис. 10. Схема распространения кислородных водных растворов зоны гипергенеза (по А.В. Шербакову [1968])  
 1—5 — глубины, м: 1 — до 100, 2 — 300, 4 — до 1000 и глубже, 5 — от 300 до нескольких тысяч метров (на территории горноскладчатых структур)

Температура определяет фазовые переходы воды, течение биохимических процессов, скорости химических реакций и пр. Для биохимических процессов характерным барьером является температура в 50°С, когда начинается свертывание белков (хотя жизнедеятельность некоторых видов бактерий возможна и при больших температурах). Температура — один из наиболее важных факторов, влияющих на обогащение подземных газодонных растворов рассеянными элементами, в том числе В, I, As, U и др. [Щербаков, 1968; и др.]. Поэтому горячие рассолы в большинстве случаев более насыщены ценными химическими элементами, чем менее горячие.

**Давление.** С глубиной в литосфере происходит увеличение давления горных пород пропорционально мощности толщ и их весу. Обычно считают, что средняя плотность пород верхней части литосферы 2,79 г/см<sup>3</sup>, поэтому на 1 км давление возрастает на 270 атм. Если принять среднюю плотность воды равной единице, то на глубине 1 км гидростатическое давление будет достигать 100 атм.

Влияние давления на растворяющуюся способность воды для тех или иных химических соединений, сказывается по-разному. У некоторых веществ, например ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, с увеличением давления растворимость изменяется мало, тогда как у других резко падает (CaI<sub>2</sub>) или, наоборот, возрастает (Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O).

Большое значение имеет давление для карбонатов кальция и двухвалентных металлов, растворимость которых при переходе в гидрокарбонаты резко повышается. С увеличением давления на 100 атм растворимость солей возрастает следующим образом (в %): CaCO<sub>3</sub> — на 7,5; CaSO<sub>4</sub> — на 7,7; CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O — на 5,7; CaF<sub>2</sub> — на 3,3.

Эволюция солевого состава подземных газодонных растворов определяется их движением из глубины к земной поверхности, следовательно, из зон высоких значений парциального давления углекислоты к зонам низких его значений. При резком падении давления соли выпадают в осадок, что приводит к уменьшению минерализации вод и изменению их ионно-солевого состава. Обычно такие изменения создаются вблизи поверхности, когда самоизливающиеся воды теряют углекислоту в атмосферу, бикарбонаты кальция или магния переходят в нормальные карбонаты и выпадают в осадок (травертины и др.), часто обогащенные металлами. В условиях глубин потеря углекислоты из водных растворов может происходить вследствие поступления ее в трещины боковых пород. Сильно пониженное давление вызывает быстрое выделение летучих компонентов (СО<sub>2</sub>, F, В, I и др.) и способствует переходу перегретых водных растворов в парообразное состояние.

**Кислотно-щелочное равновесие водных растворов.** Определяющее влияние на мобилизацию, перенос и аккумуляцию большинства химических элементов, в том числе рудных, оказывает кислотно-щелочное равновесие природных водных растворов, характеризуемое величиной рН. Эта величина в природных водах зависит главным образом от наличия свободной углекислоты и соотношения ее с карбонатами и бикарбонатами. При растворении в воде карбонатов и бикарбонатов среда становится щелочной, т.е. величина рН увеличивается, а при растворении свободной углекислоты рН уменьшается. В обоих случаях создаются условия, благоприятные для перехода в раствор ряда элементов, находящихся в горных породах.

Большое влияние на величину рН подземных водных растворов оказывают растворенные органические (гумусовые) кислоты, образующиеся при процессах почвообразования, а также свободная серная кислота, генерируемая при окислении сульфидов или Н<sub>2</sub>S. Разубоживание рудных концентраций большинства металлов происходит главным образом при действии кислых сульфатных растворов.

Величина рН природных водных растворов изменяется в широких пределах: от нейтральной (при рН 6,5—7,5) до сильноокислой (рН 1—3) и сильнощелочной (рН 8,5—14) реакций. Эти реакции определяют интенсивность взаимодействия газодонных растворов с вмещающими породами, устойчивость в растворе мно-

Таблица 9

Соотношение между некоторыми слабыми кислотами в природных водах при различных значениях рН, моль %

Кислота	Значение рН								
	4	5	6	7	8	9	10	11	
Угольная									
$\text{H}_2\text{CO}_3 +$	—	95,62	74,08	22,22	2,76	0,27	0,02	—	
$\text{CO}_2_{\text{своб}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\text{HCO}_3^-$	—	3,38	25,92	77,74	96,72	94,62	64,94	15,46	
$\text{CO}_3^{2-}$	—	—	—	0,04	0,52	5,10	35,04	84,54	
Фосфорная									
$\text{H}_3\text{PO}_4$	—	0,10	—	—	—	—	—	—	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	—	97,99	0,01	33,90	4,88	0,51	0,05	—	
$\text{HPO}_4^{2-}$	—	1,91	83,67	66,10	95,12	99,45	99,54	96,53	
$\text{PO}_4^{3-}$	—	—	16,32	—	—	0,04	0,36	3,47	
Кремниевая									
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	—	100,00	100,00	99,98	99,79	97,90	82,23	30,68	
$\text{HSiO}_3^-$	—	—	—	0,02	0,21	2,10	17,68	65,95	
$\text{SiO}_3^{2-}$	—	—	—	—	—	—	0,09	3,35	
Сульфидная									
$\text{H}_2\text{S}$	99,91	99,10	91,96	52,35	9,81	1,09	0,11	—	
$\text{HS}^-$	0,09	0,90	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89	—	
$\text{S}^{2-}$	—	—	—	—	—	—	0,002	—	

гих элементов минерализации и форму, в которой они находятся. Величина рН характеризует степень диссоциации ряда слабых кислот — угольной, фосфорной, кремниевой, сульфидной и др. (табл. 9).

Важной характеристикой миграционной способности элементов в гипергенных процессах является та величина рН, при которой из раствора начинается выпадение гидроокиси данного элемента. Эта величина зависит как от свойства самого атома элемента (радиус иона, валентность, поляризация, энергетические свойства), так и от условий внешней среды (температура раствора, концентрация, состав других ионов и т.п.).

А.Е. Ферсман, исходя из данных В. Аткинса и В.М. Гольдшмидта, предложил генетическую схему выпадения гидроокисей главнейших металлов при разных рН в природных водных растворах различных условий гипергенеза (табл. 10). Установлено, что в кислой среде при значении рН 2,3 железо осаждается в виде гидрата окиси и при рН 5,5—7 — в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Это объясняет интенсивную миграцию  $\text{Fe}^{2+}$  в болотах тундры и тайги (кислые воды) и более слабую — в болотах степей и пустынь (слабощелочные воды). При низких рН 1—3 происходит разложение алюмосиликатов с выносом из них сильных оснований (накопление глин), в рудных месторождениях — выпадение охр Мо и W, образование свободной серной кислоты с выделением  $\text{CO}_2$ , с одной стороны, и коагуляцией  $\text{SiO}_2$  в опалы и полуопалы — с другой. Очень низкие рН в гипергенной обстановке связаны с окислением самородной серы и сульфидов в рудных месторождениях.

Другой характер миграции наблюдается в областях с высокими и очень высокими рН 9—14. Здесь имеет место вынос  $\text{SiO}_2$  и накопление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , отчасти  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (при не очень высоких рН). В рудных комплексах происходит вынос щелочными растворами Мо, W и других элементов. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне рН и могут мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (Li, Na, K, Rb, В, Cs, F, Cl, Br и др.).

Таблица 10

Схема выпадение гидроокисей главнейших металлов при разных рН

рН	Выпадение гидроокисей	Характер раствора	Область гипергенеза
>12	$\text{Sr}^{+2}(1,27)$ ; $\text{Ba}^{+2}(1,43)$ ; $\text{Na}^{+2}(0,98)$ ; $\text{K}^{+1}(1,33)$	Щелочной	Пустыня
>11	$\text{Mg}^{+2}(0,78)$ ; $\text{Ca}^{+2}(1,06)$		
10	$\text{Cd}^{+2}(1,03)$		
9	$\text{Hg}^{+2}(1,12)$ ; $\text{Mn}^{+2}(0,91)$		
8	$\text{V}^{+4}(0,61)$ ; $\text{TR}^{+3}(0,99-1,22)$ ; $\text{Co}^{+2}(0,82)$ ; $\text{Ni}^{+2}(0,78)$	Нейтральный	Дождевая и речная вода, океан
7	$\text{Fe}^{+2}(0,83)$ ; $\text{Zn}^{+2}(0,83)$		
6	$\text{V}^{+3}(1,06)$		
5	$\text{Th}^{+4}(1,10)$ ; $\text{Ce}^{+4}(1,02)$ ; $\text{Ca}^{+3}(0,62)$ ; $\text{Al}^{+3}(0,57)$ ; $\text{Mn}^{+3}(0,70)$ ; $\text{Be}^{+2}(0,34)$	Слабокислый	Растворы субтропиков, торфяные воды
4	$\text{Zr}^{+4}(0,87)$		
3	$\text{Ti}^{+4}(0,64)$ ; $\text{W}^{+4}(0,68)$ ; $\text{Mo}^{+4}(0,68)$ ; $\text{Fe}^{+3}(0,67)$	Кислый	Арктика
2	$\text{Nb}^{+5}(0,69)$ ; $\text{Ta}^{+5}(0,69)$ ; $\text{Si}^{+4}(0,39)$ ; $\text{Ce}^{+4}(0,44)$		
1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ультракислый	Пустыня

Примечание. Цифры в скобках — величина ионных радиусов.

Прослеживая эволюцию ультракислого раствора до нейтрального, можно выделить несколько минералообразующих зон, которые будут различаться по мощности и взаимоотношениям между вторичными минералами, но последовательность их по параметру рН сохранится одной и той же (рис. 11).

Зона I отмечается присутствием мономинеральных кремнистых образований, где, кроме аморфной  $\text{SiO}_2$  (опала, иногда халцедона) и остаточного кварца, нет других минералов.

В зоне II процессу окремнения сопутствует фиксация окисных форм  $\text{Fe}^{3+}$ . Кремнистые породы приобретают бурую окраску, по пустотам нередко наблюдается ярозит и мономинеральный гематит. Смена ультракислых условий кислыми условно может быть определена средой формирования каолинита, при которой кислотность не препятствует присутствию алюминия в форме  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . По-видимому, эта граница расположена в пределах рН  $3 \pm 0,5$  и существенным образом зависит от концентрации  $\text{Al}^{3+}$  в растворе.

В зоне III каолин является преобладающим вторичным минералом, который образуется как метасоматическим способом, так и гидрогенным (реакция в растворе полимеров  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ).

Кислотные условия зоны IV способствуют ограничению миграции алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и полному осаждению его в форме  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Однако доминантная минерализация этой зоны вряд ли определяется соединениями алю-

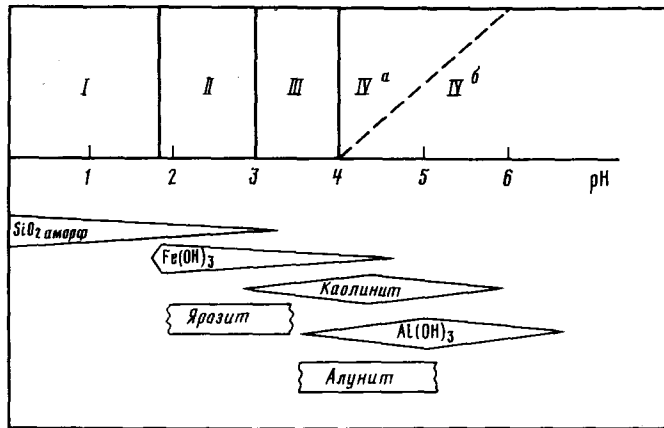


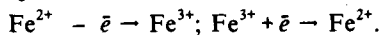
Рис. 11. Схема последовательности минералообразования из ультракислых термальных газоводных растворов при медленной их нейтрализации (по А.В. Щербакову, В.И. Дворову [1981])

миния — бёмитом, гиббситом или диаспором. Если исходные породы содержат достаточное количество неизменных алюмосиликатов (а это значит и  $\text{SiO}_2$ ), то сильную конкуренцию  $\text{Al}(\text{OH})_3$  составляет каолинит (зона IVa). Если  $\text{SiO}_2$  в растворе мало и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  выпал в виде геля (в пустотах, трещинах, грязевых котлах и фумарольных озерах на поверхности), то избыток  $\text{SO}_4^{2-}$  и щелочей  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  приводит к переработке гидрата окиси алюминия в более кислотоустойчивую форму — алунит (зона IVб).

**Окислительно-восстановительное состояние водных растворов.** Одним из важнейших факторов, определяющим физико-химические условия природных сред, является их окислительно-восстановительное состояние, которое связано с наличием в природных водах и поровых растворах химических соединений с переменной валентностью. Источником этих соединений служат минеральные соли, газы, некоторые реагирующие органические вещества, которые, переходя в раствор, находятся в нем в виде незаряженных молекул, простых и комплексных ионов, способных менять валентность в зависимости от условий окружающей среды.

Таким образом, природные водные растворы содержат в себе более или менее сложные смеси соединений, находящихся в разной форме валентности (степени окисленности). Совокупность одноименных элементов в разной форме валентности является отдельной окислительно-восстановительной системой. Совместное существование в природных условиях таких систем приводит к установлению в них некоторого подвижного равновесного состояния, которое и определяется как окислительно-восстановительное состояние среды.

Общеизвестно, что окисление и восстановление — это процессы изменения валентности в атомах и молекулах веществ, где окисление — потеря электронов атомами, которые окисляются, восстановление — получение электронов. В простейшей схеме эта зависимость представляется следующим образом:



окисление

восстановление

В природе веществом, отдающим положительный заряд, т.е. "снимающим" электрон, очень часто является кислород, и веществом, дающим отрицательный заряд, — водород. Поэтому процессы окисления и восстановления обычно связаны с присутствием в газоводных растворах свободного кислорода и водорода (рис. 12).

Способность к окислению и восстановлению измеряется окислительно-восста-

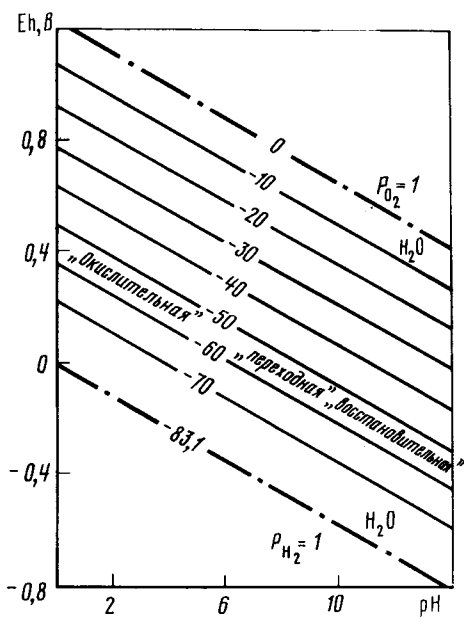


Рис. 12. Диаграмма равновесного состояния реакции  $2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{O}_{2\text{газ}} + 4\text{H}^+ + 4e$

Цифры на линиях — логарифмы парциального давления кислорода, связанного с водой (по А.В. Щербакову, В.И. Дворову [1981])

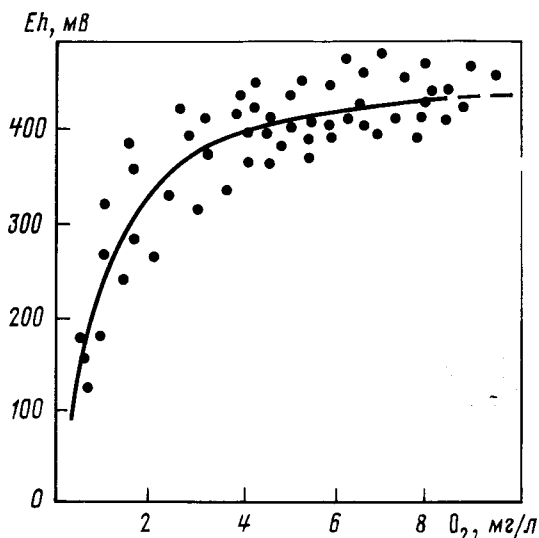


Рис. 13. Зависимость Eh от содержания растворенного кислорода в подземных водных растворах (по А.В. Щербакову [1956])

новительным потенциалом атомов и ионов (Eh), измеряемым в вольтах относительно какой-либо стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой приравнивается к нулю. Такой реакцией принято считать переход водорода из газообразного состояния в состояние иона ( $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$ ).

Реакция  $R - n\bar{e} = R^n$  означает, что элемент R, отдавая окислителю  $n^-$  электронов  $\bar{e}$ , переходит в состояние иона с зарядом  $n^+$ , т.е.  $R^n$ .

Щелочные и щелочноземельные элементы обладают самыми высокими значениями отрицательных потенциалов и легко вступают в соединения с кислородом, хлором и другими окислителями, поэтому не встречаются в земной коре в виде самородных металлов. Чем больше положительные значения потенциала, тем больше способность элементов находиться в самородном виде. Например, Sn, Sb, Bi, As, Pb редко встречаются в самородном виде, а для Ag, Au и элементов Pt-группы самородная форма нахождения является преобладающей.

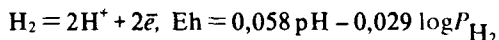
Физическая величина потенциала окислительно-восстановительной системы определяется электрометрическим методом погружения в раствор индифферентного электрода (золото, платина). Потенциал характеризует интенсивность электрической работы, затраченной на окисление или восстановление вещества, и выражается уравнением Нернста  $Eh = E_0 + (0,0581/\bar{n}) \log O_x/R_{ed}$ , где Eh — величина окислительно-восстановительного потенциала среды при 20°С;  $E_0$  — нормальный окислительный потенциал, при котором концентрации окислительной и восстановительной частей равны между собой;  $O_x$  — концентрация окислительной формы соединения;  $R_{ed}$  — концентрация восстановительной формы соединения;  $\bar{n}$  — количество электронов. Величина 0,0581 при повышении температуры на 1°С соответственно изменяется на 0,0002.

Окислительно-восстановительный потенциал природных водных растворов устанавливается в результате взаимодействия всех растворов веществ с пере-

менной валентностью. В зоне гипергенеза элементами, встречающимися в природных минералах различной степени окисления, являются (в скобках указана валентность, при отсутствии знака — положительная): Fe(2, 3), Mn(2, 3, 4), V(3, 4, 5), Ti(3, 4), Co(2, 3), Ni(2, 3), Mo(4, 6), U(4, 6), N(-3, 5), Cu(1, 2), Pb(2, 4), As(3, 5), Sb(-3, 3, 5), Se(4, 6), Te(4, 6), S(-2, 4, 6) и т.д.

Максимально и минимально возможные величины Eh гидрогеохимических сред в природных условиях зоны гипергенеза определяются соответственно верхней и нижней границами термодинамической устойчивости воды. Верхней границе соответствует реакция выделения кислорода из воды (система  $O_2/H_2O$ ):  $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ,  $Eh = 1,23 - 0,058 pH + 0,015 \log P_{O_2}$ . В условиях, если давление кислорода над водой окажется равным 1 атм,  $\log P_{O_2} = 0$ , и тогда  $Eh = 1,23 - 0,058 pH$ .

Нижней границе термодинамической устойчивости воды соответствует реакция выделения водорода (система  $H_2O/H_2$ ):



Образование газообразного водорода при разложении воды возможно в том случае, если давление  $H_2$  превышает атмосферное. При  $P_{H_2} = 1$  атм минимально возможный окислительно-восстановительный потенциал зависит только от величины pH, так как в этом случае  $Eh = -0,058 pH$ .

Системы веществ с переменной валентностью, приближающиеся по значению нормального потенциала к верхней или нижней границе этих пределов, являются соответственно окислителями или восстановителями по отношению к большинству других. Наличие относительно больших содержаний таких веществ в той или иной среде создает окислительный или восстановительный характер среды. Сами же системы в случае, если их содержание существенно превышает содержание других веществ с переменной валентностью, считаются потенциалзадающими.

**Потенциалзадающие системы водных растворов.** В условиях зоны гипергенеза потенциалзадающих систем немного. Главные из них O, S, H, Fe с различной валентностью и некоторые формы органического вещества. Другие системы веществ с переменной валентностью обычно находятся в значительно меньших содержаниях.

**Система кислорода.** Кислород — наиболее универсальный окислитель в условиях верхней части земной коры. Он принадлежит к самым распространенным элементам литосферы и участвует в самых разнообразных реакциях, охватывающих большинство химических соединений, в том числе все циклические, слагающие основную массу оболочек Земли. Подавляющая часть атомов кислорода (около 99,99%) находится в связанном состоянии в минералах и горных породах и только 0,01% в свободном состоянии. Несмотря на такое относительно незначительное количество свободного кислорода по сравнению со связанным, значение его для геохимических процессов, особенно для гипергенеза и биогенных условий, очень велико. Свободный кислород вследствие своей химической активности быстро вступает в реакции окисления. Скорость окисления кислородом зависит от природы окисляемого вещества и сильно увеличивается, как и скорость других химических реакций, при повышении температуры и в присутствии катализаторов. В природе особенно важным катализатором является вода. Характерной особенностью подавляющего большинства реакций с кислородом является их экзотермичность.

Входя в состав водных растворов, свободный кислород образует окислительно-восстановительную систему, которая в зависимости от pH может быть выражена уравнениями  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$  и  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ . Величина Eh реакции определяется по формуле  $Eh = E^0 + (2,303RT/(4F)) \log P_{O_2} = 2,303RT/(F pH)$  и зависит от парциального давления кислорода в водном растворе и значе-



ния рН. Чем выше парциальное давление  $O_2$ , тем выше окислительно-восстановительный потенциал, но с увеличением рН он уменьшается.

Результаты массовых определений Eh и концентраций водорастворенного кислорода показали существование прямо пропорциональной зависимости между ними. Характер этой зависимости в различных, преимущественно подземных водных растворах, обладающих значением рН в пределах 6—8, виден на рис. 13.

В координатах Eh — рН нижней границе распространения кислорода в подземных водных растворах отвечает линия  $Eh = 0,05 \div 0,06$  рН. По эмпирическим данным А.В. Щербакова (1974 г.), в водных пробах, соответствующие точки которых расположены под этой линией, кислорода не обнаруживают. Это согласуется с материалами исследований других авторов. Однако нижняя граница кислородсодержащих вод проходит несколько выше линии  $Eh = 0,05 \div 0,06$  рН. Иногда в водной пробе могут быть обнаружены компоненты нескольких окислительно-восстановительных систем, например кислород, закисное железо и даже сульфидная сера. Окислительно-восстановительное состояние воды в этих случаях является в момент определения Eh метастабильным, поэтому правильное ограничивать поле кислородсодержащих вод в координатах Eh — рН по крайним фигуративным точкам, соответствующим пробам с установленным потенциалом действием системы  $O_2/H_2O$ . Практически наличие и концентрация кислорода в водах может служить достаточно четким показателем окислительно-восстановительного состояния природных вод.

*Система серы.* Особое положение в геологических процессах занимает сера и ее окислительно-восстановительные системы. Сера обладает способностью менять свою валентность в широких пределах от  $S^{2-}$  до  $S^{6+}$ , образуя ряд промежуточных форм, причем все они могут существовать в пределах Eh, допускаемых устойчивостью воды.

Окислительно-восстановительное состояние подземных водных растворов, содержащих разновалентные соединения серы, определяется потенциалзадающей системой  $S^2 = S^0 + 2e^-$ .

Значение Eh этой реакции определяется по формуле

$$Eh = E^0 - 0,0295 \log aS^{2-}.$$

Как видно, окислительно-восстановительный потенциал реакции зависит от активности сульфидного иона.

Присутствие в водных растворах даже небольших (около 10 мг/л) концентраций  $H_2S$  приводит к формированию низких отрицательных величин Eh. Однако сам сероводород не участвует в потенциалзадающем действии системы. Его концентрацию, определенную в воде аналитическими методами, следует понимать как суммарную концентрацию сульфидной серы, которую упрощенно можно выразить как  $\Sigma S^2 = H_2S + HS^- + S^{2-}$ . Величина же Eh зависит лишь от активности  $S^{2-}$ .

Поскольку потенциалзадающее действие системы серы не зависит от величины рН, окислительно-восстановительный потенциал сульфидных вод не изменяется с изменением кислотно-щелочных условий и варьирует от 0 до -300 мВ, а в отдельных случаях достигает -400 мВ. Положительные значения Eh формируются только при одновременном присутствии в водах сульфидов серы и кислорода, т.е. компонентов систем, оказывающих на окислительно-восстановительный потенциал противоположное действие. Совместное их присутствие отмечено в подземных водах отдельных гидрогеологических структур Западной Туркмении, Большого Кривого Рога, Большого Донбасса и др. [Щербаков, 1956, 1968], в водах океанов и морей, например, Черного [Скопинцев, 1961, 1967].

Окислительно-восстановительное состояние таких вод является метастабильным, так как кислород и сульфидная сера находятся в постоянном взаимодействии друг с другом, изменяя соотношение компонентов противодействующей

системы и выводя их из вод. Так, кислород окисляет  $S^{2-}$  и  $S^0$  и сам расходуется на эти реакции. В результате величина  $E_h$  вод колеблется в пределах от 0 до +100 мВ и в момент измерения скорее характеризует нейтральную среду.

Большую роль в процессах окисления-восстановления системы серы в природных условиях играют микроорганизмы. Наличие органического вещества в формах, пригодных для их жизнедеятельности, часто сопровождается возникновением сульфидных, восстановительных сред. Однако наличие в водах восстановительной серы в виде  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $H_2S$  независимо от их биогенного или абиогенного происхождения всегда служит причиной низкого устойчивого потенциала, значение этого потенциала находится в хорошо устанавливаемой зависимости от концентрации общего сероводорода —  $\Sigma(H_2S + HS^- + S^{2-})$ .

*Система водорода.* Исключительная полигенность свободного водорода в литосфере создает определенные трудности в использовании "водородной метки" для литологической и геохимической интерпретации. Генерация водорода в зоне гипергенеза может быть обусловлена различными реакциями, в которых вода выступает в роли его донора [Щербаков, Козлова, 1986]. Фоновые содержания (менее 10 мл/л) водорода обусловлены преимущественно процессами разложения нефтеорганических веществ под воздействием водородвыделяющих бактерий и радиолитиза подземных вод и повышающихся с глубиной температур. Образование аномальных концентраций водорода в зоне гипергенеза происходит главным образом в пределах рудных полей из гидроокиси железа. Этот процесс характерен для периферийных частей реакционной зоны, где нейтрализовавшиеся растворы сбрасывают в осадок  $Fe(OH)_2$ , который разлагается с выделением водорода, а подвижный водород устремляется к поверхности и насыщает не только кислые воды, сосредоточенные в объеме окисленных руд, но и зону аэрации над месторождением. Например, на Худесском медноколчеданном месторождении Северного Кавказа только скв. 27 в течение 1 сут дает около 800 л водорода, при этом она действует непрерывно около 10 лет (А.В. Щербаков и др., 1974 г.).

Нижним пределом  $E_h$ , обуславливающим устойчивость водных растворов, является окислительно-восстановительный потенциал системы водорода:  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ , так как вещества, создающие более низкий потенциал и восстанавливающие  $H^+$  до свободного состояния, способны разлагать при этом и воду.

Имеющиеся в литературе данные позволяют предполагать, что водород может играть роль сильного восстановителя для природных сред и, несомненно, потенциалзадающее значение его позитивное.

*Система железа.* Значение железа как одной из основных потенциалзадающих систем в зоне гипергенеза определяется его большой распространенностью. Его кларк на 2—3 порядка и более превышает кларки S, Mn, V и других элементов с переменной валентностью. Однако потенциалзадающее действие железа в подземных водных растворах проявляется лишь в кислых или околонейтральных средах и только при отсутствии кислорода и сульфидной серы. Оно обусловлено широкой распространенностью в гидрогеологических структурах закисного и окисного железа в концентрациях, намного превышающих минимальную ( $10^{-5}$  моль/л), при которой эти компоненты определяют окислительно-восстановительный потенциал.

В кислых водных растворах со значением  $pH < 5$  величина  $E_h$  зависит от окислительно-восстановительных взаимодействий:  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ .

Равновесие иона двухвалентного железа со свежесозданной гидроокисью трехвалентного железа по схеме  $Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$  определяет потенциал околонейтральных водных растворов, величина которого приблизительно описывается уравнением  $E_h = 0,99 - 0,18pH - 0,06 \log a_{Fe^{2+}}$ .

Как видно из уравнения,  $E_h$  водных растворов тем ниже, чем выше их  $pH$ , при определенных значениях он может опускаться до отрицательных вели-

чин. В реальных условиях, однако, подземные бескислородные — бессульфатные водные растворы всегда характеризуются положительными значениями  $E_h$ , редко превышающими +250 мВ.

*Система органического вещества.* Органическое вещество, входящее в состав первичных осадков, горных пород, почв и природных вод, состоит в основном из углерода, водорода и кислорода и служит в процессе этого окисления восстановителем. Роль его как природного потенциалзадающего вещества велика. Породы водоносных горизонтов или контактирующие с ними водупорные толщи часто содержат в рассеянном или концентрированном виде реагирующее органическое вещество, которое способно вступать в биохимические или химические реакции и играть роль сильного восстановителя.

Выяснено, что величины окислительно-восстановительного потенциала водных растворов, взаимодействующих с породами с повышенным содержанием органики, зависят не от количества последней, а от ее качественного состава. Наибольшая восстановительная способность отмечена для торфа и поверхностных торфяников. Восстановительное воздействие торфа, видимо, в большой мере связано с микробиологической жизнедеятельностью. Ее влияние на окислительно-восстановительный потенциал подземных водных растворов заключается не в прямой зависимости  $E_h$  от  $C_{орг}$ , а в том, как, с какой интенсивностью органические вещества выводят из газовой фазы кислород или способствуют генерации сульфидной серы. Последний процесс, приводящий к низким отрицательным величинам  $E_h$  вод, возможен только в результате жизнедеятельности бактерий.

Очевидно, природные органические вещества, находящиеся в стадии изменения, не пришедшие в равновесие со средой и представляющие благоприятный для развития микроорганизмов субстрат, являются активными потенциалзадающими веществами, обеспечивающими в некоторых случаях очень низкое значение  $E_h$  (до -250, -300 мВ). Органическое вещество, прошедшее стадию наиболее интенсивного изменения и находящееся в земных недрах без доступа воздуха в виде устойчивых форм, не проявляет активных восстановительных свойств при контакте с лишенной кислорода газовой средой.

Полностью восстановительные органические вещества (углеводороды) с трудом поддаются окислению, но после начавшегося окисления образованные вещества с кетонными, альдегидными и другими группами обладают достаточно выраженными восстановительными свойствами, которые можно обнаружить, применяя разные способы оценки окислительно-восстановительного состояния сред.

Кроме охарактеризованных наиболее важных потенциалзадающих веществ, следует отметить такие элементы с переменной валентностью, как марганец и азот в виде нитрата, нитрита и ионов аммония, имеющие достаточно широкое распространение в природных водах и в породах, но не играющие столь значительной потенциалзадающей роли.

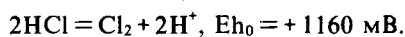
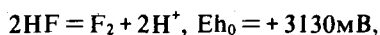
**Типы природных геохимических обстановок.** В практике геологических исследований установились определенные традиции выделения окислительных, переходных (окислительно-восстановительных) и восстановительных природных геохимических обстановок. Таковых три: 1) среда, в которой не устойчивы сульфиды и где аналитически в водных растворах определяется кислород, — окислительная; 2) среда, характеризующаяся отсутствием в растворах ярко выраженных окислителей и восстановителей, — переходная; 3) среда, где в течение длительного времени присутствуют в стабильном состоянии сульфиды и реагирующее органическое вещество, а кислород аналитически не обнаруживается, — восстановительная. Попытки многих исследователей перевести понятие "окислительно-восстановительность" на язык цифр через абсолютные значения  $E_h$

и рН, содержания в водных растворах свободного кислорода, общего сульфида —  $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})$  и т.д. оказались достаточно обоснованными.

По большому количеству анализов подземных газодонных растворов А.В. Щербаков [1956, 1968] в общем виде установил отдельные природные геохимические обстановки. Эти обстановки в зависимости от геологической истории изучаемого района иногда сочетаются очень сложно, и на отдельных участках может наблюдаться смена растворов одной геохимической обстановки растворами другой. В условиях сильной дренированности и промытости геологической структуры зона окислительной геохимической обстановки часто распространяется на значительную глубину, и, наоборот, в условиях гумидного климата (при высоком стоянии грунтовых вод и интенсивном развитии анаэробных процессов) размеры ее уменьшаются до минимума; часто она отсутствует полностью или принимает распычатые формы. Можно выделить следующие количественные критерии природных геохимических обстановок.

*Критерии окислительной геохимической обстановки.* В областях современного вулканизма наиболее интенсивным источником окисления служат газообразные фтор и хлор, проявляющиеся в период активизации интрузивной и вулканической деятельности. Поскольку в газовую составляющую эруптивных эксгаляций входят свободные фтор и хлор, можно полагать, что в зоне их миграции снизу вверх происходят ярко выраженные окислительные процессы.

Известно, что газообразные фтор и хлор — самые сильные окислители. Степень окисления этих элементов в газообразном состоянии по шкале окислительно-восстановительного потенциала определяется следующими реакциями:



Исключительно окислительная обстановка в перегретых флюидах с  $\text{pH} < 1$  характеризуется величинами  $E_h > +1000$  мВ. Для нее характерно присутствие в паровых струях химически активных газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ).

Вне областей современного вулканизма важнейший окислитель — свободный кислород, содержание которого в природных водах колеблется от 0,1 до 15 мг/л. В подземных газодонных растворах верхней части зоны гипергенеза величина окислительно-восстановительного потенциала изменяется в зависимости от содержания свободного кислорода (см. рис. 13). За верхнюю границу резко окислительной среды водных растворов, т.е. интенсивного окисления водовмещающих пород и минералов, в общем виде можно принять следующие показатели:  $E_h \approx +1000$  мВ при  $\text{pH} < 3$  и максимальном содержании свободного кислорода около 15 мг/л. Высокие значения  $E_h$  в водных растворах были получены только в присутствии железистых бактерий, серной кислоты, газообразного фтора и хлора (в зоне проявления перегретых газодонных конденсатов и вулканических эксгаляций). Нижняя граница резкоокислительной обстановки водных растворов условно определяется следующими показателями:  $E_h \approx +250$  мВ при  $\text{pH} 5,5-8,5$ ; среднее содержание свободного кислорода около 3 мг/л. Слабоокислительная обстановка водных растворов с  $\text{pH} 5,5 \div 0,5$  в общем виде ограничивается величиной  $E_h$  от +250 до +100 мВ. В этой среде среднее содержание свободного кислорода примерно от 3 до 0,1 мг/л.

Геохимическая эволюция воздушно-окислительной обстановки газодонных растворов верхней части зоны гипергенеза связана с неотектоникой, т.е. с новейшими перемещениями водовмещающих слоев, опусканием и поднятием отдельных, часто смежных, участков. Вместе с разнонаправленным по вертикали движением слоев земной коры происходит медленное перемещение подземных водных растворов: на участках поднятия — сверху вниз, а на участках опускания — снизу вверх.

В водных растворах поднимающихся слоев наблюдается резкое опреснение

вследствие разбавления нисходящими кислородно-азотными наземными водами и атмосферными осадками слабой минерализации. Тип ионно-солевого состава растворов в этом случае не меняется. В водных растворах опускающихся слоев, наоборот, увеличивается минерализация и резко меняется их ионно-солевой состав за счет подтока более концентрических газодонных растворов снизу вверх и процессов смешения.

*Критерии переходной (окислительно-восстановительной) геохимической обстановки.* Переходная обстановка водных растворов ограничена в пространстве верхней и нижней границами. Верхняя граница мобильна и чаще всего имеет следующие параметры:  $Eh = +100 \div 150$  мВ при рН 5,5—8,5. За нижнюю границу можно принять следующие показатели:  $Eh = 0$  мВ при рН 5,5—9,5.

Формирование переходной геохимической обстановки в подземной гидросфере происходит в результате постепенного снижения содержания свободного кислорода, расходуемого на окисление органического вещества и сульфидов. В переходной обстановке с появлением в подземных водных растворах общего сероводорода или водорода наблюдается смена окислительных условий восстановительными. Однако при незначительных концентрациях в растворе сероводорода (до 10 мг/л) или водорода (до 2 мг/л) геохимическая среда характеризуется положительными значениями  $Eh$  (примерно в пределах от +100 до 0 мВ при рН 5,5÷8,5) и содержанием свободного кислорода менее 1 мг/л (обычно 0,1—0,5 мг/л). В этих условиях в подземных водных растворах отсутствуют ярко выраженные окислители и восстановители. Здесь преобладает относительно устойчивый режим с переменным небольшим содержанием в водном растворе растворенных кислорода, сероводорода и водорода (до полного отсутствия). В подземных водных растворах, характеризующихся нейтральной (бескислородной) обстановкой рудообразующие элементы находятся преимущественно в форме комплексных карбонатов.

Только растворенный азот (воздушного происхождения или остаточный продукт биохимического разложения органического вещества) сохраняется в межпластовых водных растворах. Как малоактивный газ азот служит показателем нейтральности геохимической среды и определенных геохимических процессов. Таковы, например, азотные безметановые пластовые рассолы, вскрытые скважинами в рифейских, девонских и каменноугольных отложениях Русской плиты (Московская синеклиза), где до сих пор не встречены промышленные скопления углеводородов; по-видимому, углеводороды в прошлом были, но выделились в процессе миграции газодонных растворов или окислились до состояния смол и асфальтенов.

Геохимическую среду азотных пластовых водных растворов определяют следующие показатели:  $Eh = -10 \div +100$  мВ; рН 5,5÷8; газовый состав (об. %):  $N_2$  — 85—98;  $CH_4$  — от следов до 10; тяжелые углеводороды — от следов до 0,5;  $H_2$  — от следов до 1; газонасыщенность — от 12 до 200 мл/л. Температура 20—50°С.

Особое место занимают азотные трещинно-жильные воды горно-складчатых областей, характеризующиеся слабой минерализацией (до 1—2 г/л) и высоким содержанием кремниевой кислоты  $H_2SiO_3$  (до 350 мг/л), возрастающим с повышением температуры. Поскольку  $H_2SiO_3$  является слабой кислотой и диссоциирует в малой степени, гидроксильные ионы в воде преобладают над водородными, раствор имеет щелочную реакцию. Геохимическую среду азотных терм определяют следующие параметры:  $Eh = -10 \div 150$  мВ; рН 7,5÷10; газовый состав (об. %):  $N_2$  — 90—99 с примесью нейтральных тяжелых (Ar, Kr, Xe — до 1,5) и легких (He, Ne — до 0,3) газов. Все эти показатели свидетельствуют о переходной геохимической среде развития азотных терм. Газонасыщенность их 10—50 мл/л.

*Критерии восстановительной геохимической обстановки.* В восстановитель-

ной обстановке подземные газодонные растворы содержат соединения металлов в низших валентностях:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и часто сероводород ( $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})$ ) и водород в различных концентрациях. Наблюдения показывают, что восстановительная обстановка в тектонических депрессиях делится на четыре подтипа [Щербаков, 1968]: слабовосстановительный, умеренновосстановительный, резковосстановительный и исключительно восстановительный. Такое подразделение вытекает из существующих геохимических закономерностей поведения Fe, Mn, V, U и других элементов с переменной валентностью в водных растворах, бескислородных или обогащенных общим сероводородом в различной концентрации.

В слабовосстановительной среде водных растворов полностью отсутствуют свободный кислород и сероводород, однако окислительно-восстановительный потенциал растворов имеет отрицательное значение (от 0 до  $-100$  мВ), что установлено А.В. Щербаковым [1956], Р.М. Гаррелсом [1968].

В этих условиях в водных растворах могут мигрировать в повышенных количествах следующие элементы:  $\text{Fe}^{2+}$  (до 40 мг/л),  $\text{Mn}^{2+}$  (до 20 мг/л),  $\text{Pb}^{2+}$  (до 30 мг/л) и др. Слабовосстановительная среда в подземных растворах без основных восстановителей (общего сероводорода, водорода и реагирующего органического вещества) имеет региональное распространение и характерна для межгорных впадин, предгорных краевых прогибов и платформенных чехлов, особенно представленных галогенными фациями.

По концентрации общего сероводорода в подземных газодонных растворах можно выделить умеренновосстановительную и резковосстановительную среды (рис. 14). Границей между ними служит геохимическое поле с содержанием общего сероводорода  $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})$  примерно 50 мг/л. Этой концентрации общего сероводорода в растворах при рН 5,5—8,5 соответствует величина  $E_h \approx -150$  мВ. Другой границей умеренновосстановительной среды, отделяющей от переходной (окислительно-восстановительной), часто могут служить водные растворы с рН 5,5—8,5;  $E_h = 0 \div -10$  мВ.

В условиях умеренновосстановительной среды, где содержание общего сероводорода всегда меньше 50 мг/л, такие элементы, как Fe, Pb, Mn, Cu, V, As, Co, Li, U и др., еще могут в незначительном количестве мигрировать в термальных газодонных растворах в виде катионов или органических комплексов. Эти же элементы в резковосстановительной среде, при повышенном содержании общего сероводорода (более 50 мг/л), дают труднорастворимые в воде соединения сульфидов, урановой черни и настурана, выпадающие в осадок. Эта закономерность для  $\text{Fe}^{2+}$  иллюстрируется графиком (рис. 15).

Наблюдения показывают, что смена переходных геохимических условий умеренно- и резковосстановительными средами происходит особенно отчетливо в районах распространения торфяных болот и в краевых частях газонефтяных провинций. В первом случае  $\text{H}_2\text{S}$  образуется в результате взаимодействия водных растворов, содержащих сульфаты, с органическим веществом отложений торфяников, гумусовым веществом почв и др. Сульфатный состав растворов приобретает за счет растворения гипсоангидритовых пород или окисления сульфидов, содержащихся в толщах. Во втором случае, наиболее распространенном, в подземных водных растворах общий  $\text{H}_2\text{S}$  образуется в результате реакции (окисления) сульфатов углеводородами при участии бактерий в анаэробной среде по следующей реакции.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + Q_{\text{кал}}$ .

О ходе такой реакции свидетельствует повышенное содержание  $\text{CO}_2$  (5—25%) и  $\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}}$  (3—15%) в подземных водных растворах, контролирующихся газонефтяными залежами. При этом в растворах резко понижается содержание сульфатов и появляется сода. Активное взаимодействие углеводородов с сульфатами происходит в газонефтяных структурах при температурах 35—65° С.

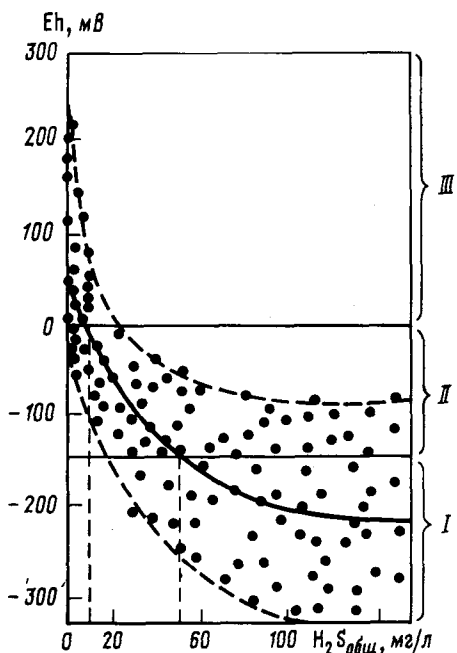


Рис. 14. Зависимость Eh от содержания  $H_2S_{\text{общ}}$  в подземных водных растворах осадочных пород альпийской складчатости (по А.В. Щербакову [1968])

I—III — геохимическая обстановка: I — резко восстановительная, II — умеренно восстановительная, III — переходная кислородно-сероводородная

Рис. 15. Зависимость содержания железа ( $Fe^{2+}$ ) от количества сероводорода ( $H_2S_{\text{общ}}$ ) в подземных водных растворах осадочных пород альпийской складчатости (по А.В. Щербакову [1968])

I — умеренно восстановительная обстановка; II — резко восстановительная обстановка

Перегретые газоводные растворы в глубоких зонах литосферы или в областях активного вулканизма могут быть обогащены свободным сероводородом, водородом и окисью углерода преимущественно термометаморфического происхождения. При этом за верхнюю границу исключительно восстановительной среды, т.е. наиболее интенсивного восстановления горных пород, принимаются условно следующие показатели:  $Eh = -500$  мВ при  $pH\ 5,5-8,5$ , усредненное содержание общего сероводорода  $\Sigma(H_2S + HS^- + S^{2-}) > 300$  мг/л, водорода  $H_2 > 150$  мг/л и окиси углерода  $CO > 100$  мг/л.

В областях современного вулканизма имеются примеры проявления химически активных газов восстановительной группы ( $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CO$  и др.). В процессе избирательной дегазации, когда высокотемпературные вулканические газы интенсивно прогревают газывыводящие каналы, исключая тем самым их конденсацию и соприкосновение с кислородом, их первоначальный восстановительный состав сохраняется в относительно малоизмененном виде.

#### ЭНЕРГЕТИКА МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Изучение энергетики миграции природного вещества и составляющих его атомов химических элементов находится на стадии становления (определение задач, выбор методов, объектов исследований), несмотря на то что еще в 30-х годах суть проблемы была изложена В.И. Вернадским и А.Е. Ферсманом.

Под понятием "миграция вещества" в зоне гипергенеза следует подразу-

мевать комплекс процессов, определяющих перемещение химических элементов и их соединений в верхней части земной коры под влиянием энергетических факторов (механического, химического и др.) и ведущих обычно к их рассеянию или концентрации.

Масса любого природного вещества может служить источником нескольких видов энергии: механической (перемещение в гравитационном поле), химической (энергия связи атомов), радиационной (самопроизвольное излучение нестабильных изотопов). Однако масса становится генератором или потребителем энергии лишь тогда, когда поступает в среду, в которой она энергетически неустойчива. Для условий поверхности Земли такая ситуация возникает в гравитационном поле, в поле воздействия солнечного излучения или ионизированной газовой среде.

Поскольку прямо или косвенно напряженность в этих средах задается Солнцем, то становится очевидным, что именно оно являлось и является источником энергии в гипергенных процессах. Гравитационное поле, энергетический потенциал которого неизмеримо выше потенциала солнечной радиации, формировало все оболочки Земли, в то время как под влиянием солнечного излучения возник осадочный слой земной коры.

Части материального мира в их бесконечно разнообразных сочетаниях и изменениях образуют те или иные системы, которые в физико-химическом понимании представляют собой однородные тела (фазы), изменяющиеся по физическим свойствам и взаимодействующие между собой и окружающими телами (средой) с образованием новых фаз, преобразованием или исчезновением старых. Каждая система обладает определенным запасом энергии, часть которой может быть превращена в какую-либо работу (механическую, химическую и др.). Если система не способна производить работы, т.е. не способна к дальнейшим изменениям без сообщения ей дополнительной энергии, то она находится в состоянии равновесия. Тенденция к достижению равновесия в каждой данной системе обычно сопровождается освобождением энергии. Нарушение достигнутого равновесия всегда требует затраты той или иной энергии.

Таким образом, к ведущим энергетическим факторам, определяющим миграцию природного вещества, можно отнести: 1) механическую работу, совершаемую под действием сил гравитации; 2) химические и геохимические процессы, приводящие к переносу вещества из окружающей среды к системе и от нее, а также к перемещению атомов в пространстве, к изменению их взаиморасположения и характера связи друг с другом и к изменению их количественных соотношений. Перемещение атомов химических элементов происходит как в жидких, более или менее подвижных системах (поверхностные и подземные газодоводные растворы), так и в виде газообразной фазы (газы атмосферы, вулканические газы, радиоактивные газы и т.п.), реже в твердых минеральных массах (явления диффузии атомов в горных породах и др.); 3) радиолиз вещества, создающий в природных условиях под действием ионизирующей радиации специфическую физико-химическую обстановку и приводящий к выносу химических элементов из твердой фазы в жидкую в системе вода—горная порода. Рассмотрим кратко особенности механической, химической и радиационной энергий.

**Механическая энергия.** Гравитационная энергия может быть выражена через потенциальную механическую энергию системы, которая измеряется работой, совершаемой средой, когда ее масса обратимо поднимается от уровня сравнения  $h^0$  до  $h$ , и имеет вид  $dUg = (gh - gh^0)m$ , где  $h$  — абсолютная высота положения системы;  $h^0$  — абсолютная отметка уровня сравнения;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $m$  — масса системы.

В ходе осадочного процесса потенциальная механическая энергия системы реализуется при переносе продуктов выветривания от мест их мобилизации



к участкам аккумуляции. Известно, что гипергенные процессы активно проявляются как в денудационных, так и в аккумуляционных ландшафтах.

В первом случае они приводят к выветриванию и разрушению древних пород фундамента и к формированию элювия (начиная от продуктов физического разрушения и кончая почвами и корами выветривания). Эти процессы сопровождаются выносом химических или терригенных компонентов из профиля выветривания. Происходит выравнивание областей денудации, формируются мощные коры выветривания и продукты их перемыва (преимущественно в субэвральн-ных обстановках с широким участием гипергенных преобразований осадков).

В гипергенных процессах для миграции имеют важное значение массы не столько отдельных химических элементов, сколько их соединений. Многие элементы, образующие тяжелые и механически прочные соединения (золото, алмаз, касситерит, циркон, топаз, вольфрамит, рутил, ильменит и др.), способны к образованию концентраций, связанных с гравитационными свойствами этих соединений. При механическом переносе водой минералы истираются. Легкие минералы, за исключением кварца, обладают обычно меньшей твердостью, чем многие тяжелые минералы.

По степени механической устойчивости И.И. Гинзбург [1957] выделяет минералы: 1) весьма устойчивые — брукит, хромшпинелиды, рутил, турмалин, шпинель, циркон, корунд, золото, платина, алмаз; 2) устойчивые — анатаз, ильменит, гематит, сфен, титатомagnetит, монацит, колумбит, касситерит; 3) умеренно устойчивые — известковые и железистые гранаты, вольфрамит, шеелит, аксинит, барит; 4) неустойчивые — халькопирит, сфалерит, пирит, киноварь и другие сульфиды. Окисленные минералы цветных металлов умеренно устойчивы или совсем неустойчивы.

В открытых степных районах в механическом переносе принимает участие ветер. Тонкая пылеватая часть почвы, обогащенная металлом, может выдуваться и уноситься ветром, в результате чего почвенное поле на данном участке будет обедняться рудными компонентами, а выдуваемый материал отлагаться в другом месте и обогащать ими почву.

Во втором случае гипергенные процессы накладываются непосредственно на осадки, способствуя их уплотнению, литификации и превращению в породы. Они выражают другой вид механической энергии, реализуемой в ходе осадочного процесса, — давление, возникающее от веса вышележащих пород. В барах ( $1 \text{ бар} = 0,987 \text{ атм} = 1,02 \text{ кг/м}^2$ ) оно грубо равняется  $P = \rho h$ , где  $h$  — глубина (в км) и  $\rho$  — плотность осадочной оболочки, которая находится в пределах  $2,5\text{—}3 \text{ г/см}^3$ . Таким образом, давление возрастает в зависимости от удельного веса пород на  $250\text{—}300 \text{ бар}$  на каждый километр нагрузки. Давление вышележащих пород, начиная с глубины нескольких километров, распространяется всесторонне, т.е. является гидростатическим.

Энергия сжатия горных пород  $dUp$  под влиянием давления выражается зависимостью  $dUp = -(P - P_0)dV$ , где  $dV$  — объем системы;  $P$  и  $P_0$  — давление, испытываемое системой соответственно в начальном и конечном состояниях.

При оценке сжимаемости породы важно выяснить зависимость между нагрузкой и пористостью системы или коэффициентом ее пористости. Зависимость эта для рыхлых пород весьма характерна и выражается в виде компрессионной кривой (рис. 16). Действие молекулярных сил в глинистых породах может быть значительное.

Рассматривая компрессионную кривую, видим, что определенной нагрузке  $\sigma_1$  соответствует определенный коэффициент пористости  $\varepsilon_1$ . При увеличении нагрузки до  $\sigma_2$  соответственно уменьшается коэффициент пористости до  $\varepsilon_2$ . Если изменение давления будет мало, т.е.  $\sigma_2 - \sigma_1 = d\sigma$ , то и коэффициент изменится мало, т.е.  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = d\varepsilon$ . На небольшом участке компрессионной кривой  $M_1M_2$  можно считать ее за прямую. Тангенс угла наклона этого участка кривой

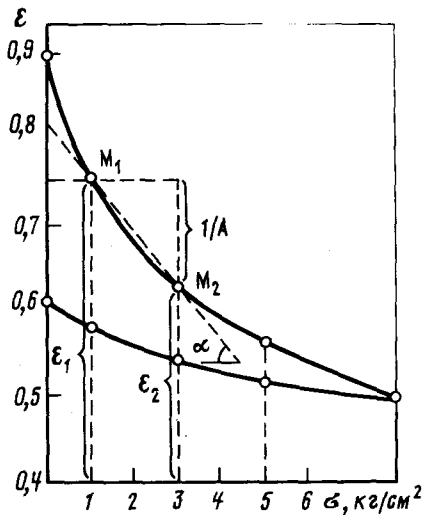


Рис. 16. Компрессионная кривая (по В. Д. Ломтадзе, 1952 г.)

характеризует сжимаемость породы при данном интервале давления, т.е.  $\operatorname{tg} \alpha = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (\sigma_2 - \sigma_1) = d\varepsilon / d\sigma$ , где  $\alpha$  — коэффициент сжимаемости,  $\text{см}^2 / \text{кг}$ ;  $\sigma_1, \sigma_2$  — начальная и конечная нагрузки на породу,  $\text{кг} / \text{см}^2$ ;  $\sigma$  — постоянная действующая нагрузка на породу в течение времени  $t$ ,  $\text{кг} / \text{см}^2$ , равная  $\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ ;  $\varepsilon_1$  — начальный коэффициент пористости породы, соответствующий нагрузке  $\sigma_1$ ;  $\varepsilon_2$  — конечный коэффициент пористости породы, соответствующий нагрузке  $\sigma_2$ ;  $\varepsilon$  — средний коэффициент пористости, соответствующий постоянно действующей нагрузке  $\sigma$ , равной  $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ;  $\alpha$  — объем пор,  $\text{см}^3 / \text{кг}$ .

Чем больше величина  $\operatorname{tg} \alpha$ , тем порода слабее, так как она сильнее уплотняется в пределах заданного интервала давлений.

Числовое значение коэффициента при небольшой нагрузке характеризует, по данным В. Д. Ламтадзе, породу как сильносжимаемую, если  $\alpha > 0,05 \text{ см}^2 / \text{кг}$ ; среднесжимаемую, если  $\alpha = 0,01 \div 0,05 \text{ см}^2 / \text{кг}$ ; слабосжимаемую, если  $\alpha < 0,01 \text{ см}^2 / \text{кг}$ . Из приведенного равенства следует  $\alpha \varepsilon = a \alpha_0$ . Это уравнение выражает основной закон механики пород. Формулируется он так: относительное изменение объема пор породы прямо пропорционально изменению давления. Закон этот выражает зависимость между давлением и коэффициентом пористости и считается справедливым для любых пород — песчаных, глинистых и др. Однако глинистые породы в природных условиях в некоторых случаях этому закону не подчиняются и при одинаковом давлении могут обладать различной плотностью. Объясняется это тем, что эффект уплотнения породы при одинаковом давлении будет различен в зависимости от вещественного состава и состояния породы, т.е. будет ли она уплотняться во влажном или сухом состоянии, при наличии цементации породы или отсутствии и т.д.

Кроме всестороннего давления, выделяют также направленное давление (стресс), которое, по данным Г. Винклера, оказывает на минеральные реакции такое же влияние, как и гидростатическое, приводя к увеличению их скорости. На основании изучения прочности пород при раздавливании доказано, что давление вышележащих пород может быть усилено направленным давлением не более чем на 2000—3000 атм.

Флюидные фазы, содержащиеся в капиллярах, тонких трещинах и порах пород, обычно находятся под давлением, равным давлению нагрузки. Однако при погружении осадка на значительные глубины и переходе связанной воды в жидкую фазу возможно возникновение зон с аномально высоким пластовым давлением флюида.

**Химическая энергия.** Исходя из общего принципа сохранения материи и движения, М. В. Ломоносов в 1760 г. сформулировал закон сохранения энергии. Этот закон был экспериментально подтвержден в 1842 г., когда Роберт Майер определил эквивалентные соотношения между различными видами энергии. Очевидно, что применение закона сохранения энергии имеет смысл при рассмотрении процессов, происходящих в замкнутых системах<sup>1</sup>. В частности, для химиче-

<sup>1</sup>Замкнутой, или изолированной, системой называется такая, которая рассматривается как лишенная возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой и имеющая постоянный объем.

ских реакций закон сохранения энергии выразится следующим образом: энергия системы, включающей вещества, вступившие в реакцию, равна энергии системы, включающей вещества, образовавшиеся в результате реакции.

Законы сохранения массы и энергии до XX в. рассматривались независимо друг от друга, поскольку вещество и энергия считались не связанными друг с другом категориями. Но в 1905 г. А. Эйнштейн показал, что энергия  $E$  и масса  $m$  связаны соотношением  $E=mc^2$ , где  $c$  — скорость света в вакууме ( $3 \cdot 10^8$  м/с). Это соотношение выражает эквивалентность массы и энергии любого объекта, но отнюдь не тождественность и не взаимопревращаемость вещества и энергии.

Каждое химическое уравнение символизирует собой законы сохранения массы и энергии при химических реакциях, которые могут быть объединены в следующей уточненной формулировке: суммарные масса и энергия объектов, вступивших в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции. Среди исходных объектов и продуктов химических реакций могут быть, очевидно, не только вещества, но и излучение энергии.

Таким образом, химические (и геохимические) процессы, которые характеризуются глубоким изменением свойств взаимодействующих веществ, происходящим благодаря реакциям, связаны с энергетическими превращениями, почти всегда проявляющимися с выделением или поглощением тепловой энергии. Законы, определяющие энергетику химических процессов, относятся к области химической термодинамики.

Для понимания хода геохимических явлений важны первый и второй принципы термодинамики в приложении к химической термодинамике. Первый принцип служит основой термохимии природных процессов. Важнейшим его следствием является закон Гесса. Рассмотрим кратко эти основные положения физической химии.

Первый принцип термодинамики основывается на общем законе природы — законе сохранения энергии: все виды энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных отношениях. В замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянная, при их взаимопревращаемости ничто не теряется и ничто не создается вновь. Первый принцип (начало) термодинамики есть частная форма закона сохранения энергии, и формулируется он так: изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  при всяком процессе равно разности между количеством сообщенной системе теплоты  $Q$  и количеством работы  $A$ , произведенной системой, т.е.  $\Delta U = Q - A$ .

Внутренняя энергия  $U$ , которая является важной характеристикой состояния системы, с атомистической точки зрения представляет собой общий запас энергии системы, включающей сумму энергии взаимодействия всех частиц (атомов, ионов, их сочетаний) тела между собой. Благодаря существованию внутренней энергии система (макросистема) способна производить работу  $A$  или обмениваться теплом  $Q$  с окружающей средой, пополняя или расходуя при этом запас своей внутренней энергии.

Другой важной термодинамической функцией состояния, характеризующей энергию системы, является энтальпия  $H = U + PV$ , где  $U$  — внутренняя энергия системы;  $V$  — ее объем;  $P$  — давление.

Энтальпия оказывается очень ценной при анализе процессов, происходящих при постоянном давлении (изобарных). Гесс установил, что тепловой эффект реакций не зависит от промежуточных стадий, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы тел, участвовавших в этих реакциях, но не от пути, каким эта система перешла из начального состояния в конечное. Этот закон имеет в геохимии исключительное значение, так как он позволяет каждую ассоциацию элементов или минералов рассматривать как энергетический уровень независимо от того пути, по которому эта система образовалась, и независимо от того объяснения, которое дается ее генезису.

Термодинамический потенциал Гиббса характеризуется уравнением

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

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

Второй принцип термодинамики определяет направление самопроизвольных процессов и лежит в основе всего учения о равновесиях. С его помощью можно определять направление, в котором в данных условиях может самопроизвольно (т.е. без затраты работы извне) совершаться взаимодействие в рассматриваемой системе, а также предел такого самопроизвольного процесса, т.е. положение равновесия.

В природе все самопроизвольные процессы имеют определенную направленность. В изолированных системах они могут идти только в направлении перехода энергии от более высокого уровня к более низкому. Процесс идет до тех пор, пока уровни энергии во всех частях системы не уравниваются.

Согласно Р. Клаузиусу, содержание второго процесса термодинамики математически выражается утверждением, что существует особая термодинамическая функция состояния (т.е. функция от переменных, определяющих состояние системы), выражающая степень обесценивания (деградации, рассеивания) энергии, называемой энтропией  $S$ , которая характеризует степень необратимости процессов, протекающих в системе  $S = \int \Delta Q/T$ , °C или  $dS = \Delta Q/T$ .

Современная термодинамика формирует закономерности процессов обесценивания (рассеивания) энергии, но, несомненно, существуют и процессы концентрации энергии. Стремление всех физико-химических и геохимических процессов к равновесию является неизбежным следствием второго принципа термодинамики и математически выражается термодинамическим (или иначе его называют изобарно-изотермическим) потенциалом  $Z = U - TS + PV$ , где  $P$  — давление;  $V$  — объем.

Так как энтропия в природных процессах непрерывно возрастает, очевидно, что наиболее уравновешенным будет состояние, при котором термодинамический потенциал будет стремиться к нулю. Второй принцип термодинамики лежит в основе всего учения о равновесиях, и из него вытекают правило Ле Шателье и закон Освальда.

Правило Ле Шателье гласит, что если на находящуюся в равновесии систему воздействуют извне, изменяя ее температуру, давление и объем, то в системе возникнут такие процессы, которые будут стремиться нейтрализовать их. В качестве примера приложения этого закона в геохимии можно привести весьма характерные природные реакции, которые при высоком давлении идут с уменьшением объема — переход графита (плотность 2,3) в алмаз (3,5) или превращение оливина (3,3) в гранат (4,3).

Закон В.Ф. Освальда формулируется так: всякая система при переходе в более устойчивое состояние совершает этот переход по ступеням, постепенно занимая уровни все большей и большей устойчивости. Этот закон определяет особенности изменения минералов как в процессах химического выветривания, так и в других с образованием соединения переменного состава. Формирующиеся химические соединения являются, по данным А.Е. Ферсмана, промежуточными продуктами, в длительных геохимических процессах обладают сравнительно небольшой устойчивостью и постепенно переходят в более определенные минеральные виды или распадаются на неопределенные агрегаты.

В природных условиях большое значение имеют особенности перемещения химических элементов и их соединений в движущихся средах — газах и жидкостях. Частицы вещества перемещаются в пространстве под влиянием двух

совершенно различных механизмов: во-первых, гравитационного перемещения подземных газодонных растворов в ходе их геологического круговорота (частицы переносятся средой); во-вторых, молекулярной диффузии, возникающей при наличии в движущейся среде разности концентрации частиц. Совокупность обоих процессов именуется конвективной диффузией, а при движении жидкостей через пористые среды — фильтративной диффузией.

Конвективный поток вещества описывается уравнением  $I_{\text{конв}} = \bar{v}C$ , где  $\bar{v}$  — действительная скорость движения жидкости;  $C$  — концентрация вещества.

В наиболее простой форме конвективный массоперенос сводится к схеме поршневого вытеснения, при этом принимается, что все частицы мигрируют с одинаковой скоростью.

Процессы молекулярной диффузии прекращаются при установлении в теле однородного распределения частиц. Но и в отсутствие градиента концентрации беспорядочное, т.е. диффузионное, блуждание частиц не прекращается. Его называют самодиффузией. Эффект самодиффузии можно обнаружить в смесях изотопов тяжелых элементов с минимальной относительной разницей масс. При этом различие масс играет фактически роль "отметки", позволяющей отличать одни атомы от других.

при  $\bar{v}=0$  концентрационная диффузия играет основную роль в переносе растворенных веществ и с достаточной степенью достоверности поток молекулярной диффузии может быть выражен уравнением  $I_{\text{д}} = -D_c \text{grad}C$ , где  $D_c$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $\text{grad}C$  — градиент концентрации, направленный в сторону уменьшения концентрации.

Значения коэффициента диффузии наиболее распространенных соединений в среднем сравнительно близки, находятся в пределах одного порядка и выражаются, по данным В.П. Зверева, числом  $n \cdot 10^{-5}$  [см<sup>2</sup>/с]. При изучении диффузии в пористой породе, в которой распространяются растворенные в подземных водах вещества, необходимо использовать эффективный коэффициент. По Л.И. Клинкамбергу, он определяется формулой  $D^i = D^0 m / L_{\text{ф}}$ , где  $D^0$  — диффузия в объеме воды;  $m$  — пористость среды;  $L_{\text{ф}}$  — литологический фактор (изменяется от 0,5 до 4). Полученные по этому уравнению значения эффективного коэффициента диффузии на порядок ниже коэффициентов молекулярной диффузии. Так, для песков эффективный коэффициент диффузии равен  $2,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. В среднем для большей части встречающихся в подземных водах соединений эффективный коэффициент диффузии, получаемый по экспериментальным данным, колеблется в пределах  $n(10^{-5} \div 10^{-6})$  см<sup>2</sup>/с.

Зависимость величины коэффициента диффузии от тепловой энергии, мерой которой является температура, определяется формулой  $D = D_0 e^{E/RT}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии при температуре  $T$ , К;  $D_0$  и  $E$  — эмпирические константы;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — газовая постоянная.

С.И. Смирнов [1971] обратил внимание на то, что при данной температуре коэффициент диффузии  $D$  зависит только от величины  $E$ , которую называют энергией активации диффузии. На рис. 17 условно изображены два положения временного равновесия молекулы, совершающей активированный скачок из положения А в положение Б, которые разделены потенциальным энергетическим барьером  $U_0$ , равным для разных фазовых состояний вещества (при данной температуре). Скачок окажется возможным только в том случае, когда молекула обладает избыточной энергией, равной  $U_0 - U_A$  на число Авогадро  $N_0(U_0 - U_A) = E_n$ . Чтобы диффузия была возможной, к  $E_n$  нужно добавить энергию  $E_B$ , которая необходима для образования вакансий (если диффузия идет по механизму вакансий). Тогда энергия активации диффузии  $E = E_n + E_B$ .

Величина  $E$  для большинства жидкостей лежит в пределах 3—5 ккал/моль, а для твердых тел она резко увеличивается, составляя, как правило, десятки килокалорий на моль, а иногда и более 100 ккал/моль. Экспериментальные

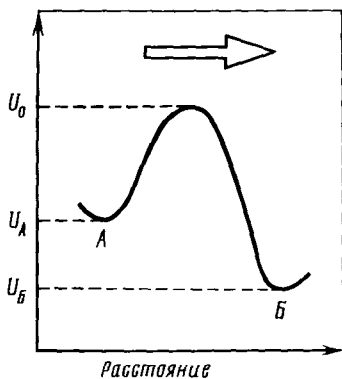


Рис. 17. Схема потенциальной энергии ( $U$ ) диффузии (по С.И. Смирнову [1971])

Стрелка — направление диффузии

значения  $D_0$  варьируют в очень широких пределах: от  $10^{-6}$  до  $100 \text{ см}^2/\text{с}$  в металлах и ионных слоях и от  $10^{-4}$  до  $1 \text{ см}^2/\text{с}$  в жидкостях.

Суммарное изменение химической энергии системы можно представить как суммы произведений удельных изменений свободной энергии реакций, происходящих в системе, на массу соответственно измененных или выщелоченных минеральных веществ. Однако поскольку большинство реакций связано с поступлением и

отводом вполне подвижных элементов и их соединений в систему или от нее, суммарное изменение химической энергии системы с весьма подвижными элементами можно определить по уравнению

$$dV_{ch} = \Sigma \Delta G(m_j - n_j),$$

где  $dV_{ch}$  — изменение химической энергии, вызванной переносом  $d_n$  молей вещества  $i$  из части системы;  $\Delta G$  — удельная свободная энергия;  $n_j$  и  $n_i$  — количество участвующих в реакциях преобразования весьма подвижных элементов, соответственно привносимых в систему или выносимых из нее.

Количественную оценку последних показателей, характеризующих минеральные преобразования и весьма подвижные химические элементы, проводят по результатам изучения подземного химического стока и гидрогеохимического стехиометрического баланса. Примеры его даны в работе В.П. Зверева [1983].

**Радиолиз природного вещества.** Работы по изучению действия излучения на твердое тело в рамках проблемы радиационно-химических исследований в СССР почти не проводились. Вместе с тем при воздействии излучений радиационной энергии в большинстве твердых тел происходит химические превращения, представляющие интерес с точки зрения осадочного процесса. В этом плане находит свое отражение одна из важнейших радиогеологических идей В.И. Вернадского, который указывал: "Надо количественно учесть то изменение, которое на фоне геологического времени производится  $\alpha$ -излучениями,  $\beta$ -лучами в химических равновесиях нашей планеты — в ее поверхностных оболочках прежде всего".

Радиоактивными являются все химические элементы с атомным номером более 83 (атомный номер Bi). Однако слабая радиоактивность обнаружена и у более легких элементов (Sm, Rb и др.) Атомы радиоактивных элементов неустойчивы и постепенно разрушаются, образуют новые атомы, новые химические элементы, отличные по своим свойствам от материнских элементов. Теория радиоактивного распада основана на том, что каждый отдельный атом распадается независимо от других атомов. Всякий радиоактивный распад сопровождается выделением каких-либо лучей (выбросов частиц) — так называемых  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -лучей, которые оказывают на материю различное воздействие физическое, химическое и биологическое. В результате взаимодействия с материей они способны вызывать возникновение вторичных  $\Delta$ -  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей.

$\alpha$ -лучи представляют собой поток положительно заряженных атомов гелия движущихся со скоростью  $(1,4 \div 2,06) \cdot 10^3 \text{ км/с}$ . Каждая  $\alpha$ -частица несет заряд равный двум элементарным зарядам, и имеет массу, равную учетверенной массе атома водорода. Величина пробега  $\alpha$ -частиц в воздухе 2,5—9 см, в твердых и жидких телах она сильно уменьшается. При своем движении  $\alpha$ -частицы черезвычайно сильно ионизируют воздух, образуя на своем пути до  $1,16 \cdot 10^5$  па

ионов на каждую  $\alpha$ -частицу.  $\beta$ -лучи представляют собой поток быстро движущихся электронов с зарядом, равным одному элементарному заряду, и массой, равной  $1/1840$  массы атома водорода. Скорость  $\beta$ -частиц  $(1-3) \cdot 10^4$  км/с.  $\beta$ -лучи обладают значительно большей проникающей способностью, чем  $\alpha$ -лучи, но ионизирующая способность их меньше. На своем пути  $\beta$ -частица образует от  $1 \cdot 10^3$  до  $2,7 \cdot 10^3$  пар ионов.  $\gamma$ -лучи, подобные рентгеновским лучам, представляют собой электромагнитные колебания, но с более короткой длиной волны — до  $1,5 \cdot 10^{-11}$  см.  $\gamma$ -лучи обладают наибольшей проникающей способностью (проходят через слой металла толщиной в несколько десятков сантиметров) и наименьшей ионизирующей способностью.

Поглощение  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей происходит по закону  $I = I_0 e^{-\mu d}$ , где  $I_0$  — интенсивность начального излучения;  $I$  — интенсивность излучения после прохождения слоя толщиной  $d$ ;  $\mu$  — коэффициент поглощения в данном веществе.

Способность радиоактивных излучений ионизировать газы является наиболее важным их свойством, которое используется при измерении количества радиоактивных элементов.

Таким образом, распад атомов сопровождается выбрасыванием  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц, количество которых соответствует числу распадающихся атомов. Однако радиоактивные превращения совершаются не только путем радиоактивного распада, но и путем захвата ядром атома электронов, находящихся на внешних орбитах ( $K$ -захват). Как первый, так и второй процесс приводят к изменению суммарного заряда ядра атома.

Известно, что место элемента в периодической системе Д.И. Менделеева определяет его атомный номер. Следовательно и физико-химические свойства этого элемента определяются величиной заряда ядра, выраженной в элементарных единицах заряда. После испускания ядра заряженной частицы суммарный заряд ядра изменяется и элемент занимает иное место в периодической системе: он превращается в другой элемент с новыми физико-химическими свойствами. Возможно развитие серии элементных превращений. Совокупность всех продуктов распада данного элемента получила название радиоактивного ряда или семейства.

Радиоактивные превращения подчиняются следующим правилам смещения в периодической таблице: 1) после испускания  $\alpha$ -частицы элемент передвигается на два места влево. Атомный вес при этом уменьшается на четыре единицы; 2) после испускания  $\beta$ -частицы элемент передвигается на одно место вправо. Атомный вес остается без изменения; 3) при  $K$ -захвате элемент передвигается на одно место влево. Атомный вес остается без изменения.

Эти правила позволили установить взаимную связь всех радиоактивных элементов и расположить их в периодической системе. Оказалось, что ряд элементов, отличающихся по атомному весу и радиоактивным свойствам, имеют одинаковый заряд ядра и, следовательно, занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Это явление носит название изотопии.

Действие ионизирующего излучения — один из наиболее эффективных способов введения энергии в химическую систему, поскольку вызываемое им повышение энергосодержания системы сопровождается резким изменением реакционной способности реагирующих веществ, усилением протекания тех или иных реакций и накоплением различных продуктов радиолиза [Шубин и др., 1974]. В облучаемой системе вода — минеральное и органическое вещество пород становятся возможными многие химические реакции, например окисление сульфидов, окисление и гидрогенизация органических веществ, связывание газообразного азота, разложение силикатов и многие реакции разложения одних и синтеза других соединений. В этом и заключается геохимическая функция радиолиза природного вещества, посредством которого осуществляется трансформация

лучистой энергии радиоактивного распада в газо-водонасыщенных горных породах в энергию химических реакций.

Модельные эксперименты по радиолизу системы вода—порода, выполненные при поглощенных дозах  $\gamma$ -излучения от  $10^{-1}$  до  $10^6$  Дж/кг, а также систематизация и научный анализ литературных данных позволили И.Ф. Вовку [1979] сделать некоторые выводы об участии этого процесса в постседиментационных преобразованиях и эволюции состава осадочных пород.

1. Органическое вещество (углеродистые соединения) — наиболее чувствительный компонент в системе вода—порода — под воздействием радиоактивных излучений легко окисляется гидроксильными радикалами, а также взаимодействует с атомарным водородом. В этой системе происходит радиологическое газообразование (накопление углекислого газа, водорода, метана и более тяжелых углеводородов) и обогащение жидкой фазы разнообразными органическими соединениями, такими, как фенолы, аминокислоты, гуминовые кислоты, газообразный азот, йод и др.

2. Участие радиолиза системы вода—порода в процессах растворения и осаждения обусловлено, с одной стороны, протеканием окислительно-восстановительных реакций, которые способствуют накоплению углекислоты, разнообразных органических кислот, переводят сульфиды в сульфаты, изменяют формы нахождения железа и других элементов с переменной валентностью, а с другой — радиационным ослаблением химических связей в кристаллических решетках минералов, образованием дефектов их структуры вплоть до полного разрушения решетки. Благодаря этому в жидкой фазе облученных проб накапливаются гидрокарбонаты, сульфаты, кремнекислота, многие рудные и породообразующие компоненты.

3. Особая роль в химических изменениях, вызванных радиоактивным распадом в земной коре, принадлежит воде, так как лучистая энергия приводит к возбуждению и ионизации ее молекул, следствием чего является высвобождение электронов, атомарного водорода и содержащих кислород гидроксильных радикалов — наиболее реакционноспособных частиц, известных в природе. Отмеченные продукты разложения (радиолиза) воды, а также неразложенные молекулы, получившие определенный избыток энергии по сравнению с исходными молекулами, в термодинамическом отношении неравновесны для системы в которой они появились. Будучи чрезвычайно реакционноспособными, они освобождаются от избыточной энергии, активно вступая в химическое взаимодействие с растворенным в воде веществом.

4. При оценках радиологического разложения воды в горных породах И.Ф. Вовк пользовался значением  $G(-H_2O) = 5$  молекул на  $1,6 \cdot 10^{-17}$  Дж, что создает определенный "запас прочности" в оценке геологических масштабов данного процесса. Тем не менее количество воды, радиолитически разложенной в осадочном чехле земной коры за периоды времени  $1 \cdot 10^3$ ,  $1 \cdot 10^9$  и  $4 \cdot 10^9$  лет, выражается огромными цифрами, равными 2,5; 26,2 и 128,2 млн км<sup>3</sup> соответственно.

Таким образом, радиолиз природного вещества в системе вода—порода является важнейшим энергетическим фактором в накоплении и выносе химических элементов из твердой фазы в жидкую и газовую.

#### МЕХАНИЗМ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ И МЕТОДЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ

Поток солнечной энергии падает на поверхность Земли и поглощается в соответствии с теплоемкостью физических тел. Вода, обладая самой высокой теплоемкостью, потребляет большую часть этой энергии. В результате в воде повышается кинетическая энергия молекул и происходит испарение. Поскольку сумма испарения равна сумме осадков, это тепло возвращается атмосфере при конденсации влаги.



Таким образом, физический процесс испарение-конденсация можно рассматривать как один из механизмов трансформации солнечной энергии. В соответствии с существующим круговоротом масс, участвующих в процессах осадения и испарения, в которые вовлекаются около  $3,05 \cdot 10^{23}$  кал/год солнечного тепла, вещество атмосферы, гидросферы и биосферы претерпевает эволюцию. Совершаясь периодически из года в год, круговорот воды и влаги, охватывающий практически все области поверхности Земли, является мощным фактором перераспределения вещества и энергии.

Гораздо сложнее механизм воздействия солнечного потока на твердое вещество. В отличие от воды оно гетерогенно. Вследствие этого все физические, физико-химические и биохимические процессы в зоне гипергенеза протекают преимущественно на поверхности раздела между твердой, жидкой и газовой фазами.

**Солнечная радиация в процессах физического выветривания горных пород.** Собственно физическое выветривание как процесс разрушения пород и образования в них новых поверхностей раздела совершается исключительно солнечной энергией в течение суточных, внутрисезонных и годичных энергообменных циклов. В высоких поясах и широтах, особенно в областях мобилизации и сноса исходного вещества, физическое выветривание явно доминирует над остальными. Энергетический эффект процессов выветривания определяется главным образом величиной поверхностной энергии минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности и тем больше, чем выше дисперсность частиц.

В результате колебаний температуры порода начинает испытывать механическое воздействие со стороны составляющих ее минералов, обладающих разными коэффициентами теплового расширения, и тем больше, чем больше амплитуда этих колебаний. В конечном счете, когда превышает предел прочности, в породе возникает микротрещиноватость. Начинается процесс разрушения — дезинтеграции породы, обнаруживаются новые поверхности, при этом работа совершается, в сущности, за счет солнечной энергии. В то же время величина свободной поверхностной энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентностью, ионным радиусом и др.).

Дезинтегрирование горных пород в природных условиях до различной степени дисперсности, каким бы путем оно не происходило, процесс эндотермический. Породы, вскрытые физико-химическими процессами, оказываются неравновесными с окружающей средой, поэтому подводимая энергия в виде механической или тепловой расходуется на нарушение сплошности твердого тела и увеличение его свободной поверхности.

Разрушение и измельчение горных пород ярко проявляются при транспортировке материалов текучими водами и при эоловом перемещении горных масс. Однако по данным В.П. Зинкевича, максимально измельчаются горные породы в прибрежной зоне морей, где пляжный материал перемещается под действием волн. Кинетическая энергия волн огромна. Установлено упорядоченное движение измельчаемых материалов: крупные галька и обломки движутся вверх по склону в ту область, где волна, разбиваясь о берег, совершает работу измельчения, и они выносятся за пределы действия волн. В процессе перемещения береговых наносов вверх по береговому склону происходит измельчение материала за счет взаимного истирания, обкалывания и шлифовки обломков, галечника или песка. Наблюдения В.И. Молчанова [1981] за поведением взвешенных в воде минеральных частиц в экспериментальных лотках и в природе выявили достаточно строгую закономерность: частицы размером менее 0,05 мм, будучи взмучены, не оседают даже при самых малых скоростях движения воды и выносятся за пределы активного волнения, где они опускаются на дно.

Таким образом, под дезинтеграцией понимается процесс механического разрушения породы, при котором происходит поглощение солнечной энергии, идущей на увеличение площади свободной поверхности. Частицы вещества (ионы, молекулы), находящиеся на поверхности, энергетически не эквивалентны таковым в глубине массы. Именно этим объясняется природа избыточной энергии на поверхности минерала.

До дезинтеграции минерал (порода) обладал определенным запасом объемной  $E_{об} = \omega V_1$  и поверхностной  $E_{пов} = \sigma S_1$  энергии, где  $\omega$ ,  $\sigma$  — удельная объемная и поверхностная энергии;  $V_1$  — объем;  $S_1$  — площадь свободной поверхности. В этом случае полная энергия минерала (породы) характеризуется как  $E = E_{об} + E_{пов} = \omega V_1 + \sigma S_1$ .

При дезинтеграции изменяется объем  $V_2$  и площадь  $S_2$  свободной поверхности, что можно выразить следующим уравнением:  $\omega V_1 + \sigma S_1 + E_{дез} = \omega V_2 + \sigma S_2$ . Тогда работа дезинтеграции будет равна  $E_{дез} = \omega(V_2 - V_1) + \sigma(S_2 - S_1) = \omega \Delta V + \sigma \Delta S$ . Это уравнение раскрывает физический смысл процесса дезинтеграции, а именно — переход объемной энергии  $\omega(V_2 - V_1) < 0$  в поверхностную  $\sigma(S_2 - S_1) > 0$ .

Покажем это на примере: возьмем породу с диаметром частиц 2 мм (мелкозернистый гравелит). Тогда объем частицы будет равен 8 мм<sup>3</sup>, а площадь 24 мм<sup>2</sup>. При последовательном уменьшении диаметра частиц вдвое объем каждой частицы (при каждом уменьшении диаметра из одной частицы будет образовываться восемь) будет уменьшаться, а суммарная площадь свободной поверхности увеличиваться, как показано в табл. 11.

Очевидно, что при делении частиц до размеров глинистой фракции (менее 0,001 мм) общая площадь свободной поверхности увеличивается более чем в 2000 раз. Соответственно изменится поверхностная и объемная энергии. Мелкие частицы более подвержены растворению, поскольку объемная энергия их по мере измельчения переходит в поверхностную, при этом повышается реакционная способность — частица становится химически неустойчивой. Следовательно дисперсация частиц породы является фактором, способствующим развитию у них химической неустойчивости.

Таким образом, выясняется разносторонняя роль теплового воздействия солнечных лучей на твердую фазу, которая проявляется, во-первых, в механическом разрушении породы, во-вторых, в повышении общего запаса потенциальной энергии в продуктах выветривания и способности их к перемещению, в-третьих, как следствие в формировании ее химической неустойчивости.

**Смачивание.** Поскольку в поверхностных условиях нашей планеты постоянно действует круговорот воды, необходимо рассмотреть процесс смачивания. Подавляющее большинство пород смачивается, т.е. обладает свойством удерживать на своей поверхности определенное количество воды. Выше отмечалась энергетическая неэквивалентность частиц на поверхности и в объеме минерала. Смачивание — процесс сглаживания этой неэквивалентности.

На вновь образовавшейся при дезинтеграции поверхности немедленно происходит адсорбция пара, его конденсация и образование связанных вод. Тонкие пленки воды в силу расклинивающего действия способствуют развитию микротрещиноватости, а следовательно, и прогрессивному механическому разрушению породы — дезинтеграции. С другой стороны, связанная вода будет уменьшать площадь свободной поверхности. Действительно, расположение молекул воды, концентрирующихся вблизи активных центров минерала, должно подчиняться внутренней структуре последнего, что приведет к сокращению свободной поверхности и увеличению объема, т.е. к процессу, в некотором смысле обратному дезинтеграции. При этом должно наблюдаться выделение тепла. Количество его, видимо, отражает разницу в величинах энергий связей, а движущей силой этого процесса является тепло конденсации воды на активны центрах.

Таблица 11

Взаимозависимость площади свободной поверхности и объема частиц при последовательном сокращении размера куба вдвое

Система вещества	Количество частиц при дроблении породы	Длина стороны куба, мм	Площадь частиц, мм <sup>2</sup>	Объем частицы, мм <sup>3</sup>	Площадь свободной поверхности 1 г породы, мм <sup>2</sup> /г
Песок	1	2	24	8	$1,15 \cdot 10^3$
	8	1	48	1	$2,30 \cdot 10^3$
	64	0,5	96	0,125	$4,60 \cdot 10^3$
	$5,1 \cdot 10^2$	0,25	192	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$9,20 \cdot 10^3$
	$4,1 \cdot 10^3$	0,125	384	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^4$
Супесь	$3,3 \cdot 10^4$	0,062	$0,768 \cdot 10^3$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$3,69 \cdot 10^3$
	$2,6 \cdot 10^5$	0,031	$1,536 \cdot 10^3$	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^4$
	$2,1 \cdot 10^6$	0,015	$3,072 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^5$
Суглинок	$1,6 \cdot 10^7$	0,0075	$6,144 \cdot 10^3$	$4,77 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^5$
	$1,3 \cdot 10^8$	0,0037	$1,228 \cdot 10^4$	$5,96 \cdot 10^{-8}$	$5,90 \cdot 10^5$
	$1,1 \cdot 10^9$	0,0018	$2,457 \cdot 10^4$	$7,45 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^6$
Глина	$8,5 \cdot 10^9$	0,0109	$4,915 \cdot 10^4$	$9,31 \cdot 10^{-10}$	$2,36 \cdot 10^6$
	$6,8 \cdot 10^{10}$	0,00045	$9,830 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^{-10}$	$4,73 \cdot 10^6$
	$5,5 \cdot 10^{11}$	0,00022	$1,966 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$9,45 \cdot 10^6$
	$4,4 \cdot 10^{12}$	0,00011	$3,932 \cdot 10^5$	$1,81 \cdot 10^{-12}$	$1,89 \cdot 10^7$
Коллоиды	$3,5 \cdot 10^{13}$	0,00005	$7,864 \cdot 10^5$	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$3,78 \cdot 10^7$

Таким образом, смачивание — процесс образования физически связанных вод. Количество таких вод не одинаково и особенно велико у тонкодисперсных пород.

Наиболее прочно связанные воды образуются вблизи координационно ненасыщенных ионов кристаллической решетки (Si и Al), в пределе достигаемой влажности, что по экспериментальным данным составляет 0,1  $\omega_{\text{мг}}$  (максимальной гигроскопичности). Вода дальней гидратации (рыхлосвязанная, полислоиная) образуется вблизи структурных групп (OH<sup>-</sup>) и обменных катионов (Na, K, Ca и др.), не превышая по массе 0,9 $\omega$ . В микрокапиллярах диаметром меньше 300 Å ( $3 \cdot 10^{-6}$  мм) при достаточном увлажнении образуются воды капиллярной конденсации. Количество их достигает  $\omega_{\text{ммв}} - \omega_{\text{мг}}$ , где  $\omega_{\text{ммв}}$  — максимальная молекулярная влагоемкость.

При большом диаметре пор (макрокапилляры) образуются осмотические воды, достигающие содержания, равного  $\omega_{\text{нс}} - \omega_{\text{ммв}}$  ( $\omega_{\text{нс}}$  — предел пластичности). В глинистых породах поровые воды практически полностью связаны. Процесс связывания вод ведет к уменьшению площади свободной поверхности и сопровождается выделением тепла.

Таким образом, смачивание, с одной стороны, есть процесс связывания вод, способствующий прогрессивному развитию дезинтеграции в силу расклинивающего действия образующихся тонких пленок воды, с другой — механизм перевода скрытой энергии свободной поверхности, генерирующейся при дезинтеграции в тепло, используемое при других процессах.

Согласно закону сохранения энергии, процесс смачивания можно описать

уравнением  $\sigma(S_2 - S_1) + \omega(V_2 - V_1) = \sigma(S_3 - S) + \omega(V_3 - V_2) + E_{\text{см}}$ . В левой части — энергия дезинтеграции. Преобразуя уравнение, получаем  $E_{\text{дез}} - E_{\text{см}} = \sigma(S_3 - S_2) + \omega(V_3 - V_2)$ .

Выделение энергии смачивания обусловлено приращением объема и уменьшением площади свободной поверхности, что подтверждает правильность развиваемых нами представлений о механизме смачивания — частицы со связанной водой занимают больший объем при меньшей площади свободной поверхности (см. табл. 11).

Поскольку термофизическое выветривание (разрушение) сплошных петрографических систем протекает во времени периодически, его можно представить, по данным П.Ф. Швецова [1974], в виде гармонического колебательного процесса. Полная энергия суточного или более продолжительного цикла нагревания-охлаждения  $E$  пропорциональна эффективной теплоемкости породы  $C_3$ , квадрату амплитуды  $\alpha$  и квадрату частоты (угловой скорости) температурных колебаний  $\nu$ . По аналогии с математическим выражением полной энергии механических колебаний запишем эту закономерность в форме  $E = 2\pi^3 C_3 \alpha^2 \nu^2$ .

В эффективную теплоемкость, кроме молекулярной, входят тепловые эффекты фазовых превращений  $\text{H}_2\text{O}$ . Особенно большое значение имеет замерзание воды в порах и тонких трещинах, большинство которых образуется термофизическим путем.

Обычное термофизическое выветривание (без фазовых превращений  $\text{H}_2\text{O}$ ) создает множество вторичных трещин в материнских горных породах. Это необходимое условие для развития смачивающего и морозного выветривания при нисходящих токах атмосферной влаги. Интенсивность физико-химических суточных энергообменных циклов в системе литосфера—атмосфера определяется данными многочисленных экспериментов. Установлено, что только термофизическое выветривание массивов и монолитов скальных пород превращает их в открытые системы, доступные влиянию водных растворов и газов.

**Солнечная радиация в процессах физико-химического выветривания горных пород.** Физико-химическое выветривание в природных условиях совершается за счет солнечной энергии. Одна часть ее усваивается поверхностью физически разрушаемой горной породы, другая — посредством соприкасающегося с ней водного раствора. Интенсивность процессов, происходящих на границе раздела твердой и жидкой фаз, определяется главным образом величиной поверхностной энергии минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности. Последняя тем больше, чем выше дисперсность частиц породы. С другой стороны, величина свободной поверхностной энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентностью, ионным радиусом и др.). Связанная вода, экранируемая полями активных центров, малоподвижна и не реакционноспособна. По мере удаления от границы раздела ориентирующее воздействие адсорбционных центров ослабевает и вода стремится по своей структуре к воде в объеме.

Основы теории физико-химического выветривания минералов и горных пород с учетом различных источников и видов трансформации энергии содержатся в труде В.И. Молчанова [1981]. Он экспериментально показал, что образование новой поверхности в изотермическом процессе сопровождается поглощением тепла из окружающей среды; последнее приводит к увеличению энтропии системы. Поэтому полная работа диспергирования с увеличением свободной поверхности на  $\Delta S$  выражается через  $A^1 = q\Delta S$ , где  $q$  — скрытая теплота образования  $1 \text{ см}^2$  новой поверхности.

Соответственно изменение энтальпии в процессе диспергирования описывается как  $\Delta H = \Delta S$ .

Изменение энтальпии в процессе превращения вещества, как известно, не зависит от пути, по которому протекал процесс, и однозначно определяется

как разность начального и конечного состояний:  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Следовательно, каким бы путем не образовалась тонкодисперсная минеральная система (путем механического перетирания, или чисто химического выветривания, или совокупностью механического и химического воздействия), изменение ее энтальпии (аккумуляция энергии) однозначно определяется разностью начального и конечного состояний. Ростом энтальпии при диспергировании измеряется изменение энергетического состояния твердых веществ. В самом общем определении активизация при диспергировании есть изменение запаса потенциальной (скрытой) энергии вещества. Она является сложным многоступенчатым физико-химическим процессом изменения физического состояния и химических свойств минеральных ассоциаций. На основании изучения активизации под воздействием механических сил В.И. Молчанов [1981] условно выделяет четыре ее ступени.

1. Стадия механического воздействия, которая предшествует разрушению. Механические силы еще не вызывают разрушения материала, так как не превышают его предела прочности, но они уже нарушают строение вещества. В нем формируются зоны остаточных напряжений и появляются дефекты кристаллической решетки.

2. Стадия разрушения. Энергия, аккумулированная в зонах остаточных напряжений, разряжается на стадии разрушения. Толчком для разрушения могут быть любые физические воздействия: смачивание, нагрев или охлаждение, не говоря уже об ударах или повторных механических нагрузках. На стадии разрушения подводимая механическая энергия и потенциальная (скрытая) энергия зон остаточных напряжений трансформируются в поверхностную энергию. В то же время образование новой поверхности сопровождается эмиссией электронов и излучением электромагнитных волн.

3. Тонкое измельчение. На этой стадии прирост свободной поверхности приобретает лавинный характер, соответственно стремительно возрастает запас поверхностной энергии. Величина поверхностной энергии растет пропорционально твердости минералов и степени их дисперсности. Табл. 12 отражает прирост поверхностной энергии минералов шкалы Мооса при их измельчении от 1 до 100 м<sup>2</sup>/г. Одновременно с накоплением поверхностной энергии вещества происходит изменение кристаллического строения измельченных частиц минералов. Измельчения в конечном итоге приводят к глубокой перестройке кристаллической решетки, что позволило В.И. Молчанову выделить четвертую ступень активизации.

4. Сверхтонкое измельчение. На этой стадии измельчения исходный минерал перестает существовать как таковой: кварц переходит в аморфный кремнезем, доломит и анкерит превращаются в механическую смесь простых карбонатов, а сложные алюмосиликаты распадаются на породообразующие окислы. Минеральное вещество, образованное после сверхтонкого измельчения, характеризуется новыми свойствами и, как правило, высокой химической активностью, обусловленной "избыточной" энергией. К основным механизмам физико-химических процессов, способствующих вовлечению солнечной энергии в длительные геологические циклы преобразования вещественного состава минералов и горных пород, относятся гидратация, гидролиз, растворение.

**Гидратация.** Это процесс образования химически связанных вод, который может рассматриваться как крайний случай смачивания и как стадия диспергации вещества до размера коллоидных частиц. В этом случае физически прочно связанная вода монослоя переходит в химически связанную или идет протонный метасоматоз, сопряженный с привнесением-выносом отдельных химических ионов. При образовании новой химической связи всегда получается выигрыш энергии.

В плагиоклазах и слюдах, по структуре близких к структуре глин, происходит вынос катионов, в первую очередь макроэлементов (Ca, Na, K, Mg, Fe). Протон, внедряясь на их место в пространственной структуре, разделяет ее на

Таблица 12

Аккумуляция энергии при диспергировании минералов шкалы Мооса (изменение поверхности энергии по расчету  $\sigma \Delta S$ ), по В.И. Молчанову [1981]

Минерал	Твердость по Моосу	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	Аккумуляционная энергия (кал/г) при различной степени дисперсности $S$ , см <sup>2</sup> /г				
			$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$
Алмаз	10	10000	2,4	12	24	120	240
Корунд	9	1550	0,36	1,8	3,6	18	36
Топаз	8	1080	0,25	1,25	2,5	12,5	36,2
Кварц	7	780	0,18	0,9	1,8	9,0	18,6
Ортоклаз	6	360	0,09	0,45	0,81	4,5	8,6
Апатит	5	190	0,04	0,20	0,45	2,0	4,54
Флюорит	4	150	0,03	0,15	0,36	1,6	3,59
Кальцит	3	80	0,02	0,10	0,19	0,96	1,92
Гипс	2	40	0,01	0,05	0,50	0,5	0,96
Галит	2	33	0,008	0,04	0,08	0,4	0,79
Тальк	1	20	0,005	0,02	0,05	0,24	0,48

слои из кремнекислородных тетраэдров и октаэдров гидраргиллита, где алюминий выступает уже в шестерной координации с кислородом и гидроксид-ионами.

Таким образом, гидратация глубинных минералов — это перестройка атомов внутренней структуры в соответствии с условиями поверхности Земли. Что касается пироксенов, то здесь, кроме перестройки структуры, для формирования глинистых минералов необходим привнос Al, поэтому чаще всего они растворяются.

В зоне гипергенеза процесс гидратации энергетически благоприятен для образования плагиоклазов, причем вещество должно пройти предварительную подготовку — обладать высокой удельной поверхностью на которой аккумулярована свободная энергия. Нет сомнения, что ее источником является внутренняя энергия минерала, выделенная на поверхности и ставшая активной при непосредственном участии солнечного излучения. Часть ее выделяется в виде тепла смачивания, а часть — в виде тепла гидратации. Тепло смачивания и гидратации, по-видимому, стимулирует процесс выщелачивания, который аккумулирует выделенную энергию в гидратных оболочках перешедших в раствор ионов. Далее действует механизм континентального стока, включающий механический сток обломочного и гидратированного глинистого материала. Континентальный сток обеспечивает седиментацию во внутренних и океанических бассейнах (рис. 18).

Одной из наиболее простых гидратирующих систем является пара гипс-ангидрит. Особенности гидратации-дегидратации сульфата кальция подробно описаны В.П. Зверевым [1983]. Равновесие между гипсом и ангидритом, по данным Е. Позняка, достигается при нормальном атмосферном давлении и температуре 42°C. Ниже этой температуры стабильной фазой будет гипс, а при более высокой — ангидрит.

Экспериментальные данные хорошо подтверждаются термодинамическими расчетами. Так, Р. Керн и А. Вайсброт [1966] показали, что свободная энтальпия реакции  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  равна нулю при  $T = 40^\circ\text{C}$ . При нормальном атмосферном давлении гипс находится в равновесии с ангидритом и водой при температуре 40°C. Выше 40°C  $\Delta G_T < 0$ , что свидетельствует об устойчивости ангидрита в присутствии воды. Ниже этой температуры находится область устойчивости гипса  $\Delta G_T^0 > 0$ , где  $G^0$  — свободная энергия образования.

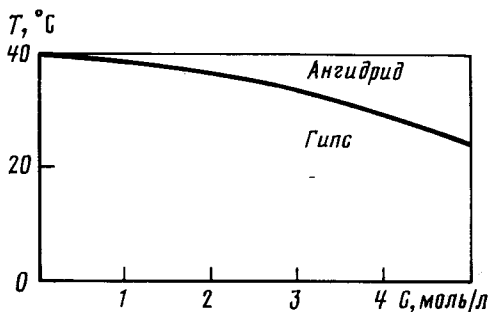


Рис. 18. Влияние минерализации воды на температуру равновесия гипс—ангидрид (по Р. Керну, А. Вайсброду [1966])

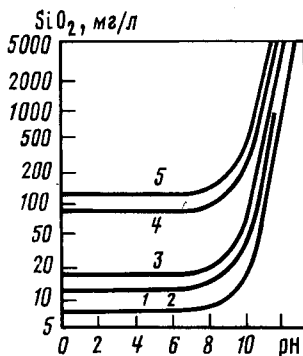


Рис. 19. Изменение растворимости различных форм кремнезема в воде в зависимости от рН при нормальных условиях (по Б.М. Мицюку, 1974 г.)

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

Таким образом, процессы, возникающие на границе раздела горных пород и подземных водных растворов, приводят во многих случаях к проникновению молекул воды в кристаллическую решетку минералов. В результате при определенных термодинамических параметрах образуются новые минералы.

**Гидролиз.** Гидролизом называется процесс химического разложения солей водой, содержащей, помимо молекул  $H_2O$ , ионы  $H^+$  и ионы  $OH^-$ , образующиеся в результате диссоциации воды. Концентрация этих ионов определяется по закону действующих масс:  $[H^+][OH^-]/H_2O = K_w$  при  $T=25^\circ C$ ,  $K_w = 10^{-14}$ . Константа равновесия реакций гидролиза  $K_{гидр}$  определяется соотношением между ионным произведением воды и константами диссоциации кислоты и основания. Например, при гидролизе солей (типа  $NaHCO_3$ ) одноатомного сильного основания и одноосновной слабой кислоты  $K_{гидр} = K_w/K_{кис}$ , где  $K_w$  и  $K_{кис}$  — соответственно константы диссоциации воды и кислоты. В этом случае в растворе накапливается ион  $OH^-$ , среда приобретает щелочные свойства и дает повышенный рН. При гидролизе солей, образованных одноатомным слабым основанием и одноосновной сильной кислотой,  $K_{гидр} = K_w/K_{осн}$  (где  $K_{осн}$  — константа диссоциации основания), в растворе накапливаются ионы  $H^+$ , реакция среды становится кислой и всегда дает низкий рН.

В соответствии со структурой минералов выделяются ряды их устойчивости. В ряду силикатов: оливин—гиперстен—авгит—роговая обманка—биотит—кварц и в ряду алюмосиликатов: Са-плагиоклаз — (Са—Na)-плагиоклаз — (Na—Са)-плагиоклаз — калиевый полевой шпат — мусковит — кварц — устойчивость минералов в зоне гипергенеза возрастает в направлении кварца. В этом же направлении уменьшаются температура кристаллизации, энергия кристаллической решетки, плотность минералов и величина отношения Si/O. Наиболее устойчивыми, помимо кварца, являются также минералы группы глин.

В зоне гипергенеза гидролизу, т.е. частичному или полному химическому разложению, чаще всего подвергаются силикаты. Алюмосиликаты замещаются гидрослюдами и минералами группы глин в силу близости их структур. Последнее важно еще и потому, что плагиоклазы составляют около 60% массы земной коры. В их кристаллической решетке находятся ионы щелочных и щелочноземельных элементов (Na, K, Ca, Mg), связывающие между собой кремнекислородные тетраэдры, слоистые группы (мусковит) и т.д. Как правило, связь катионов с кремнекислородными и алюмокремнекислородными группами, цепочками и слоями является ионной. В процессе гидролиза силикатов, который

особенно интенсивно происходит, когда минералы находятся в тонкодисперсном состоянии, ионы водорода замещают в кристаллической решетке катионы металла, переходящие в водный раствор. Сами же алюмосиликаты замещаются качественно новыми формами — глинами.

Механизм замещения связан также с обменными между подземными водными растворами и горными породами процессами, захватывающими более глубоко кристаллическое вещество (абсорбция). В них главную роль играют ионы водорода. Интенсивность абсорбционных процессов определяется не содержанием коллоидов, которые могут вообще отсутствовать в породах, а концентрациями Н в воде и другими факторами. Эти обменные процессы обуславливают не только метаморфизацию ионно-солевого состава газоводных растворов, но и глубокие преобразования в минеральном составе вмещающих их пород. Сущность преобразования заключается в том, что ионы водорода, обладая наименьшими по сравнению с другими катионами размерами, внедряются в кристаллическую решетку минералов и вытесняют из нее  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ . Подобные явления, как уже говорилось, происходят в верхней части коры выветривания, но могут иметь место и в более глубоких горизонтах. Этот процесс называют выщелачиванием алюмосиликатов. В отличие от процесса растворения, при котором кристалл разрушается полностью, выщелачивание алюмосиликатов ведет к перестройке структуры кристаллической решетки минерала (без ее нарушения) и к образованию новых минералов.

Процесс гидролиза вызывает существенные изменения состава жидкой и твердых фаз. Изъятие из водного раствора ионов водорода приводит к накоплению  $\text{OH}^-$  и, следовательно, к образованию воды с высоким значением рН, возникновению новых минеральных видов и формированию металлоносных подземных водных растворов.

Растворение. Процессы растворения минерального вещества имеют широкое распространение при взаимодействии горных пород с природными водами. С одной стороны, это взаимодействие приводит к растворению как отдельных зерен, так и больших массивов горных пород, с другой — к переходу в водные растворы целого ряда химических элементов и их комплексов.

В зоне гипергенеза максимальному изменению подвергаются изверженные и метаморфические породы, при этом наиболее неустойчивы пироксены и плагиоклазы. Осадочные породы испытывают главным образом физическое выветривание.

Классический подход к минеральным изменениям в зоне гипергенеза по типу твердое вещество — растворение — образование в водном растворе нерастворимого вещества — выпадение последнего в осадок, по-видимому, не удовлетворителен, так как не может объяснить все наблюдаемые закономерности. В частности, устанавливается что, как правило, происходят не простое растворение и кристаллизация, а замещение первичных минералов с полным сохранением их формы и объема.

Процесс растворения твердых кристаллических веществ состоит в разрушении кристаллической решетки минералов в результате электростатического и теплового воздействия молекулы воды на ионы, связанные в ней силами электростатического притяжения; при этом энергия растворения соответствует разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации. По данным К.Б. Яцимирского (1951 г.) энергия кристаллической решетки в общем виде равна:

$$U_{\text{КА}} = \Delta H_{\text{КА}}^0 + \Delta H_{\text{К}}^0 + \Delta H_{\text{А}}^0,$$

где  $U_{\text{КА}}$  — энергия кристаллической решетки соли;  $\Delta H_{\text{КА}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{К}}^0$  и  $\Delta H_{\text{А}}^0$  — теплота образования кристаллической соли и газообразных катиона и аниона соответственно.



В коре выветривания, где породы подвергаются разрушению и диспергированию, создаются наиболее благоприятные условия для процесса растворения. Количественная сторона его определяется: 1) степенью измельчения породы и соотношением между ее весом и объемом воды, соприкасающейся с ней; 2) временем взаимодействия воды с породой и степенью "свежести" поверхности последней; 3) величиной рН, при понижении которой (под действием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , гумусовых кислот, перехода  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) скорость процесса увеличивается.

Благоприятная обстановка для реализации процесса растворения создается также в тектонических зонах и в ослабленных приконтактных пространствах, где горные породы подверглись частичному разрушению, а кристаллические решетки имеют "рыхлую структуру", что облегчает и активизирует процесс растворения. При взаимодействии твердой фазы с жидкой одновременно протекают два процесса: переход ионов из твердого состояния в водный раствор и обратно. В зависимости от преобладания одного из них происходит растворение или кристаллизация. Когда скорости обоих процессов выравниваются, между ними наступает равновесие.

Хорошо растворяющимися порообразующими минералами являются кальцит, доломит, гипс, ангидрит и галит. По данным В.П. Зверева [1983], растворимость в дистиллированной воде, г/л: кальцита — 0,013, доломита — 0,02, гипса — 2,1—7,3, галита — до 318.

Скорость растворения кремнезема определяется расщеплением (Si—O—Si)-связи. Как отмечает Б.М. Мицюк (1974 г.), химическое взаимодействие на границе радиуса кремнезем—вода приводит к тому, что вначале происходит гидратация поверхности кремнезема, а затем медленное растворение. Процесс растворения кремнезема является каталитическим и ускоряется в нейтральной и щелочной средах. На растворимость кремнезема особенно значительно влияет температура, с ростом которой растворимость линейно увеличивается и достигает 350—400 мг/л при 100°С.

На рис. 19 показано различие в растворимости аморфного и кристаллического кремнезема, что связано, вероятно, с высокой степенью упорядоченности структуры и с качественно другим типом связи в кристаллических формах. При повышении температуры и  $\text{pH} > 8$  равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

Следовательно, из всех рассмотренных процессов, по-видимому, только при дезинтеграции может активно аккумулироваться солнечная энергия. Остальные гипергенные процессы (смачивание, гидратация, гидролиз и растворение), в сущности, являются механизмами ее трансформации из одного вида в другой. Рассмотренные механизмы стали действовать с момента появления в геологической истории Земли гидросферы, при регулярном круговороте воды, обеспечившем концентрацию аккумулированной солнечной энергии в процессе седиментогенеза.

**Солнечная радиация в энергетике процессов биохимического выветривания горных пород.** С возникновением биосферы на первый план выдвигается фотосинтез как мощный фактор аккумуляции солнечной энергии. В свою очередь, фотосинтез как биологический процесс стал возможным лишь при возникновении в атмосфере слоя озона, поглощающего ультрафиолетовое излучение Солнца. Все известные фотосинтезирующие организмы используют только видимую (0,38—0,74 мкм) область света.

В основе всех проявлений жизни лежат метаболические реакции, включающие реакции разложения (катаболические, обычно с выделением энергии) и синтеза (анаболические). Эти реакции находятся в состоянии динамического равновесия.

Для прохождения таких антагонистических процессов, как катаболизм и анаболизм, требуются определенные затраты энергии. Энергии, выделяющейся при катаболизме, как правило, не хватает для поддержания динамического равновесия с процессами анаболизма. Источником энергии этих процессов являются окислительно-восстановительные реакции, в основе которых лежит процесс пе-

переноса электрона от восстановителя к окислителю. С точки зрения физикохимии изменение свободной энергии таких реакций описывается уравнением  $\Delta G = nF(E_h)$ , где  $\Delta G$  — изменение свободной энергии реакции;  $n$  — число электрохимических эквивалентов (электронов или атомов водорода);  $F$  — число Фарадея;  $E_h$  — окислительно-восстановительный потенциал.

В отличие от физико-химических стандартных условий в физиологических процессах  $pH = 7$ , а не ноль, тогда  $E_h = 0,0434 \Delta G/n + 0,414$ .

Кислотность или щелочность среды определяются степенью гумидности или аридности климата и химическим составом выветривающегося субстрата. Особенно высокая кислотность создается при выветривании дисульфидов (или самородной серы) при отсутствии нейтрализаторов. Средний уровень окисленности определяется по реакции перехода закисного железа в окисное и обратно, поскольку железо является наиболее распространенным элементом земной коры [Щербина, 1972].

Важнейшими факторами процессов биохимического выветривания являются вода и живое вещество. В результате биологической деятельности и круговорота воды и атомов образуются химически активные вещества ( $O_2$ ,  $CO_2$ , органические кислоты и др.), определяющие формирование важнейших особенностей зоны гипергенеза — щелочно-кислотной и окислительно-восстановительной зональностей, с которыми связано образование в коре выветривания, почвах, илах и водоносных горизонтах кислых, щелочных, окислительных и восстановительных сред. Биохимические среды определяют также неравновесность большинства систем зоны гипергенеза, богатство их свободной энергией. Влияние энергии биологического круговорота по мере распространения жизни на Земле все больше воздействовало на процессы выветривания, увеличивая их эффективность.

По характеру жизнедеятельности органического мира П.В. Ивашов [1971] выделяет две большие группы биологических факторов выветривания.

Первая группа биологических факторов связана с процессами жизнедеятельности растительности (высших растений и литофильной флоры). К факторам этой группы относятся:

1. *Приуроченность литофильной флоры к определенным комплексам пород и минералов.* Так, лишайники тяготеют к минералам и породам, богатым Са и Mg.

2. *Механическое разрушение минерального субстрата корневыми системами растений.* В клетках корней деревьев развивается давление до 100 атм, что достаточно для разрыва сплошности кристаллических пород. Давление корней высших сосудистых растений достигает 15 атм. В этом случае почвообразующие породы, ослабленные другими факторами выветривания, подвергаются медленному механическому дроблению. Лишайники могут отрывать кусочки минерального субстрата чешуйчатой формы, и вовлекать их в неизменном виде в собственную ткань и, проникая в глубь породы на 1—2 мм, нарушать сплошность поверхности пород. Это облегчает разрушающее действие других факторов гипергенеза.

3. *Химическое выветривание при действии на минеральный субстрат выделений из корневых систем растений.* Активное воздействие корневых систем на минеральный субстрат обусловлено выделением ими ферментов. Таких ферментов насчитывается более 450 видов, а по структуре их разделяют на две группы: белковые, обладающие каталитическими свойствами, и ферменты, состоящие из белковой и небелковой частей, — они наиболее активны и вступают в химическое взаимодействие с минеральным субстратом. В результате биохимических реакций такого рода выделяются углекислота, водород, сероводород, аммиак, метан и др.

Известно, что углекислота не только является конечным продуктом биохимических взаимодействий ферментов с минеральным субстратом, но и выделяется в чистом виде корнями растений, а также в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Механизм химического воздействия ее на минералы достаточно хорошо изучен. Наиболее эффективен он в присутствии растений — окончания

корневых волосков непрерывно поставляют в минеральный субстрат углекислоту и ионы Н, создавая вокруг минерала кислую среду. Для питания растения корневые волоски извлекают из минералов Са, К, Mg и другие химические элементы, обменивая их в эквивалентном количестве на Н.

Таким образом, в случае карбонатного субстрата должны возникать хорошо растворимые гидрокарбонаты, выносимые из зоны активного водообмена. В случае силикатных минералов при хорошей промываемости пород могут образоваться каолины и бокситы, при застойном водном режиме — монтмориллониты. Кроме ферментов и углекислоты, корневые системы растений способны выделять низкомолекулярные органические кислоты: уксусную, щавелевую, винную, лимонную, аспаргиновую, янтарную, масляную и др. Эти кислоты значительно сильнее, чем угольная. Наиболее энергично воздействуют на минеральный субстрат лимонная и винная кислоты, которые извлекают, кроме щелочных и щелочноземельных элементов, Al и Fe. Вследствие комплексообразующего действия облегчается поступление в раствор и Si.

4. *Воздействие гумусового вещества и его производных.* Органическое вещество, содержащееся в почвах, делится на гумифицированное и негумифицированное. Первое состоит из гуминовых и других перегнойных кислот, которые образовались в результате жизнедеятельности микроорганизмов и процессов последующей поликонденсации. К негумифицированному ОВ относится живое вещество, отмершие ткани растений, животных, микроорганизмов и продукты их распада.

В гуминовой части ОВ наиболее активны фульвокислоты (кремневая и апокреновая), для которых характерна высокая степень диссоциации, что и определяет их воздействие на силикаты и алюмосиликаты. Образуя растворимые комплексные соединения с алюминием, железом и другими элементами, фульвокислоты способствует их выносу в нижние горизонты, где при определенных рН и Eh они могут выпадать в осадок.

Роль гуминовых кислот наиболее ярко проявляется в ходе окислительно-восстановительных реакций, что обусловлено наличием спиртовых, карбоксильных, карбонильных, хинонных, метаксильных функциональных групп, а также фенольных гидроксидов. Каждая из этих групп обладает специфической биохимической активностью. Так, карбоксильные (и фенольные гидроксилы) группы способны обменивать Н<sup>+</sup> на К, Na, Са, Mg и др. Хинонные группы, наоборот, могут служить акцепторами Н<sup>-</sup>-иона и, следовательно, определять ход реакций окисления.

Вторая группа биологических факторов связана с жизнедеятельностью микроорганизмов и некоторых низших животных (например, дождевых червей, термитов и др.). К факторам этой группы относятся:

1. *Воздействие на минеральный субстрат простейших неспецифических микроорганизмов.* Действие этого фактора обнаруживается как на высоте свыше 5000 м — на скальных породах, лишенных других видов жизни, так и в песках пустыни. Источником питания микробов служит минеральный субстрат, что подтверждается химическими анализами — в корочке выветривания мощностью 1—2 мм повышаются содержания Mg, Са, К, Al, Fe, азотных соединений и кремнезема. Обнаружено вторичное минералообразование (гидрослюды, серицит и др.). Такие бактерии и микробы могут использовать в качестве источника питания прижизненные выделения лишайников и других свободноживущих водорослей. Отдельные же виды — прототорфы — способны (за счет углекислоты атмосферы и энергии, выделяющейся при окислении горных пород) синтезировать органическое вещество. Кроме того, прототорфы синтезируют и выделяют на минеральный субстрат азотную, азотистую и серную кислоты.

2. *Воздействие специфических микроорганизмов.* Железобактерии — нитчатые их формы способствуют окислению железа, другие формы — восстановлению; сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты, продуцируя сероводород; тионовые серобактерии способствуют окислению полиметаллов,

причем процесс идет в 10 раз быстрее, чем химическим путем; силикатные бактерии, обычно концентрирующиеся вблизи корней растений, особенно интенсивно воздействуют на алюмосиликаты, высвобождая из них микроэлементы и катионы дальней структуры. Высвобожденные элементы (К, Са, Mg и др. — из алюмосиликатов, Р — из фосфоритов и апатитов) используются растениями в ходе их жизнедеятельности. Таким образом, существует своеобразный симбиоз силикатных бактерий и растений.

3. *Воздействие гетеротрофных бактерий, использующих как источник энергии минеральное и органическое вещество.* Наиболее характерны они в анаэробных условиях, однако отмечаются случаи, когда под их воздействием в верхней части зоны гипергенеза могут возникать локальные участки, характеризующиеся восстановительной обстановкой (массивы торфа, сульфидные грязи и др.).

4. *Деятельность живых организмов, уплотняющих или разрыхляющих (продельвание нор, ходов и др.) породы.* Одновременно они воздействуют на минеральный субстрат специфическими продуктами, выделяющимися при их жизнедеятельности. Этот фактор мало изучен.

Между рассмотренными биологическими факторами зоны гипергенеза существуют закономерные временная и пространственная связи, определяющие направленность процессов выветривания. Так, прототорфы, первыми поселяясь на еще безжизненных горных скалах, как бы подготавливают обстановку для существования синезеленых водорослей, грибов, актиномицетов и других микроорганизмов, которые, в свою очередь, создают условия для жизнедеятельности мезофильной флоры (лишайников), сменяющейся зелеными мхами и далее — сосудистыми высшими растениями. По мере развития и усиления степени воздействия биологических факторов на минеральный субстрат увеличивается и мощность коры выветривания — от тонкой корочки (1—2 мм) до нормального почвенного профиля.

Таким образом, жизнедеятельность микроорганизмов является мощным фактором преобразования верхнего слоя земной коры и широкого вовлечения в биологический круговорот химических элементов, входящих в состав кристаллических решеток минералов. Это обусловлено потребностями живых организмов в микроэлементах как продуктах питания и возможностью использования некоторых химических элементов в качестве источника энергии.

Под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов происходит не только распад, но и образование других минералов. Вторичные минералы могут возникать в результате химической перестройки того или иного исходного минерала или вследствие химической реакции между микробными метаболитами. Наконец, новообразованный минерал может сам по себе быть продуктом микробного метаболизма. Некоторые железистые минералы представляют собой окристаллизованные конечные продукты обмена веществ микроорганизмов, разрушающих железоорганические соединения или окисляющих закисные соли железа. При изучении отдельных образцов гётита при больших увеличениях светового микроскопа (после соответствующей обработки и окрашивания препаратов) обнаруживается, по данным Т.В. Аристовской, что этот минерал состоит из бактериальных отложений, содержащих мумифицированные клетки.

#### ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ОСНОВНЫХ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

При оценке гипергенных процессов в первую очередь возникает вопрос об источнике энергии, который рассматривается как причина, вызывающая, стимулирующая и поддерживающая ход того или иного процесса. К основным определяющим процессам энергетических систем в зоне гипергенеза относятся дезинтеграция, смачивание, гидротация, фотосинтез, выщелачивание, растворение, окисление, восстановление и др.

Прогрессирующее развитие гипергенных процессов обеспечивается поглощением и трансформацией того или иного количества энергии Солнца как постоянно

Таблица 13

Соотношение уровней энергообмена основных необратимых гипергенных процессов

Размер частиц объекта, см	Энергетическая система	Основной процесс	Общий энергетический потенциал, кал/год
$10^{-8}$ $10^{-7}$ $10^{-6}$	Атомы, ионы и молекулы	Выщелачивание (растворение)	$n \cdot 10^{18}$
$10^{-5}$	Коллоиды	Гидратация минералов (химически связанные воды)	$n \cdot 10^{18}$
$10^{-4}$ $10^{-3}$	Глина	То же	$n \cdot 10^{18}$
$10^{-2}$	Суглинок	Смачивание (физически связанные воды)	$n \cdot 10^{18}$
$10^{-1}$	Супесь	Дезинтеграция	$n \cdot 10^{19}$
	Песок	"	$n \cdot 10^{19}$
$10^0$	Гравий	"	$n \cdot 10^{19}$
$10^1$	Щебень	"	$n \cdot 10^{19}$
$10^2$	Валуны	"	$n \cdot 10^{19}$
$10^8$	Поверхность Земли	Эндогенный поток тепла	$n \cdot 10^{19-20}$
	Биосфера	Фотосинтез	$n \cdot 10^{20}$
$10^9$	Атмосфера	Круговорот влаги	$n \cdot 10^{23}$
$10^{22}$	Галактика	Поток солнечного тепла	$n \cdot 10^{24}$

действующего источника. Раз происходит поглощение энергии Солнца, то, естественно, идет либо накопление ее Землей, либо переизлучение в ином диапазоне длин волн. Однако из этого не следует, что Земля разогревается, поскольку работа, совершенная под воздействием солнечного излучения, приводит к качественно новым формам движения материи на другом энергетическом уровне. В истории геологического развития Земли последовательно возникали ее внутренние оболочки, кора, био-, гидро- и атмосфера. Хотя последовательность возникновения геосфер ясна, тем не менее проблема соотношения экзогенных и эндогенных источников энергии в настоящее время не может быть решена однозначно. Это объясняется невозможностью или малой точностью измерения энергии, аккумулирующейся или трансформирующейся в ходе геологических процессов. Сложность состоит еще и в том, что мы имеем дело с развивающейся системой, находящейся в состоянии динамического равновесия, для поддержания которого всегда необходимы энергетические затраты.

В первом приближении необходимо ограничиться теми связями, которые в энергетическом выражении укладываются в диапазоне  $10^{18}$ — $10^{24}$  кал/год. Например, можно не рассматривать эффекты трения в коллекторах при подземном стоке, эффекты окисления битумов, торфа и другие, которые в глобальном плане не выходят за пределы этого интервала. Такой подход позволяет выделить в общей системе процессов зоны гипергенеза ряд механизмов трансформации солнечной энергии (табл. 13).

**Круговорот влаги.** Охватывает практически все области поверхности Земли и находится под активным воздействием солнечной радиации. В основе его лежит процесс испарения-конденсации, в который вовлекается (исходя из равенства масс осадков и испарения) около  $3,05 \cdot 10^{23}$  кал/год солнечного тепла. Эта величина весьма близка к альбедо на границе Земли с космосом ( $4,02 \cdot 10^{23}$  кал/год). Этот процесс является источником и движущей силой других процессов, стоящих ниже по энергетическому уровню.

Все химические реакции и фазовые переходы сопровождаются определенным

энергетическим эффектом, т.е. выделением или поглощением энергии в том или ином виде и количестве. Чаще всего наблюдается выделение или поглощение теплоты. Количественно энергетический эффект выражается посредством уравнения реакции с указанием количества выделенной или поглощенной энергии. Значение выделенной или поглощенной энергии обычно записывается в правой части уравнения соответственно со знаком плюс или минус.

Любое вещество обладает запасом внутренней энергии, который складывается из энергии движения (поступательного, вращательного, колебательного) всех составляющих данное вещество частиц — молекул, ионов, атомов, электронов, атомных ядер, нуклонов и т.д.; в запас внутренней энергии не входят энергия механического движения тела и энергия положения его в гравитационном поле. Величина внутренней энергии и, таким образом, энтальпии определенной массы данного вещества зависит от его химической природы, агрегатного состояния и температуры. Последовательность агрегатных превращений с повышением температуры показывает, что вещества обладают наибольшим запасом внутренней энергии, а следовательно, и наибольшей энтальпией в газообразном состоянии. В жидком и особенно в твердом кристаллическом состоянии этот запас меньше. Отсюда ясно, что фазовые переходы должны сопровождаться энергетическими эффектами: выделением энергии при переходе вещества из состояния с большей энтальпией в состояние с меньшей энтальпией и поглощением энергии при обратном переходе. Таким образом, сжижение газа (или пара) и кристаллизация жидкости — процессы экзотермические, а испарение жидкости и плавление кристаллов — эндотермические.

Каждый фазовый переход определенной массы данного вещества характеризуется определенным энергетическим эффектом, который называется теплотой (или энтальпией) соответствующего перехода. Так, количество энергии, выделяющейся при сжижении одного моля (грамма) газа (или пара), называется теплотой сжижения, а при кристаллизации моля (грамма) жидкости — теплотой кристаллизации. Количество энергии, необходимой для расплавления моля (грамма) кристаллов, называется теплотой плавления, а для испарения моля (грамма) жидкости — теплотой испарения. Теплота сжижения определенного вещества численно равна теплоте его испарения, а теплота кристаллизации — теплоте растворения, только они имеют разные знаки.

**Энергетические эффекты дезинтеграции.** Энергию дезинтеграции можно оценить приблизительно, так как отсутствуют данные об объемах пород различного типа (изверженных, метаморфических и осадочных), подвергающихся ежегодно диспергированию. Свободная энергия вновь образовавшихся поверхностей разрыва горных пород находится в пределах от  $1,00 \cdot 10^{-4}$  (песчаник) до  $6,195 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> (кварцит), в среднем ее можно принять за близкую к величине  $4,8 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> (гранит, мрамор —  $5,316 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>; кварц —  $3,001 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>). Следовательно, для оценки необходимо определить, насколько увеличивается площадь свободной поверхности разрушающихся пород.

Дробление вещества, состоящего из частиц диаметром 2 мм, до глинисто-коллоидной фракции дает приращение площади свободной поверхности примерно в  $3 \cdot 10^4$  раз, т.е.  $S_{\text{дез}} = 3 \cdot 10^4 S_{\text{нач}}$  (см. табл. 11). Принимая величину выноса взвешенного вещества в океан равную  $(2-3) \cdot 10^{16}$  г/год, по методу Барта получаем общую массу вещества, образующегося при выветривании пород —  $(2,37-3,55) \cdot 10^{16}$  г.

Если это породы типа базальтов с  $S_{\text{нов}} = 10^2$  см<sup>2</sup>/г, то приращение площади свободной поверхности составит  $S_{\text{дез}} = 10^2 \cdot 3 \cdot 10^4 \cdot (2,37-3,55) \cdot 10^{16} = (7,11 - 10,65) \cdot 10^{22}$  см<sup>2</sup>/год. Тогда работа дезинтеграции, согласно принятой выше величине энергии образования новой свободной поверхности и формуле, будет равна  $E_{\text{дез}} = \omega(V_3 - V_1) + \sigma(S_2 - S_1) = \omega \Delta V + \sigma \Delta S = 7,11 \cdot 10^{18} - 1,07 \cdot 10^{19}$  кал/год.

Эта оценка приближенна, но она необходима для дальнейших сопоставлений. Для более точных расчетов следует учитывать, что энергия свободных поверхно-

стей карбонатов и слабоцементированных кремнистых пород равна  $n \cdot 10^{-3}$  [Дж/см<sup>2</sup>]; энергия пород, состоящих из цепочных силикатов,  $n \cdot 10^{-4}$  [Дж/см<sup>2</sup>], а из островных и кольцевых —  $n \cdot 10^{-3}$  [Дж/см<sup>2</sup>]. Величины площади их свободной поверхности равны соответственно  $n \cdot 10^2$ ,  $n \cdot 10^3$ ,  $n \cdot 10^4$ ,  $n \cdot 10^6$ ,  $n(10 \div 10^3)$  [см<sup>2</sup>/г]. Зная минеральный состав и объемы разрушающихся пород, можно оценить энергетические затраты на этот процесс.

**Энергетические эффекты смачивания.** Формирование механического стока усложнено физико-химическим и химическим взаимодействиями на границе свободная поверхность породы — вода. Вероятно, скрытая энергия будет складываться из разности энергий свободных поверхностей пород и энергии связи молекул воды. Определение последней затруднительно. Однако можно оценить долю энергии, которая переводится в неработоспособную (неактивную) форму в процессе смачивания.

Направленность процессов в системе свободная поверхность породы — вода зависит главным образом от природы свободной поверхности, обусловленной внутренней структурой. Минералы с хорошо развитой пространственной структурой (кварц) содержат минимальное количество физически связанной воды. Наоборот, у плагиоклазов, амфиболов и слюд процесс прогрессирует до образования химически связанных вод.

Поскольку экспериментальные данные по поверхностной энергии большей части горных пород отсутствуют, характер взаимодействия можно оценить только ориентировочно по теплоте смачивания, которая рассматривается как разность значений поверхностной энергии для твердой и жидкой фаз. Теплота смачивания  $W_{см}$  эквивалентна уменьшению поверхностной энергии твердой фазы, т.е.  $W_{см} = W_{тв} - W_{ж}$ , где  $W_{тв}$ ,  $W_{ж}$  — поверхностная энергия соответственно твердой и жидкой фаз ( $W = \sigma \Delta S$ ).

Величины теплоты смачивания составляют (в Дж/г): для песков 349,5—353,7; супесей — 353,7—357,9; суглинков — 357,9—383,0; глин — 385,1—460,4. Теплота смачивания становится ощутимой при размерах частиц менее  $10^{-3}$  мм и может достигать 335,0—460,4 Дж/г. Тогда, исходя из массы взвешенного вещества, выносимого в Мировой океан ( $3 \cdot 10^{16}$  г/год), теплота смачивания равна  $(2,4—3,3) \cdot 10^{18}$  кал/год. Таким образом, устанавливается определенная зависимость величины теплоты смачивания от дисперсности горных пород: чем мельче частицы, тем больше их поверхностная энергия и тем большую роль приобретают электрохимические явления, повышающие эффективность этого процесса.

**Энергетические эффекты гидратации.** Известно, что при вхождении одного моля H<sub>2</sub>O в структуру минерала (гидратация) выделяется 38 кДж (2100 Дж/г) тепла [Тимофеев, Щербаков, 1979]. Принимая среднее количество химически связанной воды в глинистых частицах равным 10% по массе, т.е.  $10^8$  г/год, получим величины гидратации минералов —  $(1,0—1,5) \cdot 10^{18}$  кал/год.

Суммированные энергии смачивания и гидратации составляют  $(3,4—4,8) \cdot 10^{18}$  кал/год, или 40% от энергии дезинтеграции. Остальная часть этой энергии поступает в скрытой форме в виде континентального механического стока осадков в бассейн седиментации. Наряду с неорганическим материалом сюда попадает и органический, но его очень мало. Большую роль при этом играют органические коллоиды, которые вместе с глинистыми частицами составляют устойчивые дисперсные системы.

**Энергетические эффекты фотосинтеза.** Появление биосферы — важнейший этап в развитии земной поверхности прежде всего потому, что живое вещество накапливает и сохраняет в своей биомассе солнечную энергию, преобразуя ее в энергию органических соединений. Основная специфика биосферы заключается в том, что она управляет законами взаимодействия физических и биологических форм движения материи. С одной стороны, живое вещество в существенной степени определяет микроклимат на месте обитания организмов, а с другой — хорошо известна за-

висимость жизнедеятельности организма и строения биоценозов от физических условий. Биосфера является саморегулирующей системой.

В.И. Вернадский, развивая идеи Р. Майера и других ученых, впервые обратил внимание на то, что живое вещество не только накапливает энергию в своей биомассе, но и обогащает энергией окружающую внешнюю среду. С энергетической точки зрения главным источником свободной химической энергии в биосфере служат микробиологические и биохимические процессы разложения органических веществ. В ходе их выделяются такие химически активные вещества, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , аммиак, разнообразные органические соединения и др. По данным А.И. Перельмана [1987], наиболее энергично это разложение протекает в илах теплых морей и почвах гумидных тропиков, но органические вещества разлагаются и в холодных илах, и в горизонтах подземных вод, и во многих других обстановках биосферы.

Конечно, все энергетические процессы в биосфере, происходящие в течение геологического времени, подчиняются законам термодинамики. В соответствии со вторым законом термодинамики биохимические процессы направлены в сторону равновесия, которое, однако, не достигается, так как в результате разложения органических веществ и других процессов система постоянно обогащается свободной энергией.

Аккумуляция солнечного тепла при фотосинтезе ни у кого не вызывает сомнения, однако относительно ее величины мнения исследователей расходятся. Наиболее приемлемы данные Шмидта [Айзекс, 1971], по которым количество чистой энергии составляет (в кал/год): фотосинтез на суше —  $2,7 \cdot 10^{20}$ ; фотосинтез на море —  $1,8 \cdot 10^{20}$ ; используемой травоядными —  $3,8 \cdot 10^{19}$ ; используемой морскими растительноядными —  $2,7 \cdot 10^{19}$ . Из этих данных следует, что основной запас энергии при фотосинтезе составляет величину  $3,85 \cdot 10^{20}$  кал/год. Близкая величина получена с учетом коэффициента полезного действия фотосинтеза и годовой производительности сухой массы органического вещества —  $2 \cdot 10^{10}$  кал/год.

Однако нас интересует величина энергии, захороняемой ежегодно с органическим веществом. Почвенная фауна с микроорганизмами перерабатывает до 80% опадающей массы. Можно думать, что энергетический эффект переработки органического вещества на месте составляет не менее  $(3,12—1,6) \cdot 10^{20}$  кал/год. В активный же круговорот поступает не более  $(0,7—0,4) \cdot 10^{20}$  кал/год. Эта величина сопоставима с эндогенными теплотерями Земли.

По данным Л.А. Назаркина [1979], в океанических осадках захороняется  $1,16 \cdot 10^{16}$  г/год органического вещества, что эквивалентно  $3,25 \cdot 10^{18}$  кал/год солнечного тепла. По-видимому, такая цифра, характеризующая аккумуляцию солнечного тепла, более приемлема, так как она сопоставима с мощностью рассмотренных процессов. Из этой величины в механический сток поступает, согласно нашим расчетам, не более  $0,25 \cdot 10^{18}$  кал/год. Таким образом, скрытые запасы солнечной энергии механического стока с учетом затрат на смачивание и дезинтеграцию составляют величину порядка  $6,25 \cdot 10^{18}$  кал/год.

**Энергетические эффекты выщелачивания и растворения.** Процессом выщелачивания обычно называют обмен продуктов гидратации воды на ионы, входящие в структуру минералов, с образованием новых соединений и накоплением в водных растворах продуктов реакции. Согласно нашим расчетам, при гидратации и смачивании должно выделяться  $(3,4 \div 4,8) \cdot 10^{18}$  кал/год, а с учетом формирования органоминеральных комплексов и коллоидов — в среднем  $4,1 \cdot 10^{18}$  кал/год. Эта энергия может быть использована при выщелачивании кристаллических веществ.

Процесс растворения твердых кристаллических веществ состоит из разрушения кристаллической решетки в результате электростатического и теплового воздействия молекул воды на ионы, связанные с ней силами электростатического притяжения; причем энергия растворения равна разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации.



Как уже упоминалось [Щербаков, Дворов, 1981], ассоциация или диссоциация, т.е. образование твердых кристаллических соединений или разрушение их на ионы или комплексы, возможны лишь тогда, когда разность свободных энергий образования реагентов и продуктов реакции не равна нулю. Поскольку энергия не появляется сама по себе и не исчезает бесследно, для возникновения неравновесной ситуации требуется приложение внешней силы (энергии), не связанной с данной системой. Другими словами, чтобы вызвать максимально неравновесную ситуацию, например, между галитом и раствором, нужно из последнего удалить ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Если же  $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1$ , то в реакции  $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  при  $\Delta F_{\text{обр}}^0 \text{NaCl} = 91,78$  ккал/моль,  $\Delta F_{\text{обр}}^0 \text{Na}^+ = -62,59$  ккал/моль,  $\Delta F_{\text{обр}}^0 \text{Cl}^- = -31,35$  ккал/моль. Изменение стандартной свободной энергии реакции составит  $\Delta F_p^0 = [(-62,59) + (-31,35)] - (91,78) = -2,16$  ккал ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

Нетрудно заметить, что при меньших активностях  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  изменение свободной энергии реакции намного увеличится по абсолютной величине, если учесть, что  $\Delta F_p = \Delta F_p^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}}}$ ,  $\Delta F_p = -2,16 + 1,364 \lg 10^{-5} \cdot 10^{-5} = -15,80$  ккал ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

В приведенном примере проявление внешней энергии, вызвавшей неравновесную ситуацию, как будто скрыто, если не учитывать тот факт, что удаление  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  из равновесного с галитом раствора (дистилляция) требует значительных затрат энергии.

Воздействие солнечного излучения на поверхностные водоемы выражается в переводе воды в пар, который конденсируясь выделяет часть трансформированной энергии Солнца. Другая же часть представляет собой скрытую (химическую) энергию соединения  $\text{H}_2\text{O}$ , которая впоследствии проявляет свою активность в реакциях с водорастворимыми минералами.

Таким образом, пресные воды зоны гипергенеза, являясь своеобразными носителями энергии Солнца, представляют собой мощный агент химического разрушения минерального состава горных пород. Даже не рассчитывая термодинамику растворения галита, ангидрита, и кальцита, можно сказать, что взаимодействие дистиллированной воды с  $\text{NaCl}$  энергетически выгоднее, чем с  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ . Растворимость различных солей обычно пропорциональна энергии кристаллической решетки. Численная характеристика этого взаимодействия приводится в работе А.В. Щербакова, В.И. Дворова [1981].

В гипергенных условиях в первую очередь растворяются хлориды, затем сульфаты, карбонаты и т.д., что подтверждается увеличением "положительности"  $\Delta F^0$  реакций растворения. Выпадение твердой фазы (минералообразование) происходит в другом порядке, что хорошо исследовано при инсоляционном концентрировании морской воды [Валяшко, 1962].

Рассмотрение теплового эффекта реакций растворения твердых веществ, происходящих в зоне гипергенеза, показывает, что большинство из них имеют экзотермический характер. При этом особый интерес представляет оценка энергетического эффекта химического стока.

Химический сток формируется в полном соответствии с законами растворимости горных пород, о чем можно судить по количеству и вещественному составу растворенных компонентов, поступающих в океан. Согласно О.А. Алейкину [1966], ионный сток в Мировой океан равен  $3,17 \cdot 10^{15}$  г/год. Скрытая химическая энергия этого стока оценивалась на основе энергии гидратации и индивидуальных ионов [Тимофеев и др., 1981]. Согласно расчетам, она равна не менее  $2,0 \cdot 10^{17}$  кал/год. Реки выносят в Мировой океан около  $2,0 \cdot 10^{14}$  г коллоидов, среди которых есть продукты разрушения и полимеризации органического вещества. Энергетика образования органических коллоидов изучена еще слабо. Процессы разложения органического вещества и образования коллоидов идут с выделением тепла, поэтому

мы вправе в первом приближении оценить энергетику по фотосинтезу с обратным знаком, т.е.  $(1,8—2,1) \cdot 10^{17}$  кал/год. Как видно, энергетический эффект сопоставим с величиной растворения. Представляется, что эффект растворения занижен, однако может быть увеличен при учете подземного стока в Мировой океан, а также поверхностного стока в бессточные бассейны, что приводит к величине порядка  $5,0 \cdot 10^{17}$  кал/год.

**Энергетические эффекты окисления.** Важным энергетическим агентом, действующим в зоне гипергенеза и определяющим ее мощность, является кислород подземных газоводных растворов. Образующий при фотосинтезе кислород, так же как и пресная вода, несет в себе потенциальную солнечную энергию. Инфильтруясь вместе с атмосферными осадками по водоносным горизонтам, кислород ведет себя инертно, пока не сталкивается с природными восстановителем — рассеянным органическим веществом, сероводородом, сульфидами, серой, ионами элементов с переменной валентностью ( $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др.). Окисление природных восстановителей, как правило, происходит со значительным высвобождением энергии.

Иногда эта избыточная энергия не компенсируется сопутствующими процессами, поглощающими ее, тогда химическая энергия реакции окисления переходит в тепловую и возникают термические аномалии. В локальных участках, где происходят активные гипергенные процессы (подземное горение газа или угля, окисление сульфидных рудных залежей и др.), геотемпературное поле может быть сильно нарушено.

Рассмотрим кратко некоторые особенности энергетических эффектов наиболее типичных термических аномалий гипергенных процессов.

Термическая аномалия Янгантау расположена на востоке Башкирии. В междуречье рек Юрюзань и Ая находится гора Янгантау — своеобразный уральский "вулкан". Он был открыт еще П.С. Палласом в 1770 г. Позднее его изучали В.В. Штильмарк [1960], Г.Ф. Пилипенко [1966], В.А. Дольников, В.П. Зверев [1981] и другие исследователи.

Гора Янгантау сложена мергельной толщей нижнепермского возраста, содержащей рассеяное углестое вещество в количестве до 12% (в среднем 5—9%). Содержание сульфидов в породах составляет 2—3%. Это главным образом халькопирит, реже пирит, равномерно рассеянные по всей массе породы. В термально-измененных мергелях сульфиды отсутствуют. Здесь наблюдаются скопления гидроокислов и окислов железа. Часто содержание их достигает 5% и более.

Из трещин в горе Янгантау выделяются горячие сухие газы и водяные пары. Температура их близ земной поверхности 100—150, а в очаге аномалии на глубине 80 м — 378°C (рис. 20).

Способность углей и углистых пород, а также сульфидных руд самовозгораться известна давно. Очевидно, что процессу самовозгорания предшествует период саморазогревания систем, после чего по достижении некоторой критической температуры происходит самовозгорание. Для развития этого процесса необходимы следующие условия: 1) вещество должно обладать способностью достаточно быстро окисляться при низких температурах; 2) количество тепла, теряемого в виде оттока, должно быть меньше получаемого при окислении — в этом случае возможно его накопление; 3) приток воздуха должен быть достаточным, последнее характерно для зон аэрации.

На горе Янгантау в результате анализа данных бурения В.А. Дольникову и В.П. Звереву [1981] удалось оконтурить уже выгоревшую зону и зону потенциально способную выгореть. Это позволило им перейти к подсчету ресурсов месторождения. За основу расчетов взята реакция окисления углестоего вещества  $C + O_2 = CO_2 + 393,7$  кДж. Количество тепла  $Q$ , выделившееся с начала пожара, может быть подсчитано  $Q = V\rho qc$ , где  $V$  — объем выгоревших пород ( $5,9 \cdot 10^{10}$  см<sup>3</sup>);  $\rho$  — плотность пород (2,7 г/см<sup>3</sup>);  $q$  — тепловой эффект от сгорания органического вещества (32,82 кДж/г);  $c$  — среднее содержание в породе  $C_{орг}$  (7%).

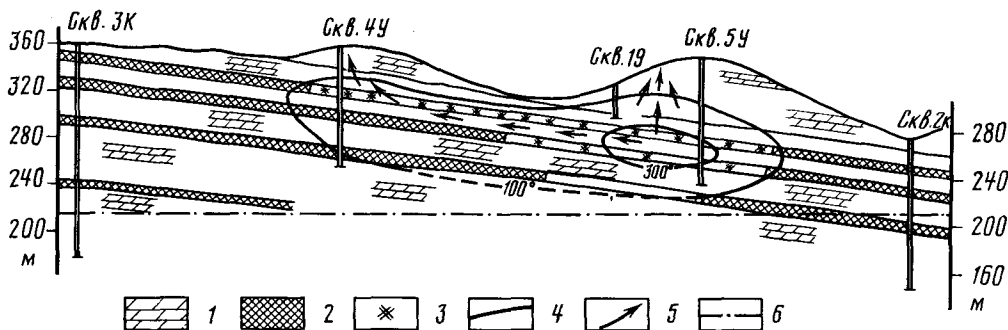


Рис. 20. Схематический профиль участка термоаномалии горы Янгантау (по В. А. Дольникову, В. П. Звереву [1981])

1, 2 — различия углистых мергелей: 1 — окремненные, 2 — хрупкие; 3 — выгоревшие мергели; 4 — изотермы; 5 — пути движения термальных газов; 6 — уровень грунтовых вод

Подсчитанное таким образом количество тепла составляет  $36,4 \cdot 10^{10}$  кДж. Используя величину выноса тепла на горе Янгантау — 31 ккал/с, полученную Г. Ф. Пилипенко [1966], и допуская постоянную интенсивность горения, получаем возраст термоаномалии в 200 лет, что хорошо согласуется с данными П. С. Палласа о начале пожара на Янгантау [Дольников, Зверев, 1981].

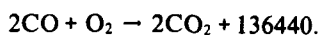
Термические аномалии Кузнецкого каменноугольного бассейна. Здесь вследствие большой (10—12, иногда 15 м) мощности некоторых пластов угля и несплошной системы разработки подземные пожары — частое явление на больших площадях. Известно, что на юго-западной окраине бассейна подземные каменноугольные пожары значительно изменили породы, слагающие кровлю пластов угля. Выгорание пластов с поверхности происходило лишь в отдельных участках. Теперь в результате длительных денудационных процессов район покрыт холмами различной формы и грядами горелых пород, то удаленными друг от друга, то скученными. Они вытянуты по простиранию пластов угля и достигают часто значительной высоты [Тимофеев и Щербаков, 1979].

Установлено, что каменные угли обладают свойством поглощать (адсорбировать) кислород воздуха. Экзотермический характер данного процесса приводит к постепенному накоплению в них тепла, а это, в свою очередь, при отсутствии охлаждения вызывает самовозгорание углей. В ископаемых углях особенно эффективно проходят окислительные процессы. Поэтому выветривание углей часто называют окислительным метаморфизмом [Гапеев, 1949].

Присутствие рассеянных сульфидов в углях, особенно типа фюзен, имеет существенное значение для активного окисления и последующего самовозгорания. Встречающиеся в углях и углистых аргиллитах включения, например субокислы железа, активно соединяются с кислородом, выделяя тепло, которое передается угольной массе и сопряженным породам, что влияет на скорость поглощения кислорода углями, усиливая тем самым теплоту окисления. Признаком самовозгорания углей наряду с повышенной температурой (80—100°С) можно считать появление заметного запаха ароматических углеводородов — продуктов сухой перегонки каменного угля.

Современные представления о механизме химического взаимодействия участвующих в процессе самовозгорания вещества основываются на диффузионно-кинетической теории горения. Основные процессы самовозгорания углей идут в окислительной и восстановительной зонах. В первой из них протекают гетерогенные химические реакции, основными продуктами которых являются двуокись и окись углерода (в кал/моль):





Во второй зоне преобладают эндотермические реакции, связанные с восстановлением двуокси углерода и с разложением водяного пара раскаленным углеродом (в кал/моль):



Максимальные температуры в очаге горения достигали 900—1100°С. Таким образом, самовозгорание угольной массы представляет собой сложный процесс, состоящий из ряда реакций — каталитических и сопряженных. Осуществление этих реакций активизируют легкоокисляющиеся вещества (азотистые соединения, пирофорическое железо и др.), способные вызвать быстрое повышение температуры [Стадников, 1956].

Термическая аномалия угольного месторождения Фан-Ягноб расположена в пределах Зеравшанской долины, примерно в 40 км от поселка Айни. Месторождение занимает площадь более 100 км<sup>2</sup>, вытянутую узкой полосой в северо-западном направлении на 32 км и расположенную на двух горных хребтах — Зеравшанском и Гиссарском. Площадь месторождения прорезана р. Ягноб. Рельеф местности сильнорасчлененный. Все угленосные породы относятся к юре. Суммарная мощность пластов угля 35—67 м. Мощность отдельных пластов от 0,1 до 14,5 м.

Для фан-ягнобских углей характерны внутрипластовые пожары. Причиной возгорания каменных углей являются примешанные к ним глинистые породы, обогащенные сульфидами, или рассеянные в углях минеральные вещества, содержащие железо в комбинации с легкоокисляющимся органическим веществом. Пожары на месторождении Фан-Ягноб известны с древних времен и продолжают в настоящее время. В результате пожаров часть угольных пластов выгорела до золы, а в некоторых местах на контакте с зоной горения образовался кокс. Саморазогревание и горение угленосных пород происходит за счет кислорода не окружающего воздуха, а накопленного породой путем сорбции в течение длительного инкубационного периода (породы прокаливались насквозь даже в больших кусках, а угли коксувались при температуре около 800°С, но не горели).

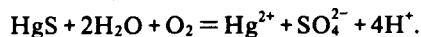
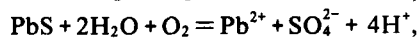
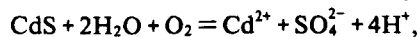
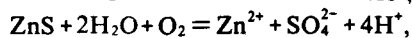
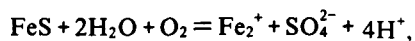
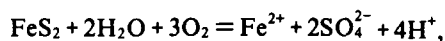
В целом саморазогревание каменных углей носит экзотермический характер. Наибольший энергетический эффект имеют реакции окисления угленосного вещества, обогащенного пирофорическим железом, которые происходят с выделением в среднем 39,5 кДж/г тепла.

Термическая аномалия Северного Криворожья расположена в долине р. Желтая и приурочена к полосе закарстованных доломитов и карбонатизированных кварцитов верхней свиты криворожской серии. Карстовые полости заполнены продуктами древнего выветривания, содержащими битумы и мелкие кристаллы регенерированных сульфидов (пирит, марказит, пирротин), рассеянных по всей массе. Местами карстовые полости имеют значительные размеры (ширина до 20 м, глубина ~ 1 км, длина > 1,5 км).

В районе железорудного месторождения Северного Криворожья вековые запасы подземных вод сопряженной карстовой полости в последние годы были сдrenированы горными выработками шахты "Капитальная" и восстановительную обстановку сменила окислительная [Щербаков, 1968]. При этом в карстовой полости активизировался процесс самовозгорания сульфидов и битумов с выделением тепла и газа. Здесь в очаге окисления на глубине 100—120 м от земной поверхности температура достигала 360°С, хотя глубже, на 1000-метровой отметке, не превышала 20—26°С.

Большинство окислительных реакций отличается крайне высокими выходами свободных энергий. Не имея возможности точно вычислить  $F_p$  кислорода

(в водах) с природным ОВ (из-за сложности состава последнего), рассмотрим отдельные реакции с рядом распространенных сульфидов:



Величины стандартных энергий реакций (в ккал) распределяются в следующем порядке:  $\Delta F_p^0 1 = -225,6$ ;  $\Delta F_p^0 2 = -60,94$ ;  $\Delta F_p^0 3 = -51,74$ ;  $\Delta F_p^0 4 = -48,94$ ;  $\Delta F_p^0 5 = -47,42$ ;  $\Delta F_p^0 6 = -12,91$ . Приведенный ряд величин стандартных свободных энергий показывает, что при прочих равных условиях окисление пирита (реакция 1) сопровождается максимальным выделением энергии. Но из этого следует, что пирит окисляется легче, чем другие сульфиды. Изменение свободной энергии представляет собой разность потенциалов между начальной и конечной стадиями процесса, и, чтобы реакция реализовалась, в промежуточной стадии часто требуется дополнительная затрата энергии. Так, в реакции окисления пирита такое "перенапряжение" необходимо для разрыва связей в соединении.

Таким образом, чтобы реализовать любую реакцию, требуется своеобразный "инициатор". В реакции окисления сульфидов такую роль часто играет ОВ, в качестве катализаторов выступают биологические формы — разного рода окисляющие бактерии.

Как отмечалось, реакции кислорода с природными восстановителями дают большой энергетический выход. Авторами изучались минералообразовательные следствия этих взаимодействий на примере Закарпатской впадины [Шербаков, Дворов, 1981]. Сравнительно молодая тектоника и преобладание проницаемых вулканогенно-осадочных пород являются причиной глубокого (до 1 км и более) проникновения кислородных вод из области питания (Восточные Карпаты) в глубь депрессии. В местах контакта этих вод с сульфидными скоплениями начинаются окислительные реакции, в результате чего образуются сернокислые растворы с рН 1—2 (табл. 14).

Окисленные растворы содержат в значительных количествах  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (до нескольких десятков миллиграммов на литр). Если Fe и тяжелые металлы выносятся главным образом из сульфидов, то

Таблица 14

Химический состав растворов окисления сульфидного месторождения Мужеево

рН	Еh, мВ	Содержание компонентов, мг/л/ммоль/л							
		Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>
1,05	+595	664	1032	723	300	261	48	7539	59
		11,9	18,5	26,8	7,5	10,9	1,3	78,5	—
2,35	+625	61	100	239	120	91	28	1765	35
		1,1	1,8	8,8	3,0	3,8	0,8	18,4	—
1,85	+665	335	4143	2568	240	705	43	18694	89
		6,0	74,0	95,1	6,0	29,4	1,2	194,7	—
1,80	+690	335	5189	3268	200	389	61	18217	68
		6,0	92,7	121,0	5,0	16,2	1,7	189,8	—

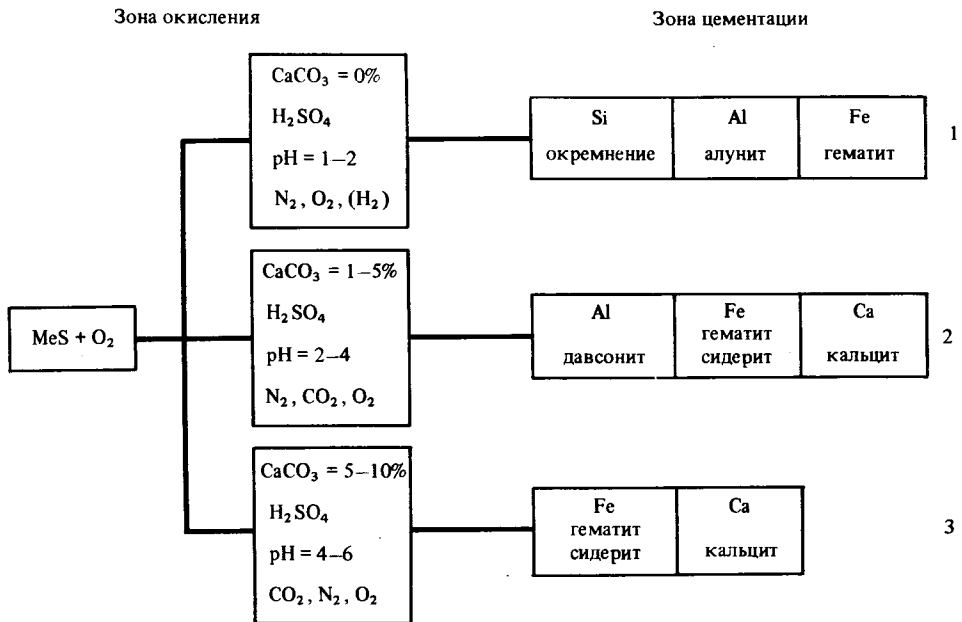


Рис. 21. Геохимическая модель гипергенного окисления сульфидов в туфах, песчаниках и аргиллитах Закарпатской впадины (по А.В. Щербакову, В.И. Дворову [1981])

Районы: 1 — Мужеево, 2 — Вышково, 3 — Квасы

$Al^{3+}$  и  $SiO_2$  являются продуктами разложения породообразующих минералов. Последствия сернокислого выщелачивания в полной мере сравнимы с гидротермальной переработкой пород. Отсюда вывод — энергетические эффекты этих двух процессов сопоставимы, хотя в одном случае источником энергии является химическая энергия сернокислых растворов (энергия окисления), а в другом — тепло гидротерм.

За пределами очага окисления сульфидов начинается постепенная или резкая нейтрализация сернокислых растворов, отмечаемая, по данным А.В. Щербакова и В.И. Дворова [1981], своеобразным минералообразованием (рис. 21). Если в породах, окружающих очаг окисления, отсутствуют карбонаты, то зона цементации представлена поясами окремнения, алунизации и ожелезнения (месторождение Мужеево в Закарпатье). В слабокарбонатизированных породах пояс окремнения либо отсутствует, либо представлен рассредоточенными пятнами. Al фиксируется в виде сложного карбоната — давсонита, Fe выпадает в виде гематита и сидерита; появляется зона вторичной карбонатизации.

В породах, обогащенных карбонатами, выноса Si и Al практически не происходит. Этот случай наблюдается часто, а в отдельных районах повсеместно. Характерным индикатором такого типа сернокислотного воздействия на породы являются выходы минеральных вод.

Примечательно, что реакции окисления сульфидов — не единственный источник энергии среди подобного рода процессов. Окисление пирита вызывает как бы цепную реакцию взаимодействий с выходом избыточной энергии. Вот некоторые из них:

- 1)  $FeS_2 + 2H_2O + 3O_2 = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 4H^+$ ,  $\Delta F_p^0 = -225,6$  ккал;
- 2)  $2SiO_2$  (стекло)  $+ 4H^+ + O_2 = H_4SiO_4$ ,  $\Delta F_p^0 = -109,4$  ккал;
- 3)  $2Fe^{2+} + H_2O + O_2 = Fe_2O_3$ ,  $\Delta F_p^0 = -79,81$  ккал.

Выветривание ортоферросилита  $\text{FeSiO}_3$  иллюстрируется реакцией  $4\text{FeSiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 + 512 \text{ ккал}$ .

Энергия, выделяющаяся при окислении железа, исключительно велика, и поэтому железо, содержащееся в минералах, весьма чувствительно к окислению. Кроме того, когда железо, которое связывает кремнекислородные тетраэдры в силикатных структурах, реагирует с кислородом с образованием окиси железа, силикатная структура распадается. Отсюда ясно, почему железосодержащие первичные силкаты подвергаются действию поверхностного выветривания одними из первых. В противовес накоплению энергии в системе на некотором удалении от очага окисления протекают энергоемкие минералообразовательные реакции (окремнение, ожелезнение, карбонатизация и т.д.).

Кислород как потенциальный источник энергии может проявлять свои свойства на значительном интервале глубин. Как показывает схема распространения кислородных вод (см. рис. 10), зона окислительных процессов захватывает в среднем глубины до 300—500 м, а в таких артезианских бассейнах, как Приташкентский, Иртышской, Амурский, Закарпатский, — до 1000 м и более.

Геохимическая эволюция подземных кислородных водных растворов зоны гипергенеза связана с неотектоникой, т.е. с новейшими перемещениями водовмещающих слоев, опусканием и поднятием отдельных, часто смежных, участков. Газоводный режим водовмещающих горизонтов или комплексов пород изменяется при внедрении в их закрытые системы инфильтрационных вод с окислительным потенциалом, которые частично или полностью опресняют засоленные горизонты, окисляют реагирующие органические вещества и минеральные ассоциации пород, а также приводят к их разрушению и переотложению.

Для получения данных о региональном тепловом фоне, связанном с окислением, В.П. Зверевым [1987] количественно оценен тепловой эффект окисления органического вещества и сульфидов, рассеянных в земной коре. Основой для расчета послужили данные о среднем содержании органического вещества и сульфидов в горных породах оболочки земной коры, полученные А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским [1976]. Использование стандартных тепловых эффектов реакций окисления органики и сульфидов позволило подсчитать суммарные потенциальные запасы тепловой энергии, содержащейся в органическом веществе и сульфидах (табл. 15). Для осадочного чехла континентов эти значения соответственно равны  $3053,7 \cdot 10^{20}$  и  $574,9 \cdot 10^{20}$  кДж, а для земной коры —  $6953,6 \cdot 10^{20}$  и  $3768,9 \cdot 10^{20}$  кДж.

**Энергетические эффекты восстановления.** Региональными газогидрохимическими исследованиями установлено, что в зоне гипергенеза, ниже подзоны кислородных вод, как правило, располагается подзона сероводорода [Щербаков и др., 1974]. Особенно четко эта закономерность проявляется на платформах, а также в молодых межгорных и предгорных впадинах и краевых прогибах.

Как бы парадоксально это ни выглядело, реакции окисления кислородом, находящимся в подземных газоводных растворах - природных восстановителей в горных породах, — являются инициаторами весьма энергоемкого процесса — восстановления сульфата до сероводорода. Известно, что десульфатизация, условно записываемая как  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C}_{\text{орг}} = 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-}$ , в нормальных условиях не происходит без участия сульфатредуцирующих бактерий, энергетический обмен которых по своей биохимии относится к окислительному, а не броидильному типу. В конструктивном обмене они не способны к чисто автотрофной ассимиляции диоксида углерода и для своего роста нуждаются в готовых органических веществах [Заварзин, 1972].

Сопряженность процессов окисления кислородом природных восстановителей и восстановления сульфатов до сульфида может быть проиллюстрирована двумя примерами [Щербаков, Дворов, 1981].

*Пример 1.* На обводненных месторождениях самородной серы в Предкарпатье наблюдается современное сероводородообразование. Сероводород появляется в

Таблица 15

Потенциальный тепловой эффект окисления органики и сульфидов в земной коре по В.П. Звереву [1987]

Оболочка	Масса, л · 10 <sup>24</sup> г	Органическое вещество			Сульфиды		
		Содержание		Потенциальный тепловой эффект окисления, л · 10 <sup>20</sup> кДж	Содержание		Потенциальный тепловой эффект окисления, л · 10 <sup>20</sup> кДж
		л · 10 <sup>-1</sup> мас. %	л · 10 <sup>20</sup> г		л · 10 <sup>-1</sup> мас. %	л · 10 <sup>20</sup> г	
Осадочный чехол							
платформ	0,51	5,9	30,1	987,3	5,2	26,5	243,0
геосинклиналей	1,34	4,7	63,0	2066,4	2,7	36,2	331,9
континентов	1,85	5,0	93,1	3053,7	3,4	61,7	574,0
Земная кора	28,46	0,7	212,0	6953,6	1,4	411,0	3758,9

водах, поступающих с поверхности и несущих кислород, только тогда, когда эти воды проникают в серосодержащие породы. В сульфатно-карбонатных породах, обрамляющих рудные залежи, сероводорода нет, несмотря на то что имеются условия для протекания реакции десульфатизации (сульфат+ОВ). Отсюда следует, что необходимая для этой реакции восстановительная среда и некоторый энергетический потенциал подготавливаются предварительными реакциями окисления элементарной серы при каталитическом влиянии сероокисляющих бактерий.

*Пример 2.* В новейших отложениях прибрежной части Юго-Восточного Каспия нередко встречаются сероводородные поровые растворы, свидетельствующие о современной биогенной десульфатизации. Это явление повсеместно и не может сравниться с региональным сероводородным заражением осадков Черного моря. При монотонности минерального состава осадков побережья Юго-Восточного Каспия и солевого состава поровых растворов существенные различия наблюдаются в количестве ОВ, отлагающегося в прибрежной зоне. Сульфат-редукция не происходит в осадках, не имеющих органических остатков либо со значительным содержанием ОВ растительного происхождения (побережья открытого моря). Наиболее активна сульфат-редукция в отложениях мелководных заливов, где скапливается органический материал животного происхождения. Здесь при участии гнилостных бактерий и кислорода морской воды происходит быстрое разложение и окисление белковых соединений, что, по-видимому, и служит "детонатором" процесса сульфат-редукции. В заливах участка Хелес верхний слой (до 2 м) песчаных осадков содержит поровые растворы с концентрацией общего сероводорода  $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-})$  свыше 100 мг/л. Сероводородный слой нередко начинается в нескольких сантиметрах от поверхности дна.

В отличие от этого окисление растительных остатков происходит медленнее, с более низким энергетическим выходом, который, очевидно, недостаточен для инициации процесса сульфат-редукции. Так, на участке Окарем—Камышлджа (Юго-Западная Туркмения) в 2-метровом разрезе современных песчано-алевритовых осадков встречается множество прослоев полуобугленных остатков морской травы, однако, несмотря на присутствие ОВ, сероводород в поровых растворах не обнаружен.

Приведенные примеры не исключают влияния других источников энергии на активизацию и ход реакции сероводородообразования. В строго анаэробных условиях может происходить восстановление сульфатов с образованием сероводорода под влиянием некоторых бактерий (*Microspira desulfuricans*, *M. aostuagii* и др.), которые черпают необходимую энергию для такого восстановления за счет окисления молекулярного водорода или органических веществ кислородом сульфатов. Биогенная сульфат-редукция наиболее эффективно происходит при темпера-



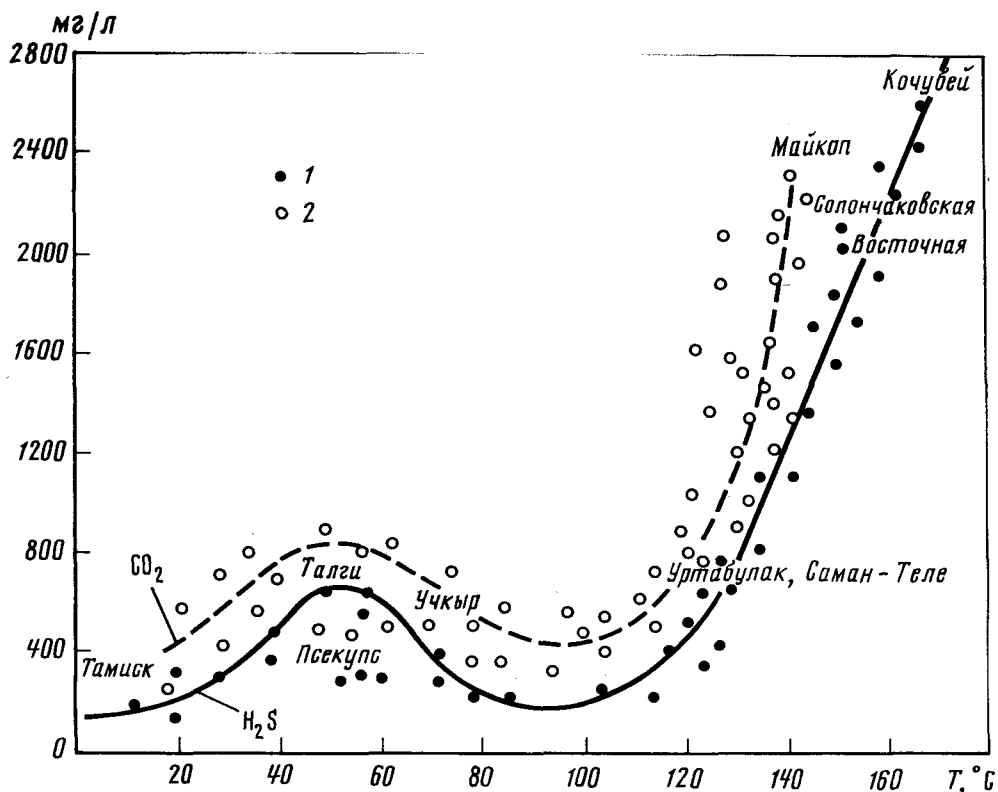


Рис. 22. Зависимость содержания сероводорода и углекислоты от температуры (по А.В. Щербакову [1974])

1 —  $H_2S_{общ}$ ; 2 —  $CO_2$

туре 35—65°C (рис. 22), что говорит о влиянии теплового источника энергии на процесс сульфат-редукции. При температуре выше 120—160°C происходит абиогенное восстановление сульфатов, однако есть все основания предполагать, что и здесь сульфат-редукции предшествует окисление ОВ кислородом воды.

Наиболее интенсивно процессы десульфатизации протекают в анаэробной среде в присутствии реагирующего органического вещества. Такая природная обстановка создается в глубоких водонапорных системах краевых прогибов (Предкарпатского, Предкавказского, Предуральянского, Ангаро-Ленского и др.), межгорных впадин (Рионской, Ферганской и др.) и платформенных депрессий (Печорской, Глазовской, Тунгусской и др.). Водные растворы этой группы имеют довольно сложный ионно-солевой и газовый состав; среди растворенных газов преобладает азот (до 80%), в подчиненном соотношении углеводороды (менее 15—25%), углекислота (10—20), сероводород (3—5) и водород (1—3%).

Различные органические соединения (углеводы, углеводороды, нефти, спирты и др.) используются культурами *D. desulfuricans*. Известна способность этих культур к автотрофному образу жизни на чисто минеральной среде с минимальной добавкой дрожжевого автолизата и использованием энергии окисления водорода. Процесс восстановления сульфатов происходит по реакции  $4H_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 4H_2O$ .

При анаэробном восстановлении сульфатов поглощается или выделяется тепло, количество которого зависит от того вещества, которое используется бактериями для своей жизнедеятельности в качестве донатора (табл. 16).

Таблица 16

Эндотермический эффект бактериального восстановления сульфатов при разных донаторах по Н.А. Огильви [1959]

Донатор	Q, ккал	Донатор	Q, ккал
H <sub>2</sub>	+54	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	+22,8
CH <sub>4</sub>	+7,7	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	+32,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+11,7	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	+74,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+17,7		

При использовании донатором водорода реакции проходят, по данным Н.А. Огильви [1959], с образованием CaS и H<sub>2</sub>O.

Когда в качестве донатора служит метан, основная реакция восстановления сульфатов происходит с поглощением тепла, однако дополнительные реакции образования CaCO<sub>3</sub> из сульфата кальция приводят к экзотермическому эффекту.

Внимание, которое уделено процессу образования сероводорода, не случайно. Кислород как потенциальный источник энергии в верхних частях осадочной толщи на глубине заменяется другим активным газом, который в той же мере можно рассматривать в качестве источника энергии.

Если энергическая напряженность частной окислительно-восстановительной системы характеризуется как

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{окислительное состояние})}{(\text{восстановительное состояние})},$$

где  $E^0$  — стандартный потенциал полуэлемента;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $n$  — число обменных электронов;  $F$  — число Фарадея, то в энергетике зоны гипергенеза главенствующую роль играет потенциал, определяемый соотношением масс окислителя (кислорода, окислов) и восстановителя (сероводорода, сульфидов). Образование здесь более мощных восстановителей, таких, как H<sup>+</sup>, маловероятно, поэтому при прочих равных термобарических условиях направление и интенсивность процессов формирования и разрушения вещества будут в значительной мере контролироваться именно этим потенциалом. Это касается сугубо химической энергетике процессов и не затрагивает механической, гелиогенной и других форм энергии.

Убедительным подтверждением сказанному может служить закономерность, установленная при изучении окислительно-восстановительных условий прибрежных осадков Каспия. Измерение  $E_h$  в придонной морской воде и в поровом растворе осадка на глубине 1—2 м от дна показало, что для сходных литолого-гидрохимических условий восстановительный потенциал в осадке тем больше по абсолютной величине, чем выше окислительность (азрированность) морской воды.

Окислительно-восстановительные и обменные реакции на контакте осадка с придонными растворами в так называемом деятельном слое вызывают первичную метаморфизацию ионно-солевой и газовой составляющих осадка. Образование углекислого газа резко понижает рН от 8,5—8,8 до 6,5—7,3.

В этих условиях становится подвижным ион закисного железа, переходящий в раствор главным образом из обменного комплекса илов. Обменные реакции между Na<sup>2+</sup> растворов и Ca<sup>2+</sup> илов приводят к обогащению последним порового раствора.

С появлением сероводорода в деятельном слое, которое сопровождается еще большим выделением углекислого газа, происходит фиксация Fe в форме сульфида, тогда как Ca<sup>2+</sup> остается в подвижной форме. Так, уже в начальный период диагенеза начинается сепарация щелочноземельных и рудных элементов, осаждаемых сероводородом.

## ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ЗОНЕ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

За последние 30 лет в науке о процессах седиментогенеза, включающих мобилизацию исходного вещества, его перенос и седиментацию в конечных водоемах стока, произошел огромный сдвиг, обусловленный исследованиями отечественных и зарубежных ученых.

В нашей стране и в теоретической геологии, и в современной осадочной геохимии широкое развитие получило генетическое направление, благодаря чему наука о седиментогенезе поднялась на новую ступень. Становление этого направления в разработке глобальной теории формирования осадочных пород и стадийной локализации различных химических компонентов и их соединений связано с именами Ю.А. Жемчужникова [1939], Л.В. Пустовалова [1940, 1964], Н.М. Страхова [1963, 1976], П.П. Тимофеева [1970, 1981], А.П. Лисицина [1978, 1981], А.Г. Коссовской [1980] и др.

Известно, что процессы осадконакопления идут при непосредственном участии солнечной энергии, однако направленность их иная, чем у гипергенеза, так как в результате процессов переноса и осаждения вещества создаются специфические условия для возникновения качественно нового осадка на ином энергетическом уровне, с иной эволюцией как химического состава, так и термодинамических параметров. Только такой подход позволяет рассматривать механизм возникновения и переход первичных осадков в осадочные породы как закономерную смену в пространстве и времени стадий гипергенеза стадиями переноса, седиментации и сингенеза (седиментогенез), диагенеза, катагенеза и последующего метаморфизма (литогенез). В указанной идеальной последовательности стадии невозможно поменять местами, поскольку при гипергенезе идет подготовка исходных веществ на стадиях седиментогенеза — процесс осадконакопления, а на следующих стадиях литогенеза — формирование осадочной породы и завершение однажды начавшегося процесса. Только на самой последней стадии, при метаморфизме, формируются минералы и свойства породы, сходной с первичномагматической.

Этот сложный процесс может нарушаться влиянием иных факторов (вулканизмом, выведением осадков и пород на дневную поверхность и др.), что приводит к усложнениям осадконакопления и пороодообразования.

Преимущество комплексного изучения осадочного процесса очевидно, так как, с одной стороны, выясняется непосредственная связь с возникновением и эволюцией земной коры, а с другой — несравненно четче выступают связи эндогенных и экзогенных источников энергии. Тесные переплетения указанных источников несомненны.

Предлагаемая методика подхода к изучению геологических и геохимических процессов позволяет если не решить проблему соотношения эндогенных и экзогенных факторов обмена масс и энергии в глобальном плане, то, во всяком случае, пролить свет на отдельные ее стороны. В первую очередь должна быть изучена энергетика частных систем осадочной оболочки Земли с выделением при этом ведущих и второстепенных в энергетическом отношении процессов. Количественная оценка некоторых из них, возможно, дело будущего. Так или иначе, ставится цель всестороннего анализа рассматриваемых процессов и возможностей их количественной оценки и при этом указывается на вынужденные допущения в силу отсутствия или невозможности получения на данном этапе исследования необходимых сведений.

## ИСТОЧНИКИ И МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА МАСС ВЕЩЕСТВА

**Источники осадконакопления.** Вещество, подготовленное гипергенными процессами за счет разрушения массивных коренных пород, осадочных отложений, почв и органических остатков, поступает с континентов в бассейны седиментации путем переноса в водной, воздушной и ледовой средах. Минеральный состав этого вещества чрезвычайно разнообразен, что отражает особенности горных пород верхней части континентальной коры. Можно выделить три основных источника мобилизации исходного вещества.

Первым источником являются магматические и осадочные породы континентальных блоков и океанических окраин. Магматические породы континентов представлены в основном гранитами и гранодиоритами, состоящими преимущественно из светлоокрашенных минералов (полевые шпаты, кварц и др.). Базальтовые лавы имеют подчиненное значение и встречаются в виде латеральных плоских тел. Среди осадочных пород, по данным А.А. Беуса [1972], преобладают глины и глинистые сланцы (53%), затем песчаники и пески (25,4), карбонаты (20,8) и эвапориты (0,8%). Осадочные породы занимают около 80% поверхности континентов.

Важнейшими факторами мобилизации и переноса вещества с континентальных водосборов являются поверхностные и подземные воды. Количество взвешенного вещества в них, по данным Р. Гаррелса, Д. Маккензи [1974] и А.П. Лисицина [1978], составляет  $(18,3—18,5) \cdot 10^{15}$  г/год.

Вторым источником следует считать вулканические острова, которых насчитывается несколько сот. Вещество, поступающее с вулканических островов, минералогически более однообразно и по составу принадлежит к андезитам и базальтам [Страхов, 1976]. Механизм транспортировки вещества здесь резко отличается от такового континентальной области — преобладает воздушный перенос с максимальной высотой выброса 30—40 км (крупнообломочный материал выпадает вблизи кратера в радиусе не более 100 км). При воздушном переносе происходит четкая гранулометрическая сортировка вещества: алевритовый материал (1—0,01 мм) оседает в радиусе 100—200 км от кратера, а пелитовый (<0,01 мм) — в радиусе 2000—10000 км. Ежегодная поставка андезито-дацитовый пирокластике, почти не затронутой гипергенными процессами, оценивается в  $(2—3) \cdot 10^{15}$  г/год [Лисицын, 1978].

Третьим источником осадочного вещества является базальтовый вулканизм дна океанов. Этот источник стал приниматься во внимание сравнительно недавно, и мощность его оценить пока трудно. Последнее связано с тем, что излияние базальтов происходит спокойно, причем на водной поверхности океанов это никак не отражается. Масса базальтов оценивается величиной  $1,1 \cdot 10^{16}$  г/год [Менард, 1966].

Сравнивая глобальные механизмы переноса массы вещества к бассейнам седиментации, очевидно, предпочтение следует отдать взвешенному стоку рек, но роль его недостаточна для различных океанов. Доминирующая роль речного стока в сносе веществ в океаны очевидна, однако мнения о его величине расходятся (табл. 17).

Наиболее приемлемые данные развернутого баланса масс вещества, переносимого в океаны, приведенные в табл. 17, заимствованы из работ Р. Гаррелса, Д. Маккензи [1974] и А.П. Лисицина [1978].

Химический сток формируется в соответствии с законами растворимости участвующих в реакции веществ. Об интенсивности ионного стока можно судить по количеству и вещественному составу растворенных компонентов, поступающих в океан. Согласно О.А. Алекину [1966], ионный сток в Мировой океан равен  $3,2 \cdot 10^{15}$  г/год.

Последним химическим источником осадочного материала следует считать

Таблица 17

Общее количество вещества, поступающего в океаны, л · 10<sup>13</sup> г/год

Снос с суши терригенного материала в океан	По Р. Гаррелсу, Д. Маккензи [1974]	По А.П. Лисицину [1978]	Среднее
Взвешенный сток рек	18,30	18,53	18,41
Ледниковый сток	2,00	1,50	1,75
Эоловый материал	0,06	1,60	0,83
Абразия берегов и дна	0,25	0,50	0,37
Вулканический материал	0,26	2,03	1,14
Сток растворенного вещества	4,20	3,20	3,70
Сумма	25,07	27,36	26,31

гидротермальную деятельность на дне акватории. Этот источник является не только поставщиком вещества, но и механизмом обмена энергией с глубокими недрами Земли.

Многообразие и сложность явлений, происходящих на больших глубинах, не доступных для непосредственного наблюдения, весьма затрудняют изучение механизма движения напорных растворов. Проявления гидротермальных растворов в виде масс избыточных летучих и минеральных компонентов характерны для областей активного вулканизма межконтинентальных рифтовых зон (Красное море, Калифорнийский залив и др.). Выносимое при этом в акватории тепло не является производной фонового кондуктивного теплового потока, а обусловлено воздействием восходящих конвективных потоков при внедрении глубинного теплоносителя (магмы и надкритического флюида) в верхнюю часть земной коры.

**Механизм осадконакопления.** Можно выделить три основных механизма осадконакопления в океанических бассейнах: гравитационный, хемогенный и биогенный. Гравитационный механизм является ведущим, так как основная часть поставляемого материала — твердое вещество. Два других механизма связаны с химическим стокером преимущественно карбонатного вещества и кремнезема.

Хемогенному механизму отводится второстепенная роль, так как 95% современных карбонатных осадков биогенного происхождения. По подсчетам А.П. Виноградова [1967], в океане  $4 \cdot 10^{18}$  г растворенного органического вещества. Накопленный материал обнаруживает определенные закономерности в распределении биогенных минералов как по широте, так и по глубине. Максимальное накопление карбонатов приурочено к аридным экваториальным зонам.

В отличие от кальцита накопление кремнезема происходит не в пелагиали, а на шельфах и в зонах апвеллинга. При ежегодном выносе реками аморфного кремнезема в количестве  $0,46 \cdot 10^{15}$  г в пелагиали накапливается  $0,172 \cdot 10^{15}$  г, т.е. 37,4% от стока. Кремнистые отложения шельфа сконцентрированы в гумидных областях, в аридных же они приурочены исключительно к апвеллингам. В пелагиали отчетливо выделяются три пояса кремненакопления — два в умеренных широтах и один — экваториальный.

Осаждение биогенных минералов связано с жизнедеятельностью двух групп планктонных организмов — фораминифер и планктонных водорослей — кокколитофорид. Ведущую роль в выпадении в осадок опала играют диатомовые водоросли, в меньшей степени — радиолярии и спикулы губок. Осадки поверхностного слоя дна океана содержат около 4,6% аморфного кремнезема, однако в целом для осадочной толщи его вдвое меньше, что, вероятно, связано с диагенетическим его перераспределением. Возможность биогенного осаждения минералов связана со способностью живых организмов концентрировать отдельные ионы. При этом выделение минералов из растворов происходит в соответствии с химическими законами.

В Мировом океане существуют буферные химические равновесия: карбонатное, кремниевое, фосфатное и др., которые управляют скоростью и масштабами выпадения минералов из растворов или их растворением. Карбонатное равновесие, например, чутко реагирует на количество растворенной  $\text{CO}_2$ , которая идет на фотосинтез и образование угольной кислоты, диссоциаты же ее, извлекаемая из воды  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , образуют карбонаты. Уменьшение в растворе  $\text{CO}_2$  в дневное время, связанное с повышением температуры и усилением расхода ее на фотосинтез, приводит к диссоциации гидракарбонат-иона и выпадению в осадок карбоната  $\text{Ca}(\text{Mg})$ . В ночное время происходит обратный процесс. Такая закономерность справедлива и для сезонных колебаний, в общем же случае наблюдается осаждение карбонатов в летнее время и растворение в зимнее. Такой же эффект имеет место и при региональных изменениях климата (оледенение) и при усилении потребления человечеством горючих полезных ископаемых как источника энергии.

При образовании аутигенных минералов химические и биохимические факторы тесно переплетаются. В случае биогенного осаждения минералов роль живого вещества очевидна, чего нельзя сказать относительно хемогенных продуктов, выпадающих из придонных вод. Вероятно, их вклад в энергетику процесса седиментации недооценивается. В подтверждение этого тезиса вернемся к химическому составу растворенного вещества, поступающего в океан. Из всех его компонентов более или менее четко можно говорить о судьбе карбонатного и кремниевого материала, а это лишь половина химического стока ( $1,82 \cdot 10^{15}$  из  $3,2 \cdot 10^{15}$  г). Более того, здесь не учтено поступление вещества при фильтрации вод глубокой циркуляции в породы дна океанов при подводных излияниях. Это вещество, видимо, должно выпасть в осадок чисто химически (хотя велика возможность участия термофилов). Минерализация вод в разных точках и на разных глубинах океана не одинакова, в целом она все же постоянна во времени и равна в среднем 35%.

Поразительно постоянно соотношений главных ионов как в различных частях площади океана, так и по глубине. Такое же постоянство мы наблюдаем для соотношений газов в атмосфере. Эти факты не могут быть случайными совпадениями и, вероятно, свидетельствуют об установившихся соотношениях скоростей процессов, генерирующих те или иные компоненты. Наша задача — выявить эти процессы и оценить их мощности. Последнее, вероятно, наиболее сложно. На сегодня нам больше известно о биологической деятельности, чем о гидротермальной и магматической на дне водоемов. Поэтому после выявления количества биохимической продукции всю остальную мы вправе считать химической. Такая оценка, конечно, будет ориентировочной, однако она необходима и, на наш взгляд, послужит толчком для дальнейшего выяснения роли хемогенного фактора в седиментации.

По приблизительным подсчетам масса вод и водяного пара, выносимых на поверхность в результате гидротермальной деятельности, составляет  $5 \cdot 10^{16}$  г/год. Вероятно, аналогичная деятельность в пределах ложа а экваторий приводит к меньшему эффекту, поскольку вулканическая деятельность здесь более чем в 4 раза интенсивнее, чем на континентах и в областях переходного типа. При средней минерализации морской воды в 20 г/л на дне океана ежегодно оседает  $10^{15}$  минерального вещества, что сопоставимо с химическим стоком с континента. Хемогенным путем в океане должно осаждаться вещество массой около  $2,38 \cdot 10^{15}$  г/год. Для оценки энергетического эффекта важно знать, в форме каких минералов это вещество присутствует в осадке.

Активная гидротермальная деятельность обнаруживается в пределах рифтовых зон. Протяженность мобильных хребтов в Мировом океане достигает 60—80 тыс. км при ширине 300—3000 км. В данном случае нас интересует процесс осаждения минералов при контакте гидротермального раствора с морской водой, а не при

выщелачивании последней горячего базальта или прогретого осадка. Такое разделение механизмов гидротермального минералообразования создает определенные трудности. Для наших целей более подходят осадки Красного моря. Если их скорректировать с экспериментальными данными по синтезу минералов, вероятно, следует ожидать преобладания в осадках аморфных кремнезема, гидроокислов Fe и Mn, в меньшей степени — сульфатов и глинистых минералов (иллит, монтмориллонит). Общая их масса должна быть близка к  $10^{15}$  г/год.

Вне зоны влияния гидротерм из придонных вод химическим путем будут кристаллизоваться: в мелководных условиях с редуccionной зоной — силикаты — (шамозит, глауконит), карбонаты (родохрозит, кальцит), возможно Fe—Mn конкреции; в более глубоких условиях без редуccionной зоны — гидроксилы Fe и Mn, галоиды, цеолиты (филлипсит), глинистые минералы (смешанослойные, монтмориллонит, хлорит, иллит с преобладанием первого). Их масса, согласно общей оценке, приведенной выше, близка к  $1,38 \cdot 10^{15}$  г/год, не считая биогенные карбонаты и кремнезем. Относительно гидротермальных минералов, образующихся по второму механизму минералообразования, т.е. на контакте горячих базальтов и осадков с морской водой, сведения весьма отрывочны. Этот тип минералообразования изучен в отдельных местах осевых частей срединных хребтов, на дне и склонах рифтовых долин.

#### ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

Органическое вещество, поступающее на дно бассейнов седиментации, в основном производится в самих бассейнах планктоном. Уменьшение содержания  $C_{орг}$  наблюдается от осадков внутренних морей к океаническим. Наиболее интенсивная деструкция ОВ в океанах и на суше происходит на глубине 1,5—2 м (бентос, бактерии). Так, в континентальных отложениях на поверхности в 7 раз больше ОВ, чем на глубине 2 м, а в океанических — содержание  $C_{орг}$  падает на 0,5%, т.е. на 45% от начального содержания, в интервале 0—6 м [Аммосов, 1978]. В глубоководных условиях процесс деструкции менее интенсивен — содержание  $C_{орг}$  падает до 0,016%, т.е. перерабатывается 13% ОВ от первоначального содержания. Потери органического вещества в зоне седиментогенеза и начального диагенеза определяются: 1) переработкой его в растворимые формы; 2) расходом на химические и микробиологические процессы; 3) окислением за счет кислорода и сильных окислителей (MnO); 4) термическим разложением под воздействием термальных флюидов.

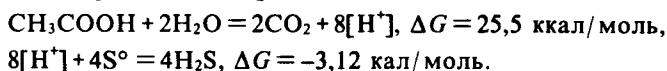
В глобальных масштабах термальные флюиды приурочены к системе океанических рифтовых зон. В подводных условиях восходящие термы связаны с базальтами. Они образуют крупные высокотемпературные (до 350°C) гидротермальные системы, разгружающиеся на земной поверхности в виде мощных газопаровых струй [Welham, Craig, 1979]. Так, активная гидротермальная деятельность отмечается на дне нескольких впадин (Гуаймас, Фараллон и др.) в зоне Калифорнийского рифта. Кроме того, девять термальных струй обнаружены на Восточно-Тихоокеанском поднятии, на дне Красного моря и т.д.

Результатом всех этих процессов является выделение газов и образование устойчивых к создавшейся обстановке форм органических веществ. Для наших целей важно знать количество органического вещества, захороняемого в осадках, т.е. захоронение солнечной энергии в скрытой форме. На дно Мирового океана поступает  $3,265 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$ , при этом потребление аэробными бактериями составляет  $2,308 \cdot 10^{15}$  г ( $0,095 \cdot 10^{20}$  кал/год), а анаэробными бактериями —  $0,957 \cdot 10^{15}$  г ( $0,035 \cdot 10^{20}$  кал/год). В осадках захороняется  $0,085 \cdot 10^{15}$  г/год  $C_{орг}$ , что эквивалентно аккумуляции солнечной энергии в количестве  $(1,6 \div 3,5) \cdot 10^{17}$  кал/год.

Можно оценить размеры трансформации энергии: аэробно потребляется

$(4,15 \div 9,14) \cdot 10^{18}$  кал/год, анаэробно —  $(1,05 \div 2,31) \cdot 10^{18}$  кал/год тепла солнечного происхождения, при этом в резерв уходит  $(0,16 \div 0,35) \cdot 10^{18}$  кал/год ( $\Sigma(5,36 \div 11,8) \cdot 10^{18}$  кал/год).

В присутствии органического вещества происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}^{6+} \rightarrow (\text{S}^0 \text{ и } \text{S}^{2+})$ . Анаэробно восстанавливаются  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{HS}^-$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$ . Однако в присутствии органики может происходить и окисление серы [Кузнецов, Каравайко, 1979]:



Обобщение реакции:  $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}^0 = 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$ ,  $\Delta G = -5,7$  ккал/моль.

Современное состояние знаний позволяет утверждать, что роль биогенного фактора сказывается не только на FeS, Mn, Cu, но и на других элементах (Co, Mo, Zn, P, Si, Li, Cr, Pb, Ni, Al, Cd, As, V и др.).

Приведенная реакция протекает в присутствии *Desulfuromaus acetoxidans*, обнаруженного в сульфатсодержащих водах и илах морских эстуарий. Восстановление сульфатов на континенте происходит в присутствии спорообразующих и неспорообразующих организмов, а также в анаэробных условиях: 1) сульфатредуцирующими бактериями (по схеме  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$ ); 2) в процессе термофильной сульфат-редукции в нефтяных месторождениях при температуре до 90°C.

В процессе восстановления элементов с переменной валентностью и разложение органического вещества происходит выделение газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), которые растворяются морской водой.

Статистическая обработка результатов исследования морских осадков позволила установить [Аммосов, 1978] корреляцию изменения  $C_{\text{орг}}$  с глубиной:  $C_{\text{орг}} = 0,084x + 1,13$  ( $x$  в м),  $\text{Fe}^{2+} = 0,018 + 1,03$  (коэффициент пересчета на  $C_{\text{орг}} 0,054$ ),  $S_{\text{восст}} = 0,0423x + 0,125$  (коэффициент пересчета на  $C_{\text{орг}} 0,705$ ). Г.А. Аммосов рассчитал, что суммарные диагенетические потери ОВ за счет восстановления серы и железа составляют 0,124% при погружении осадка на 3,5 м, причем в основном за счет восстановления серы. С учетом побочных потерь (еще 0,17%) величину  $C_{\text{орг}}$ , определенную по Fe и S, необходимо по крайней мере удвоить, т.е. общие ипотери  $C_{\text{орг}}$  на первой стадии диагенеза составят около 0,29%. Попробуем определить энергетический эффект процесса деструкции ОВ.

Количество терригенного материала, образующего в осадках дно океанов, составляет  $2,511 \cdot 10^{16}$  г/год, причем пелитовый материал составляет  $1,684 \cdot 10^{16}$  г/год (67%). Известно, что глинистые осадки содержат примерно в 6 раз больше ОВ (1,2—1,4%), чем песчаные (0,2%). Тогда потребление ОВ в верхнем 6-метровом слое осадка составит около  $0,33 \cdot 10^{14}$  г/год ( $0,19$  и  $0,14 \cdot 10^{14}$  г/год в глинистых и песчаных породах соответственно), что эквивалентно  $(6,0 \div 13,0) \cdot 10^{16}$  кал/год. Из этого резерва примерно половина пойдет на восстановительные реакции, остальное израсходуется на побочные процессы типа гидролиза ОВ.

Таким образом, источником органического вещества в Мировом океане служит снос с континентов и активная деятельность фотосинтезирующих организмов. Применительно к морскому фотопланктону уравнение фотосинтеза может быть записано в следующей форме [Дажо, 1975]:  $1300 \text{ ккал солнечного тепла} + 106\text{CO}_2 + 90\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3 + \text{PO}_4 = 3258 \text{ г протоплазмы} + 154\text{O}_2 + 1287 \text{ ккал}$  (рассеяны в форме тепла). Исходя из этого уравнения можно оценить энергетику фотосинтеза в Мировом океане, трудности состоят лишь в том, что продуктивность его, а следовательно, и величины энергетических эффектов оцениваются по-разному.

По Р. Дажо [1975], общее количество органического вещества, поступающего в Мировой океан, составляет  $30 \cdot 10^{15}$  г/год, а энергетический эффект изменения вещества достигает  $1,2 \cdot 10^{20}$  кал/год, тогда как В.Г. Богоров [1976] дает соответствующие оценки в  $550 \cdot 10^{15}$  г/год и  $2,2 \cdot 10^{20}$  кал/год.



## ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПЕРЕНОСА И СЕДИМЕНТАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Процессы переноса и осаждения вещества совершаются в гравитационном поле Земли. следовательно, перераспределение масс будет приводить к изменению потенциальной энергии (с точки зрения механики).

Все процессы делятся на три группы: 1) приводящие к убыли потенциальной энергии (снос вещества с континента); 2) приводящие к увеличению потенциальной энергии (вулканизм и гидротермальная деятельность на дне акваторий); 3) не влияющие на потенциальную энергию (кристаллизация вещества из растворов).

В целом приемлема оценка работы, совершающейся силой гравитации либо вопреки ей. Дополнительная работа переноса вещества донными течениями или мутьевыми потоками (работа трения) оценена быть не может в силу отсутствия необходимых сведений или их невысокой достоверности. Тем не менее ее следует иметь в виду и по возможности учесть в связи с другими процессами. Например, перенос вещества на дне океанов должен войти в оценку энергетических течений, так как в рассмотренном случае твердый материал будет составлять доли процента по сравнению с перемещающимися массами вод.

Расчеты изменения потенциальной энергии производились с учетом потери веса осажденного вещества в воде по формуле  $\Delta E = Mgh_1 + (M - M_0)gh_2$ , где  $\Delta E$  — изменение потенциальной энергии при перемещении вещества в бассейну седиментации;  $M$  — масса перемещающегося вещества;  $M_0$  — масса морской воды, вытесненная объемом осадка ( $M_0 = M\rho_0/\rho$ );  $\rho_0$  плотность воды  $\approx 1,0$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  — плотность вещества осадка  $\approx 2,5$  г/см<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения (9,81 м/с<sup>2</sup>);  $h_1$  — средняя высота континента (0,8 км);  $h_2$  — глубина погружения осадка.

Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы (рис. 23).

1. Для грубообломочного вещества (>1 мм) масса составляет  $1,65 \cdot 10^{15}$  г/год в основном за счет умеренно гумидных ( $0,90 \cdot 10^{15}$  г) и ледовых ( $0,75 \cdot 10^{15}$  г) провинций. Приняв среднюю высоту континентов за 0,8 км, а глубину погружения массы (седиментации) за 0,1 км, получим потерю веществом потенциальной энергии  $\approx 0,03 \cdot 10^{17}$  кал/год.

2. Для песчано-алевритовой фракции (1—0,01 мм) общей массой  $6,62 \cdot 10^{15}$  г/год, поставляемой в основном из экваториальной гумидной провинции ( $3,8 \cdot 10^{15}$ ), при погружении ее под уровень Мирового океана в среднем на 0,5 км получим потерю потенциальной энергии порядка  $\approx 0,16 \cdot 10^{17}$  кал/год.

3. Для пелитовой фракции (<0,01 мм) при общей массе ее поступления  $16,84 \cdot 10^{15}$  г/год в основном также из экваториальной гумидной провинции ( $15,2 \cdot 10^{15}$  г/год) при погружении на глубину 2—4,5 км аналогичный расчет дает потерю потенциальной энергии, оцениваемую величиной  $1,08 \cdot 10^{17}$  кал/год.

4. Для ионного стока ( $3,2 \cdot 10^{15}$  г/год), принимая глубину погружения  $\sim 4$  км, имеем потерю в энергии  $\approx 0,24 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Таким образом, при переносе и седиментации в акваториях твердого и растворенного вещества в поле гравитации совершается работа, приводящая к убыванию потенциальной энергии в среднем на  $\approx 1,5 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Оценка изменения потенциальной энергии при подводных извержениях в районах срединно-океанических хребтов производилась согласно закону сохранения масс, который можно выразить уравнением  $\Delta\rho dV = dM_6$ , где  $\Delta\rho$  — изменение плотности вещества астеносферы при извержении базальтов ( $\Delta\rho = \rho_a - \rho_6$ );  $\rho_a$  — плотность астеносферы ( $\approx 3,5$  г/см<sup>3</sup>);  $\rho_6$  — плотность базальтов ( $\approx 2,7$  г/см<sup>3</sup>);  $dV$  — прореагировавший объем;  $dM_6$  — масса базальтов ( $\approx 1,1 \cdot 10^{16}$  г). Тогда  $dV = dM_6/\Delta\rho = 1,1 \cdot 10^{16}/(3,5 - 2,7) = 1,357 \cdot 10^6$  см<sup>3</sup>.

Изменение потенциальной энергии при извержении определяется из соотношения  $\Delta E = \Delta\rho\Delta Vgh$ , где  $\Delta V$  — разность объемов между прореагировавшим веществом астеносферы и лавами,  $\Delta V = V_a - V_{\text{лав}} = (1,375 - 0,4) \cdot 10^{16} = 0,975 \cdot 10^{16}$  см<sup>3</sup>;  $h$  — глубина подъема лав ( $\approx 10$  км). Находим:  $\Delta E = 1,8 \cdot 10^{17}$  кал/год. Это приращение энергии



Рис. 23. Схема количественной оценки вещества, поступающего в океаны, и трансформации потенциальной энергии

может в значительной мере компенсироваться погружением пород океанической коры в зону субдукции [Артюшков, 1968]. При сравнении прироста потенциальной энергии при извержениях в океанах с убылью ее при седиментации становится очевидно, что они очень близки. Следовательно, можно сделать вывод о том, что земная кора находится в состоянии, близком к изостатически равносному.

Хемогенная энергия реализуется в виде тепла в процессе кристаллизации новых минералов. Наиболее достоверно, как отмечалось, можно судить о судьбе карбонатного вещества и кремнезема, в садке которых ведущую роль играет жизнедеятельность организмов. Если рассматривать биологическую деятельность как катализатор процесса кристаллизации карбонатов и опалов, то можно оценить энергетику этих процессов.

Считая энергетический эффект осаждения кальцита в среднем равным 125,64 Дж/г, оцениваем мощность процесса образования карбонатных пород величиной  $3,99 \cdot 10^6$  кал/год. Вероятно, эта энергия должна исключаться из внутренней энергии системы, так как осаждение труднорастворимых солей Ca и Mg происходит в дневное время, т.е. кинетическая энергия массы воды под действием солнечного тепла повышается. Большая часть указанной энергии ( $2,99 \cdot 10^{16}$  кал/год) поглощается в пелагических областях.

Кремнеземакпление сопровождается выделением тепла в размере 209,4 Дж/год, что составляет величину  $2,25 \cdot 10^6$  кал/год, причем в пелагиали выделяется лишь  $0,855 \cdot 10^{16}$  кал/год. Возможно, что осаждение аморфного кремнезема (опала) будет сопровождаться иным тепловым эффектом. Больше того, нет уверенности, что это тепло выделится, а не будет использовано в процессе жизнедеятельности организмов — основного поставщика кремнезема в осадках. То же, вероятно, можно сказать и о биогенном карбонатообразовании. Таким образом, указанные нами оценки следует принимать как ориентировочные, поскольку точно не известны тепловые эффекты минералообразования при биогенном процессе.

Остальная масса ионного стока с континента и продуктов гидротермальной деятельности в пределах дна акваторий ( $2,38 \cdot 10^{15}$  г/год), образуя глинистые

минералы (иллит, монтмориллонит), сульфаты, галоиды и гидроксилы Fe и Mn со средним энергетическим эффектом 293 Дж/г, приводит к выделению тепла  $1,73 \cdot 10^{17}$  кал/год, причем  $0,69 \cdot 10^{17}$  кал/год, т.е. 40%, берется из резерва внутренней энергии Земли. Если к этому добавить охлаждение гидротермальных растворов примерно на  $200^\circ\text{C}$  ( $4,19 \cdot 10^{18}$  кал/год) и охлаждение лав (при теплоте кристаллизации 1,67 кДж/г,  $E \pm 4,39 \cdot 10^{18}$  кал/год), то становится очевидным, что через дно океана при гидротермальной деятельности выносится значительная величина внутренней энергии ( $8,65 \cdot 10^{18}$  кал/год).

### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭВОЛЮЦИИ МИРОВОГО ОКЕАНА

Полученные энергетические оценки механизмов транспортировки и седиментации вещества в акваториях в большинстве случаев находятся на принятом уровне значимости ( $10^{20} \pm 3$  порядка). Поскольку все механизмы подразделяются на две группы (рис. 24) — приводящие к убыли потенциальной энергии Земли и вызывающие возрастание ее, можно оценить их роль в глобальном масштабе.

Обращает на себя внимание дисбаланс в поступлении вещества с материка ( $2,83 \cdot 10^{16}$  г/год) и через дно океанов ( $1,2 \cdot 10^{16}$  г/год), который не может не иметь последствий, в частности, возможно, является причиной формирования гравитационной неустойчивости Земли на современном этапе развития. Чтобы такая неустойчивость существовала, необходимо выполнение двух условий.

1. Система должна обладать свободной потенциальной энергией, т.е. ее свободная энергия должна быть больше некоторой минимальной величины. Очевидно, если не будет соблюдаться это условие, то планета закончит свое развитие, т.е. станет однородной как по глубине, так и по латерали.

2. В системе могут происходить процессы, приводящие к уменьшению свободной потенциальной энергии. Это положение требует особого обсуждения, так как рассмотренные процессы приводят как к уменьшению, так и к увеличению потенциальной энергии. При рассмотрении схемы (см. рис. 24) будем исходить из того, что существуют такие факторы: 1) снос материала с возвышающихся континентов и доставка его (любым способом) в пониженные участки (к уровню равновесия) — механизм уменьшения потенциальной энергии; 2) доставка вулканического материала из области, лежащей, вероятно, ниже уровня равновесия, — механизм увеличения потенциальной энергии.

Рассмотрим модель трансформации энергии при седиментогенезе. Поместим шарик (см. рис. 24) в условия различных структурно-тектонических положений. При этом шарики 1 (платформы, щиты), 4 (желобы) и 6 (рифтовые долины) будут находиться в положении временного равновесия, а шарики 2 (горноскладчатые сооружения), 3 (материковые склоны) и 5 (срединно-океанические хребты) обладать некоторой свободной потенциальной энергией. После приведения описанных механизмов (1 и 2) в действие абсолютная потенциальная энергия шарика 6 будет увеличиваться, шарика 4 — уменьшаться, а шарика 1 — оставаться постоянной до тех пор, пока уровни эрозии (I, II, III) не переведут его в положение шарика 2, т.е. он станет устойчив.

Вероятно, высота срединных хребтов и глубина прогибания глубоководных желобов связаны с механическими свойствами пород и глубиной залегания уровня гравитационной неустойчивости. Возникает пока неразрешимый вопрос о положении этого уровня — находится ли он в астеносфере или в литосфере? Однако для наших целей это не существенно, поскольку действие описанных механизмов не вызывает сомнения и не зависит от положения этого уровня. Существенно здесь то, что подводные извержения связаны с внутренними источниками энергии, а снос материала в бассейны седиментации — с внешними, поэтому ключ к познанию механизма возникновения гравитационной неустойчивости, без сомнения, лежит во взаимодействии обоих источников. Из этого следует, что существующие в настоящее время представления односторонни и не совсем верны. Приведенные

сведения заставляют иначе взглянуть на положение вещей и в конечном счете свести проблему к решению вопроса о соотношении эндогенных и экзогенных факторов, т.е. к выявлению, какие из них являются причиной возникновения гравитационной неустойчивости и какие — следствием.

Исследования Ф. Пресса [1976] показывают, что величина гравитационной энергии, накапливающейся за счет разности плотностей литосферы и астеносферы, довольно велика ( $10^{20}$  Дж) и ею нельзя пренебрегать. Если эта энергия реализуется за 200 млн лет (тектонический цикл), то мы приходим к величине  $n \cdot 10^{19}$  кал/год, которая составляет около 10% от выноса тепла через поверхность Земли. По нашей оценке, убыль потенциальной энергии в ходе описанных процессов (см. рис. 23) лишь на порядок меньше и вполне сопоставима с энергией, выделяемой при землетрясениях ( $2,39 \cdot 10^{17}$  кал/год). Напрашивается вывод, что и энергией описанного нами механизма также не следует пренебрегать, при этом, видимо, не случайно совпадение энергетических эффектов механизмов землетрясений и извержений на дне акваторий ( $1,88 \cdot 10^{17}$  кал/год), хотя они разобщены в пространстве. Не вполне ясно, каким образом взаимосвязаны столь различные механизмы? Попытаемся, опираясь на известные факты, проанализировать их возможную связь. Геофизические исследования указывают на различное положение верхней границы астеносферы — она приближена к срединно-океаническим хребтам и погружается под континентом, что должно означать существование общего наклона ее в сторону материков.

Таким образом, океанические плиты обладают свободной потенциальной энергией (см. рис. 24) и должны "скользить" в сторону материков, а денудация последних облегчает их всплытие. Очевидно, что и те и другие блоки стремятся к минимуму свободной потенциальной энергии, при этом находит объяснение и механизм "разрастания океанического дна", и механизм взаимодействия эндогенных (подводные излияния лав) и экзогенных (денудация материков) факторов. Однако этим взаимодействием их не заканчивается — наиболее тонкие осадки накапливаются в глубоководных желобах, образуя тем самым экран на пути эндогенного теплового потока в силу их более низкой (примерно в 3 раза) теплопроводности. Очевидно, что следствием этого должно явиться интенсивное поглощение тепла под такими областями и создание благоприятных условий для плавления пород или повышения их пластичности на большей глубине, чем в других областях. Ответной реакцией является прогибание желоба. Оно происходит не за счет веса накопленных тонких осадков, а за счет их особых физических свойств ("теплозапирающих"). Таким образом, обнаруживается другая сторона связи. Возможно (во всяком случае, нет оснований ее отрицать), что потеря потенциальной энергии при механической денудации материков в какой-то мере компенсируется накоплением тепловой энергии под областью аккумуляции тонких осадков, которая, в свою очередь, реализуется в прогибании желобов и в конечном счете в дальнейшем уменьшении свободной потенциальной энергии, увеличение которой происходит в области срединно-океанических хребтов (см. рис. 24, I—I, а—I, б, II—IIа—IIб; III—IIIа—IIIб). Таким образом, даже если бы не имелись геофизические данные о подъеме верхней границы астеносферы в районах срединно-океанических хребтов (области теплооттока) и опускании ее в районах стыка океанических и континентальных плит ("теплозапирающие" области), мы с необходимостью пришли бы к этому выводу.

До сих пор на роль описанных нами механизмов седиментации никто не обращал внимания в плане их возможного влияния на формирование сферы. В свете изложенного можно предположить возможность перехода пород верхней мантии в пластичное состояние при определенном сочетании температур и давлений. Такое предположение (накопление энергии под "теплозапирающими" областями) не столь гипотетично, как, например, предположение о возможности подтока газовых струй и экзотермических реакций при их окислении в верхних

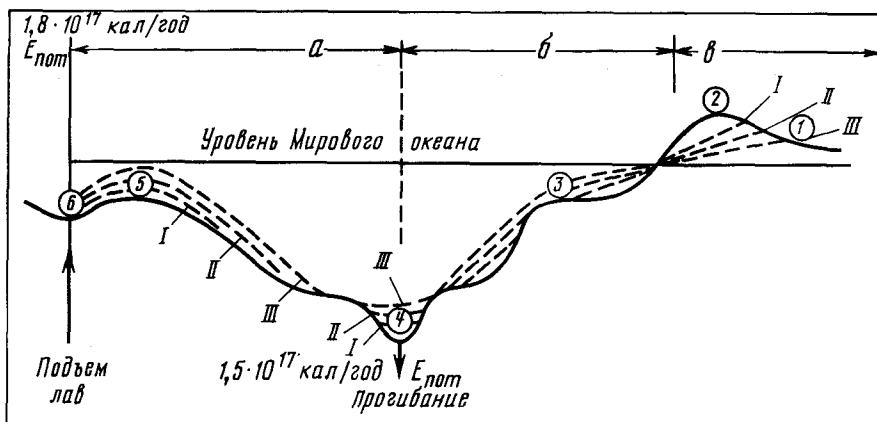


Рис. 24. Модель трансформации энергии при седиментогенезе Мирового океана  
 а — срединно-океанические хребты; б — область стыка океанических и континентальных плит; в — континент

горизонтах, за счет чего обеспечивается небольшой перегрев и возникновение пластичного состояния.

Наше предположение вполне допустимо и может быть принято в качестве гипотезы. Возникает вопрос об эффективности работы двух главных механизмов. Первый из них — "теплозапирающий" определяется накоплением мощных толщ глинистых осадков. Второй механизм — "тепловыводящий", обусловленный магматизмом срединно-океанических хребтов.

Эта проблема требует специального расчета, и полученная ориентировочная количественная оценка не противоречит сделанному выводу. Более того, объясняются и другие закономерности, например прерывистость астеносферного слоя — он всегда присутствует под районами развития мощного слоя тонких осадков (рифтовые зоны Красного моря и Байкала, широкая зона Вилуйской синеклизы и др.). В ряде регионов по данным магнитотеллурического зондирования фиксируется несколько проводящих слоев на глубинах 100—120 и 250—300 км (Воронежская антеклизы). Здесь, видимо, необходимо привлечение и другого механизма, например механизма теплового питания верхнего горизонта расплавами или газоводным флюидом из нижнего, в то время как, по нашему мнению, нижний горизонт обязан своим происхождением влиянию теплозапирающих свойств поверхностных образований.

Таким образом, известные и ранее закономерности распределения осадков на дне современных акваторий позволяют выдвинуть гипотезу об особой их роли в формировании астеносферы и гравитационной неустойчивости. В районах развития срединно-океанических хребтов отсутствуют более или менее мощные толщи тонкообломочных осадочных образований, характеризующихся низкой теплопроводностью, вследствие чего эти районы являются проводниками глубинного тепла, т.е. подтягивают изотермы к поверхности, что приводит к поднятию верхней границы астеносферы. Наоборот, во впадинах и желобах происходит накопление тонких осадков и, следовательно, опускание на их крыльях и под континентами верхней границы астеносферы. Верхний уровень астеносферы наклонен в сторону материков, что создает условия для скольжения по нему океанических плит, а постоянно действующий механизм эрозии континентальных блоков способствует их всплыванию. В отличие от других механизмов он предполагает появление астеносферы как особого этапа в эволюции геосфер Земли вслед за этапом формирования осадочных пород.

Наиболее четко астеносфера должна быть выражена вблизи поясов формирования тонкодисперсных осадков, к ним приурочен и наиболее интенсивный надводный вулканизм. Следовательно, можно думать, что астеносфера существовала не всегда и ее появление, вероятно, относится ко времени образования крупных морей. Когда же создались благоприятные условия для океанического осадконакопления, тогда она стала глобальным явлением, т.е. геосферой. До этого времени, как и на начальных этапах эволюции Земли, видимо, возникали лишь локальные очаги повышенной пластичности и частичного плавления, дававшие начало вулканизму и магматизму. Очевидно, на этих этапах разрядка гравитационной неустойчивости шла через вулканические аппараты. Формирование континентальной коры, все большее углубление морей, формирование Мирового океана на фоне постоянного действия механизма эрозии (денудации) в конечном счете привели к образованию единой рифтовой системы и астеносферы. Выявленный нами дисбаланс между поступлением глубинного вещества в области рифтов и сносом с материка может быть реальной закономерностью, характеризующей направленность эволюции Земли. Однако этот дисбаланс не может определенно указывать на преимущественное разрастание океанического дна и сокращение площади континентов. Возможно, он в какой-то мере характеризует современный этап в развитии астеносферы, и такой дисбаланс существовал не всегда. Описанный механизм раскрывает взаимосвязь между эндогенными и экзогенными факторами в развитии Земли и вопреки существующему мнению (никем еще достаточно не обоснованному) выдвигает на первое место экзогенные факторы. Становится понятной причина разобщения в пространстве рифтовых зон с характерным для них вулканизмом и областей глубокофокусных землетрясений, поскольку последние обнаруживаются под желобами, где изотермы погружаются и плавление затруднено высокими давлениями. Наклон верхней границы астеносферы в сторону континентов определяет такой же наклон и плоскости их сочленения (зоны Беньофа) с корой океанического типа.

В свете выдвинутой рабочей гипотезы представляется интересным оценить время появления астеносферы и закономерности дальнейшего перерастания ее в геосферу. Перечислим основные положения, которые можно высказать по данной проблеме.

1. В догеологический этап (5,5 млрд лет назад) из газовой-пылевой облака сформировались ядро, по-видимому, из окислов железа с примесью легких силикатов и силикатная мантия. При этом разогрев внутренних частей Земли был порядка 1800—2000 К.

2. Раннегеологический этап (5—4 млрд лет назад), вероятно, должен характеризоваться широким развитием вулканизма и трещинных излияний, которые привели к формированию базальтовой коры — прототипа современной океанической. К этому же этапу приурочено формирование атмосферы и первичной гидросферы. Очевидно, водные ресурсы были сосредоточены в морях (типа современных внутренних морей), вблизи центров извержений, что создавало условия для изменения излившихся базальтов.

3. В процессе серпентинизации объем породы увеличивается примерно на 25%, поэтому реализация его могла приводить к образованию ядер, возвышающихся над уровнем еще мелких морей. Существование толщи воды над базальтовыми лавами способствовало созданию относительно устойчивого режима температуры в процессе серпентинизации. Этот этап продолжительностью около 0,5 млрд лет (4—3,5 млрд лет назад, катархей), вероятно, соответствует началу формирования континента. Согласно нашим расчетам, процессы серпентинизации, возникшие при воздействии перегретых газоводных растворов на ультраосновные породы типа оливинитов, могут приводить к вертикальным движениям с амплитудой 3—5 км и возникновению цепи островов, последовательно расширяющихся от ядра к периферии (прообразы континентов).

4. В архейский этап (3,5—2,5 млрд лет назад) произошло разделение поверхности Земли на моря и континенты и начала формироваться астеносфера под областями накопления мощных толщ тонких глинистых осадков. Интенсивно развивался вулканизм, возможно приуроченный к островным дугам и отдельным внутриморским хребтам малой протяженности. Примерно в это время начал действовать положенный в основу нашей гипотезы механизм взаимодействия экзогенных и эндогенных факторов и появились первые в истории Земли организмы, бурное развитие которых указывает на относительную мелководность морей (средняя глубина 2—3 км). Интенсивный вулканизм свидетельствует о небольшой мощности земной коры.

5. Протерозойский этап, равный по длительности раннегеологической стадии (1—1,5 млрд лет), имеет для Земли не меньшее значение. В это время происходит формирование коры континентального типа, увеличение ее мощности и глубины морей. Последнее подтверждается формированием мощных толщ известняков и доломитов (критическая глубина карбонатов около 4 км). Астеносфера, видимо, начинает обособляться, что способствует реализации механизма гравитационной неустойчивости. Снижение интенсивности вулканизма указывает на значительную мощность земной коры и косвенным образом на действенность механизма денудации материков. Однако в атмосфере еще мало кислорода, о чем свидетельствует состав мощных залежей железных руд Курской магнитной аномалии, Канады и др. Слабометаморфизованные осадки Сибири и Центральной России содержат прослой горячих сланцев, свидетельствующие о прогрессивном формировании биосферы.

6. Фанерозойский этап (570 млн лет) характеризуется существованием коры континентального и океанического типов, периодической сменой расцвета и массовой гибели животных и растений, становлением астеносферы как самостоятельной оболочки Земли. Возможно, периодичность смены расцвета и гибели организмов в биосфере связана с определенными этапами развития астеносферы, поскольку последние предопределяются закономерностями в развитии морей и океанов, степенью их обособленности от континентов и глубиной. Вместе с океанами и морями перемещаются бассейны седиментации, меняется климат, что не может не отразиться на живой природе.

В заключении этого раздела следует подчеркнуть, что проведенный анализ сопоставления современных данных по массе вещества, поставляемого в бассейны седиментации с континентов и при подводных излияниях, позволил обнаружить существенный дисбаланс. В то же время расчеты изменения потенциальной энергии показали, что в целом земная кора близка к изостатическому равновесию. Океаническая кора, "выталкиваемая" из мантии на срединных хребтах, в конечном счете погружается в мантию в зоне Беньофа.

Астеносфера, как и любая оболочка, появилась на определенном этапе эволюции Земли. Возникновение ее стало возможным лишь с момента разделения поверхности на моря и континенты, а формирование протекало длительно — около 3 млрд лет (от архея от фанерозоя). В начальные этапы развития, имея спорадическое распространение, астеносфера предопределяла места прогибания и воздымания земной коры, регулируя интенсивность магматизма в зависимости от ее мощности. Лишь в фанерозое, когда астеносфера стала самостоятельной геосферой, стало возможным формирование таких глобальных структур, как срединно-океанические хребты и система рифтов Земли.

Накапливаются доказательства, свидетельствующие, что существует закономерная связь чередования периодов расцвета и массовой гибели отдельных групп организмов с определенными этапами развития астеносферы. Ярким примером такой связи служит влияние осаждения тонких слоев на формирование гравитационной неустойчивости не через массу, а через теплофизические свойства, способствующие накоплению эндогенного тепла и как следствие разуплотнению нижележащих пород на больших глубинах.

## ЭНЕРГЕТИКА ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Метод энергетического анализа позволяет количественно оценить трансформацию вещества (и энергии) в ходе его мобилизации, переноса и седиментации. Хотя теории процессов седименто- и литогенеза объясняют вопросы генезиса пород, однако ни одна из них не содержит в себе энергетического начала и, следовательно, не может ответить на вопрос об источниках энергии и их мощности на той или иной стадии осадочного процесса. Становится все более очевидным, что дальнейшее развитие теории литогенеза будет связано с проникновением в нее энергетического анализа, призванного поставить теорию на количественную основу. Это позволит сравнивать мощности геологических процессов между собой, познать пути трансформации энергии, что в конечном счете должно привести к решению проблемы энергетики земной коры и Земли в целом.

Возникает вопрос — не преждевременно ли делать глобальные энергетические оценки, ведь минеральный состав осадочных и магматических пород в различных точках земного шара не одинаков и условия их формирования часто также отличаются? Опыт работ П. П. Тимофеева, А. В. Щербакова, В. А. Ильина [1981, 1985] показал, что мощность большинства геологических процессов за длительные промежутки времени характеризуется примерно одним порядком. Если не проводить усреднение по отрезкам времени, равным длительности геотектонического цикла, то катастрофические явления (вулканизм, землетрясения) будут резко выделяться на фоне таких медленно развивающихся явлений, как выветривание, седиментация, диагенез, категенез, метаморфизм и др. В этом случае создается ложное представление об энергетической роли процессов в истории Земли. На различных отрезках ее в отдельных участках земной коры мог превалировать тот или иной процесс, и мы имеем свидетельства этого. Однако представляется, что в целом для Земли затраты энергии на формирование ее коры за один геотектонический цикл целесообразно считать одинаковыми. Такое предположение — вынужденное, так как установить массы вещества, участвовавшие в круговороте на ранних этапах развития, вряд ли можно. Именно с массой вещества связаны энергозатраты в том или ином круговороте. Можно выделить ряд круговоротов различных порядков, важнейшие из них: 1) нижняя мантия — ядро, 2) нижняя мантия — верхняя мантия, 3) континенты — зоны субдукции — зоны спрединга, 4) океан — атмосфера — поверхность континента. Конечно, мы еще не скоро сможем оценить энергетику их.

Энергетика эндогенных процессов (литогенез, диагенез, категенез, метагенез, региональный метаморфизм) рассматривает переходы горных пород из одного состояния в другое. Параметрами системы, определяющими в конечном итоге ее состояние, являются температура, давление, внутреннее взаимодействие различных фаз, их концентрация, сила тяжести и т.д.

Переход системы из одного состояния в другое сопровождается изменением ее внутренней полной энергии, которое определяется первым законом термодинамики — законом сохранения энергии и может быть выражено (В. А. Жариков,



1976 г.) как  $dU = dQ - dA + dW$ , где  $dU$  — изменение внутренней энергии системы;  $dQ$  — тепло, полученное или отданное системой;  $dA$  — энергия работы, совершенной системой или над нею;  $dW$  — энергия химических превращений.

Опираясь на этот закон термодинамики, рассмотрим основные источники энергии — движущие силы современного литогенеза с кратким описанием основных особенностей преобразования минерального и органического вещества на различных его стадиях. Попытаемся заложить основу для энергетического анализа отдельных стадий осадочного процесса.

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ

### ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ЗОНАХ ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА

На стадии литогенеза происходит эволюция вещественного состава осадочных отложений, начинающаяся сразу же после возникновения рыхлых осадков и продолжающаяся вплоть до метаморфических преобразований. При диагенезе — начальной стадии литогенеза — в качестве энергоносителя служит органическое вещество осадков — мощный источник химической энергии, благодаря которому протекают биохимические реакции связывания остаточного кислорода в окислительную пассивную форму ( $\text{CO}_2$ ). Разложение органического вещества приводит к образованию  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , восстановлению сульфатов, окислов железа, марганца и других компонентов с переменной валентностью. На процессы глубокого диагенеза значительное влияние оказывает механическая энергия давления вышележащих обводненных осадков. Под влиянием гравитации происходит дегидратация осадка, его уплотнение, отжим поровых вод из илов в коллектора.

Энергетика зоны катагенеза определяется предыдущим развитием бассейна осадконакопления. Катагенез осадков сопровождается отжатием из глин физически связанных вод, жидких и газообразных органических продуктов и конденсацией (слипанием) частиц.

Глубинный уровень, где начинается высвобождение полислоидных вод, является верхней границей зоны катагенеза. Знание его важно для литологов и нефтяников, поскольку именно на этом уровне чаще всего отмечают главную фазу нефтеобразования. Можно полагать, что выделившиеся воды захватывают с собой растворимое органическое вещество и газы и мигрируют к ловушкам, где они могут формировать в зависимости от условий соответствующие месторождения.

Установлена определенная зависимость эволюции осадочных и вулканогенно-осадочных пород от их глубины залегания, воздействия температур и давлений, процессов аутигенного минералообразования и проявления орогенных и вулканических факторов. Помимо изменения термобарического режима, на характер постседиментационных преобразований осадков влияет газогидрогеохимический режим, который, в свою очередь, зависит от наличия и распределения водо- и газопроницаемых и непроницаемых пород, от их раздробленности, трещиноватости и принадлежности к главнейшим тектоническим структурам (геосинклиналям, плитам, щитам). Интенсивность и последовательность эпигенетического перераспределения, равно как и дальность перемещения, вещества первичных осадков и горных пород зависит также от степени их растворимости, миграционной способности и склонности к кристаллизации.

Процесс эволюции первичных осадков и горных пород непрерывный, длительность его охватывает интервал времени от нескольких десятков тысяч

до несколько сот миллионов лет. Каждая стадия этого процесса соответствует определенной энергетической ступени.

Шкала стадийных изменений прежде всего разрабатывается для глин, так как этот тип отложений наиболее распространен (составляет не менее половины объема всей стратисферы), а также он достаточно чувствителен к изменению условий литогенеза. Существуют методы выделения стадий по типичным минералам (глаукониту, иллиту, хлориту, цеолиту и др.), по преобразованию углей и органического вещества (кероген), по изменению плотности и структуры главнейших аутигенных минералов или по соотношению минеральных фаций. Однако вопрос о рубеже между стадиями диагенеза и катагенеза является дискуссионным.

В задачу настоящего раздела входит количественная оценка наиболее общих и энергоемких по тепловому эффекту литогенных процессов на стадиях диагенеза и катагенеза и рассмотрение метода оценки уровня перехода физически связанных вод в подвижное состояние как границы между стадиями диагенеза и катагенеза.

Для понимания и оценки постседиментационных изменений осадочных и вулканогенно-осадочных пород и месторождений все эти факторы должны быть подвергнуты детальному изучению.

#### **КЛАССИФИКАЦИЯ ОСАДКОВ ПО ПРИЗНАКУ ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ**

Все осадочные породы в зависимости от их минерального состава, типа химических преобразований в ходе диагенеза и катагенеза и их энергетической значимости можно разделить на три группы.

*Первая группа.* Кварцевые и полевошпатовые пески, в той или иной степени глинистые и обогащенные гидроокислами железа, откладываются под действием гравитации в бассейнах седиментации на сравнительно небольшом расстоянии от береговой линии. На стадии раннего диагенеза (литификация по К. Валласу) испытывают перераспределение кремнезема и гидроокислы железа. Переход физически связанных вод в подвижное состояние (что облегчается малым содержанием глинистых минералов) способствует этому процессу и образованию ассоциации кварц—иллит—окислы железа. На средней стадии диагенеза происходит рекристаллизация этой ассоциации, замещение оставшихся мусковита и полевых шпатов иллитом и окислами железа. На стадии позднего диагенеза и катагенеза имеет место дальнейшее перераспределение кремнезема, замещение иллита серицитом и клиноцоизитом. Четкая последовательность кристаллизации отсутствует.

Для такого типа пород основной процесс — перераспределение вещества между верхними и нижними горизонтами по мере перехода связанных вод в подвижное состояние и их миграции. Значительные в энергетическом отношении эффекты здесь отсутствуют, поскольку связанных вод в такого типа породах очень мало (~2%) и основной их резерв заключен в глинистых прослоях.

К. Валлас [Wallace, 1976] при детальном изучении песчанников молодых осадочных бассейнов разработал геохимическую модель их изменения и отметил следующие закономерности: 1) соленость поровых флюидов уменьшается с увеличением глубины и температуры; 2) основным источником поровых растворов и кремнезема для цементации являются глинистые сланцы из прослоев; 3) на стадии раннего диагенеза (литификация) идет замещение фельдшпатитов кварцем, который, видимо, является равновесным с поровыми растворами; 4) максимальное погружение возможно до 4,8 км при максимальной палеотемпературе около 200°С. Таким образом, минералообразование идет в неравновесной системе на фоне перераспределения вещества и энергии.

*Вторая группа.* Соленосность толщи (галогениды, сульфаты, карбонаты) всегда перемежаются с другими отложениями (глинами, песками), резко отличающимися

ся от них по физическим и химическим свойствам. Эти особенности и определяют их поведение при диагенезе. Уже на первых стадиях диагенеза соляные толщи (особенно галогениды) характеризуются очень малой пористостью (~2%), проницаемостью, которая всегда сильно зависит от давления нагрузки. Для карбонатных пород и ангидритов уменьшение проницаемости характерно лишь на первых стадиях, а затем в связи с появлением трещин их проницаемость даже увеличивается и не зависит от сжимающих усилий вышележащих пластов. Диагенетические преобразования в таких толщах будут выражаться в выделении кристаллизационных и физически связанных вод в самостоятельную фазу из-за быстрого закрытия порового пространства.

С точки зрения поглощения энергии этот процесс незначителен и мог бы играть существенную роль при наличии мощной толщи гипсов. Дегидратация гипсов является источником новых порций флюидов, механизмом создания аномальных пластовых давлений, поскольку продукты дегидратации (ангидрит и вода) занимают объем на 9% больший, чем гипс. Так, согласно экспериментальным данным, 1 кг гипса занимает объем  $431 \text{ см}^3$ , а продукты дегидратации —  $473 \text{ см}^3$ , причем объем воды равен  $209 \text{ см}^3$ . Эти порции воды и являются причиной повышения давления на первых этапах диагенеза. Наши наблюдения показали, что при градиенте температур более  $15^\circ\text{C}/\text{км}$  уже на больших глубинах начинает действовать рассматриваемый механизм, при этом роль давления сводится к образованию изолированных объемов, в которых давление флюида больше давления окружающих пород. Таким образом, в соленосных отложениях на глубинах 1 км возможно появление изолированных по объему высокоминерализованных растворов, которые могут передвигаться в вышележащие горизонты и отлагать там свою минеральную нагрузку. Следовательно, при диагенезе и катагенезе соленосных толщ ведущим процессом будет дегидратация гипсовых толщ и переотложение растворенных компонентов поровыми растворами без существенного поглощения или выделения энергии в определенных горизонтах. Обе рассматриваемые группы пород не представляют интереса в отношении перераспределения и фиксации энергии при их диагенезе.

*Третья группа.* Тонкие осадки (глины, алевролиты, пелиты) особенно интересны с точки зрения энергетики их преобразования и в практическом отношении. При поступлении в бассейн седиментации они содержат в себе большое количество связанной воды и нередко органического вещества. При диагенезе и катагенезе связанные воды будут переходить в подвижное состояние и вымывать легкорастворимые ионы и органическое вещество. При благоприятных условиях и наличии ловушек могут возникать [Холодов, 1983] рудные месторождения и месторождения нефти и газа. При потере физически и физико-химически связанных вод разбухающие глинистые минералы (монтмориллонит, вермикулит) с глубиной будут переходить в маловодные разновидности — смешанослоистые (монтмориллонит-иллит), иллит, хлорит и др., что связано с определенными энергетическими затратами.

Во всех рассмотренных типах пород в той или иной мере присутствует органическое вещество, которое в процессе диагенеза и катагенеза подвергается соответствующим изменениям. В результате потребления ОВ различными биогеоценозами определенная часть его захороняется. Н.И. Базилевич [1979] приводит доказательства реальности этого процесса, показав, что запасы мертвого ОВ с учетом существования древней биосферы превышают вес живого вещества более чем в 15 000 раз. А.С. Монин, Е.А. Романкевич [1979] показали, что за всю историю биосферы ею создано ОВ, по весу ( $4 \cdot 10^{25}$  г) сопоставимое с весом земной коры ( $5 \cdot 10^{25}$  г), при этом они приходят к выводу, что средний коэффициент fossilization (захоронения) ОВ на земном шаре равен ~0,08%.

Очевидно, захороняются такие продукты, которые не подвержены разложению в новых условиях. В океанских осадках — это гуминовые кислоты, являющиеся

продуктами изменения растительных остатков суши и разложения последних морскими организмами. Они не подвергаются бактериальному разложению, поэтому могут накапливаться. В сухом остатке морских организмов преобладают белки, в растительности на суше — углеводы (лигнин и целлюлоза). Устойчивы те из них, которые менее подвержены гидролизу. Часть превращается в газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), которые, растворяясь в морской воде, рассеиваются. Другая часть образует устойчивые химические соединения, встречающиеся в углях и нефтях. Наиболее устойчивыми можно считать гуминовые кислоты, углистые вещества, нерастворимые соединения азота, липиды (жиры, жирные кислоты, воск, стеарин, эфирные масла, смолы тяжелые высокомолекулярные углеводороды и др.). Дальнейшее преобразование этих веществ в ходе диагенеза и катагенеза заключается в накоплении наиболее устойчивых к действию бактерий веществ. Белки, жиры и углеводы подвергаются распаду на спирты, альдегиды и органические кислоты с выделением газов. Легкие газы растворяются в воде и рассеиваются, а нерастворимые образуют с углекислыми солями осадки и накапливаются. Количество бактерий и эффективность их воздействия на ОВ резко убывают с глубиной (на несколько порядков). Указанные преобразования происходят на глубинах 2—5 км (верхи зоны диагенеза).

Выделяются три основные принципиально отличающиеся обстановки воздействия бактерий на ОВ: 1) на земной поверхности и в почве углеводы интенсивно окисляются аэробными бактериями с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (процесс, противоположный фотосинтезу); 2) на заболоченных участках ОВ подвержено воздействию анаэробных организмов с выделением метана; 3) в океанических осадках изменение происходит в зависимости от условий водообмена: если идет интенсивное конвективное перемешивание вод и опускает достаточное количество  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  за счет их растворения из воздуха, то ОВ изменяется под действием аэробных бактерий с выделением  $\text{CO}_2$ . Последние, в свою очередь, сменяются на глубине анаэробными бактериями с соответствующими изменениями ОВ. В случае же слабого конвективного перемешивания ОВ подвержено разложению анаэробными бактериями с выделением  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ; в отдельных случаях возникают протяженные зоны сероводородного заражения.

В зоне катагенеза ОВ подвержено термokatалитическому разложению, т.е. образованию газообразных и легких жидких углеводородов. Из липидов, гумидов и углистого вещества могут образовываться нефть и газ. Экспериментально показано, что в присутствии глин, алюмосиликатов и других катализаторов нагрет ОВ приводит к возникновению углеводородов. При преобразовании рассеянного ОВ глинистые минералы являются не только катализаторами, но и сами участвуют в реакциях, а выделяющиеся из глин воды способствуют миграции преобразованного в ловушках ОВ.

Этот механизм важен для определения границы перехода связанных вод в подвижное состояние. Согласно экспериментам и натурным наблюдениям, наиболее интенсивное образование углеводородов ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  и более тяжелых) отмечается при температурах 150—200°С на глубинах 3—4 км. По мере погружения осадка на глубины 5—6 км скорость образования нефти резко падает, поскольку дальнейшее увеличение температуры способствует гидрогенизации и образованию метана. Эти глубины, вероятно, относятся к нижней границе зоны катагенеза, которая связана с переходом в подвижное состояние определенного типа вод. При дальнейшем погружении происходит более полный распад углистых и других ОВ, а также нефти. Здесь, по-видимому, начинается зона метагенеза.

Таким образом, из описанного становится очевидной энергетическая значимость процессов обезвоживания глинистых осадков и изменения органического вещества, которые, кроме того, связаны и генетически. Процессы растворения-кристаллизации приводят к перераспределению вещества и энергии (при благоприятных условиях) между различными горизонтами зон диагенеза и катагенеза.

## ФАКТОРЫ ПРОЦЕССОВ ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА

При постоянном и прогрессивном увеличении мощности осадков на них действует множество природных факторов, приводящих к образованию монолитных толщ осадочных пород: температура, давление, время, пористость, проницаемость, наличие и количество поровых вод (влажность), ионно-солевой состав осадков, количество набухающих глинистых минералов, скорость перехода связанных вод в подвижное состояние. Кратко рассмотрим их особенности.

Для глинистых осадков проницаемость является немаловажным фактором, поскольку от нее целиком зависит возможность миграции поровых растворов и содержащихся в них ионов и органического вещества. В.В. Ревердатто [1964] установил, что растворы легко просачиваются через породу при диаметре пор  $>500 \text{ \AA}$ . При меньших диаметрах пор для многих ионов и органических молекул начинает сказываться фильтрационный эффект, а при диаметрах  $100\text{—}300 \text{ \AA}$  — и для щелочных металлов. В указанном интервале сечения пор расположена область существования вод капиллярной конденсации. Особенно резко фильтрационный эффект проявляется при диаметре пор  $<100 \text{ \AA}$ , т.е. когда осматические воды и воды капиллярной конденсации перешли в подвижное состояние. При этом пористость будет составлять  $2\text{—}3\%$ . Указанные факторы диагенеза и катагенеза связаны между собой если не функциональной, то причинно-следственной связью. Поэтому, описывая один из факторов, в какой-то степени касаемся другого. Так, отмеченные закономерности изменения проницаемости связаны с наличием поровых вод, пористостью породы и другими факторами.

Влажность изменяется с глубиной неравномерно. Ф.С. Алиев [1959] выделяет три зоны изменения глинистых илов, отвечающих соответственно трем стадиям: 1) в интервале  $0\text{—}3 \text{ м}$  естественная влажность  $>60\%$ , с глубиной она уменьшается (до  $50\%$ ), содержание  $C_{\text{орг}}$  понижается от  $1,8$  до  $1,5\%$ , а  $N$  от  $0,44$  до  $0,13\%$ . При этом возникает гидрослюд; 2) в интервале  $3\text{—}15 \text{ м}$  идет прогрессивное уплотнение и дегидратация, влажность уменьшается до  $22\%$ , содержание  $C_{\text{орг}}$  — до  $1,02\%$ ,  $N$  до  $0,07\%$ . Наблюдается дальнейшее образование гидрослюда и монтмориллонита; 3) на глубинах более  $15 \text{ м}$  продолжает уменьшаться влажность и содержание органического вещества и  $N$ . Основным минералом является монтмориллонит, а каолинит и гидрослюды встречаются в виде примеси. Однако эти данные вряд ли можно считать общей закономерностью, по ним в лучшем случае можно сделать вывод о важной роли бактерий в потреблении органического вещества и азота и о сравнительно высокой скорости обезвоживания. Причем относительно высокое содержание  $C_{\text{орг}}$  способствует образованию монтмориллонита и устойчивой восстановительной обстановке.

А.Г. Коссовская, В.Д. Шутов [1963], наоборот, отмечают развитие с глубиной маловодных минералов, увеличение их плотности и стирание минералогических различий. Монтмориллонит и вермикулит переходят в гидрослюды и хлориты, т.е. в неразбухающие разновидности глинистых минералов.

М.А. Монюшко [1970] экспериментально установил, что до глубины  $10 \text{ м}$  на скорости перехода физически связанных вод в подвижное состояние сказывается гидравлический градиент давления. Ниже этой критической глубины скорость становится очень малой.

А.Б. Ронов, Ю.П. Гирич [1968], исследуя подвижность компонента последовательно от континента к пелагиали, установили следующие ряды: 1) для платформ —  $\text{Na}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ ; 2) для геосинклиналей —  $\text{MnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{K}_2\text{O} > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ . В платформенных условиях происходит обогащение континентальных осадков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Для геосинклиналей ряд подвижности объясняется высоким содержанием в минералах железа и поступлением вулканогенного материала непосредственно в пелагические осадки.

С возрастом в осадке утрачивается связь между гранулометрическим составом и количеством связанной воды. Это, вероятно, обусловлено физико-химическим изменением поверхности глинистых минералов.

#### ГРАНИЦЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СВЯЗАННЫХ ВОД В ПОДВИЖНОЕ СОСТОЯНИЕ

Прежде чем приступить к новому методу расчета границ перехода связанных вод в подвижное состояние, кратко остановимся на некоторых понятиях гидратации минералов. При аккумуляции вещества во впадинах стока оно попадает в зону активного круговорота воды, в иные термодинамические условия. С этого времени накапливающиеся вещества (рыхлые и устойчивые литогенные минералы) постоянно обводняются до момента их погружения на определенные глубины, когда становится возможным обратный процесс. И тогда процесс дегидратации минералов сменяется процессом аградации.

Термин "аградация" относится в основном к глинистым минералам. При гипергенезе слои этих минералов раскрываются и освобождаются от межслоевых ионов (дегидратация). В процессе переноса и седиментации происходит трансформация и самих слоев. Различают два типа трансформации: изоморфную (с изменением химического состава) и полиморфную (с изменением структуры). Наиболее выражен первый тип трансформации при процессах гидролиза силикатов в зоне гипергенеза; благоприятствуют ему повышенные увлажненность, скорость оттока растворенных ионов, температура и наличие гуминовых кислот, которые обеспечивают кислую среду. В этих условиях на месте остаются лишь гидроокислы алюминия и каолинит. При умеренном дренировании в щелочной среде формируются монтмориллониты. Иллиты и хлориты, видимо, чаще всего образуются при полиморфной трансформации дегидратированных минералов.

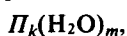
С энергетических позиций раскрытие структур (дегидратация) должно сопровождаться выделением энергии [Тимофеев и др., 1981], а последующее выщелачивание — ее поглощением. Согласно расчетам, энергия, выделяемая при гидратации силикатов, в несколько раз больше поглощаемой при выщелачивании. Следовательно, часть энергии в скрытой форме поступает в резерв седиментационных бассейнов и может быть реализована в процессе превращения осадка в литифицированную породу. Таким процессом должна стать аградация, под которой понимается ряд физико-химических процессов, приводящих к частичному восстановлению состава дегидратационных минералов и формированию устойчивой структуры. Источником энергии таких преобразований является скрытая энергия вещества осадка и внутренняя энергия Земли (глубинный тепловой поток).

Повышение температуры и давления с глубиной, затруднение водообмена и, как следствие соответствующих преобразований твердой фазы, исчезновение монтмориллонита, возрастание количества смешаннослойных иллита и хлорита, повышение их устойчивости к воздействию температур и давлений — все это происходит на фоне мобилизации сначала физически и физикохимически, а затем и химически связанных вод.

Связанные воды энергетически неоднородны [Тимофеев и др., 1981] и поэтому имеют различные уровни перехода в подвижное состояние по мере увеличения с глубиной температуры и давления. Выделяются четыре типа связанных вод: 1) воды ближней гидратации координационно-ненасыщенных ионов кристаллической решетки (Si, Al), образующие монослой и выделяющиеся, согласно экспериментальным данным, в интервале температур 140—350°C; 2) воды полислойной адсорбции, связанные с обменными катионами и со структурными гидроксильными группами поверхности минералов, достигающие в пределе содержания 0,9  $W_{\text{мг}}$  (максимальной гигроскопичности); 3) воды капиллярной конденсации (в капиллярах диаметром 100—300 и 300—500 Å), которые удерживаются в породе за счет капиллярных сил и в пределе достигают содержания,

равного максимальной молекулярной влагоемкости ( $W_{\text{ММВ}}$ ) без влаги максимальной гигроскопичности, т.е. ( $W_{\text{ММВ}} - W_{\text{МГ}}$ ); 4) осмотические воды, удерживаемые в породе силами осмоса, по величине примерно равными капиллярным. Максимальное содержание такого типа вод равно  $W_{\text{нб}} - W_{\text{ММВ}}$ , где  $W_{\text{нб}}$  — влажность набухания. Согласно экспериментальным данным, воды последних двух типов могут быть выделены в свободное состояние в интервале температур 30—120°С. Плотность указанных типов вод не однозначна, в расчетах приняты ее значения 1,4; 1,3; 1,2; 1,0 г/см<sup>3</sup> соответственно для каждого типа, начиная с монослойных. Тогда количество вод, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> породы, составит: 1) для монослойных —  $(0,84 \div 1,26 \cdot 10^{-3})$  г; 2) для полислойных —  $(6,9 \div 10,5) \cdot 10^{-3}$  г; 3) для капиллярных —  $(60 - 147) \cdot 10^{-3}$  г; 4) для осмотических  $(150 - 213) \cdot 10^{-3}$  г. Максимальное содержание связанных вод в разбухающей глине усредненного состава оценено в 0,36776 г/см<sup>3</sup> породы.

При расчете границ перехода связанных вод в подвижное состояние глина и содержащаяся в ней вода рассмотрены как двухкомпонентная система или минерал с переменным количеством воды. Такой подход дает возможность применить к породе термодинамический анализ. Формула рассматриваемой породы выглядит следующим образом:



где  $k=1$ ;  $m=2,03$  — стехиометрический коэффициент, состоящий: из 0,01 моль монослойной воды, 0,0585 — полислойной, 0,82 — капиллярной и 1,15 моль — осмотической. Мольные доли связанной воды в породе определялись из соотношения  $N_{\text{H}_2\text{O}} = m / (k + m)$ . Согласно закону термодинамики, условием равновесия будет равенство химических потенциалов воды в породе (в связанном состоянии) и во флюиде (в свободном состоянии), т.е.  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$ , откуда следует  $V_{\text{H}_2\text{O}} dP = RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Принимая коэффициент активности воды  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , получим, что активность воды  $a_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Интегрируем указанное уравнение

$$\int_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^{P_s} V_{\text{H}_2\text{O}} dP = \int_{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}}^{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}} R T d \ln N_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — объем связанной воды в породе;  $P_s$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давления на породу и воду соответственно;  $N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}$  и  $N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}$  — мольные доли воды различных типов (например, осмотической и капиллярной);  $R$  и  $T$  — универсальная газовая постоянная и температура соответственно.

Очевидно, что на поверхности  $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$ , и порода при достаточном увлажнении достигает максимального насыщения. Тогда мольная доля воды, согласно нашим расчетам, равна 0,67.

Предположим, что  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ , а  $P_s$  на породу продолжает увеличиваться с глубиной пропорционально ее удельному весу. Это позволяет рассчитать изотермы дегидратации по реакции смешанного равновесия:  $P_k(\text{H}_2\text{O})_m \rightleftharpoons P_k + m(\text{H}_2\text{O})$ . Объемный эффект этой реакции обусловлен уменьшением пористости и последовательным переходом связанной воды в свободное состояние, т.е.  $\Delta V_s = -36,6$  см<sup>3</sup>/моль.

По данным расчетов построены диаграммы мольной доли связанной воды как функции разности давлений и температур для твердой и жидкой фаз (рис. 25). Из анализа диаграммы видно преимущественное влияние давления на рыхлосвязанные воды (капиллярные и осмотические), с выделением которых, вероятно, также резко должна сокращаться влажность и пористость породы при условии свободного оттока поровых вод.

Из рис. 26 видно уменьшение энергии связи вод по мере удаления от части-

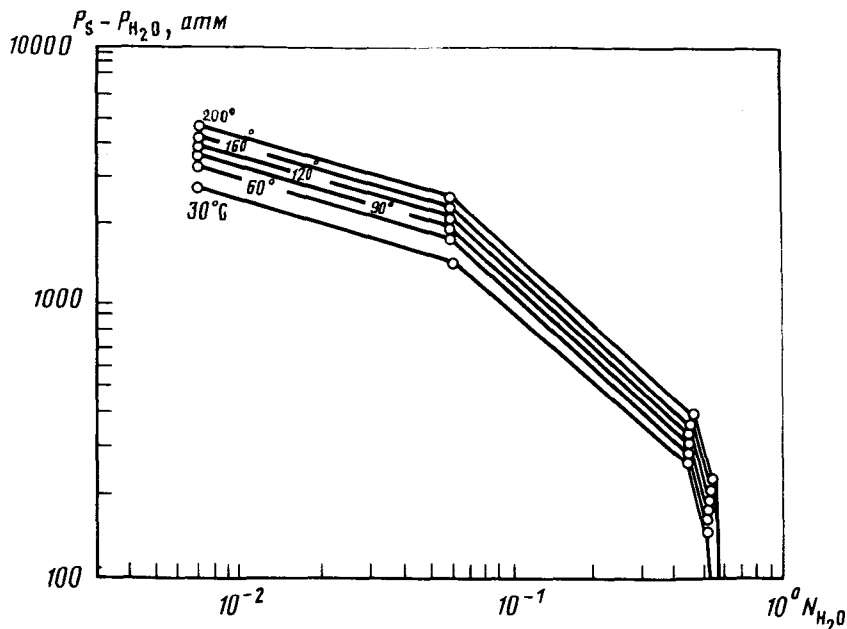


Рис. 25. Зависимость мольной доли связанных вод от температуры и разности литостатических и гидростатических давлений

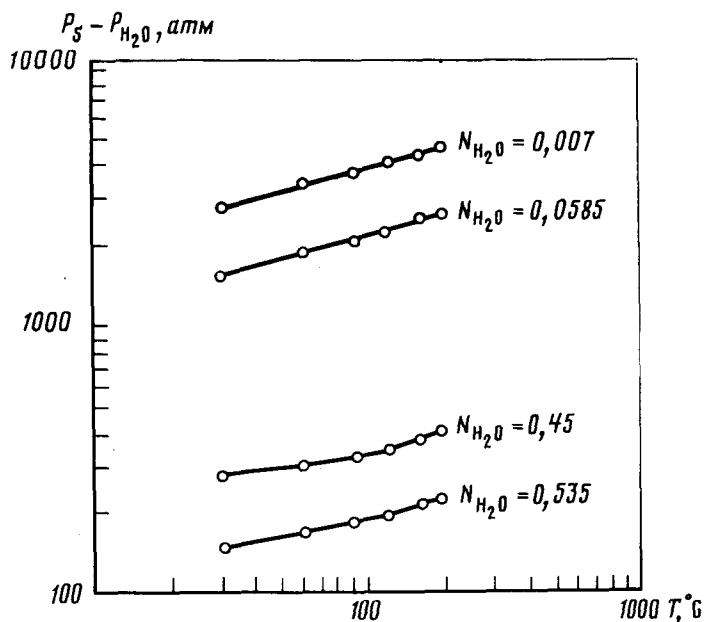


Рис. 26. Условия равновесия различных типов связанных вод при изменении температуры и давления

цы. К сожалению, отрывочные данные по энергии связи различных типов вод с поверхностью частицы позволяют лишь наметить тенденции в ее изменении. Из расчетов видно, что энергия связи  $E=f(\tau, r)$  и время жизни молекулы в положении ближайшего равновесия изменяются ступенчато, т.е. связанные воды переходят в подвижное состояние лишь при определенных условиях. На процесс



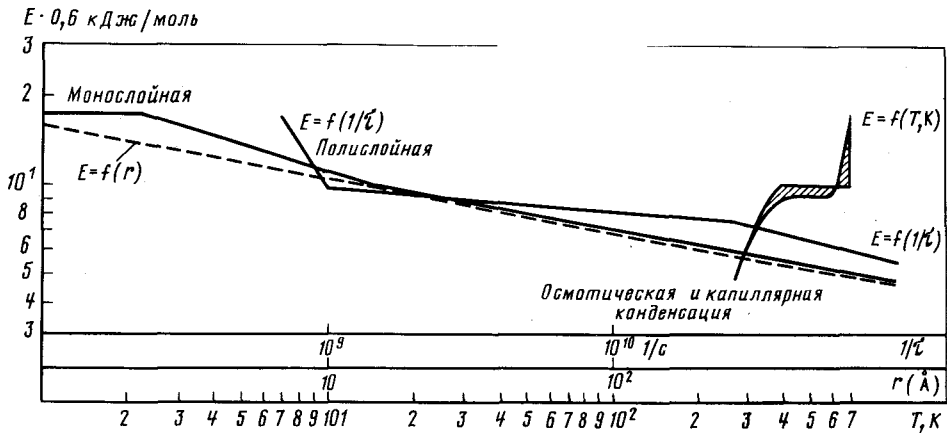


Рис. 27. Изменение энергии связи ( $E$ ) вод в зависимости от времени в положении ближайшего равновесия ( $r$ ), расстояния от активной поверхности ( $t$ ) и температуры ( $T$ , °C)

обезвоживания влияет увеличение температуры. Особенно большое накопление энергии происходит при отделении последних слоев полислойных вод и вод монослоя (горизонтальный участок функции ( $E=f(T, r)$ ).

По рис. 26 можно определить глубины перехода связанных вод в подвижное состояние. Если исходные данные для расчета:  $P_s=250$  атм/км,  $P_{H_2O}=100$  атм/км, температурный градиент геосинклинали —  $40^\circ\text{C}/\text{км}$ ; плиты —  $30^\circ\text{C}/\text{км}$ ; шита —  $10^\circ\text{C}/\text{км}$ , то границы перехода осмотических вод в подвижное состояние для различных геотектонических структур будут: для геосинклиналей — 1,03 плит — 0,966, шитов — 0,743 км. Аналогичные границы для вод капиллярной конденсации: геосинклинали — 2,2 км, плиты — 1,93 км, шита — 1,735 км. Осмотические и капиллярные воды составляют основную массу физически связанных вод и переходят в подвижное состояние в среднем на первых двух километрах разреза (рис. 27).

Переход вод этих типов в подвижное состояние должен отразиться на типе диагенетических преобразований. На наш взгляд, этот уровень ограничивает возможности действия механизма изоморфной трансформации минералов глин. Дело в том, что с удалением этих вод весьма затрудняются условия химической мобилизации вещества. Дальнейшее увеличение давления, согласно экспериментальным исследованиям, не только меняет характер порового пространства, но и способствует появлению дефектов в структуре минералов, тем самым создавая условия для дополнительной сорбции. Если же природная обстановка такова, что есть возможность миграции высвобождающейся влаги (переслаивание глин с песками и др.), то на больших глубинах, согласно законам термодинамики и произведенным расчетам, в свободное состояние будут переходить и полислойные воды: в условиях геосинклинали на глубине 2,2—2,6 км, плиты — 1,93—7,9 км, шита — 1,735—10,6 км. Воды монослоя, по-видимому, чаще всего будут входить в решетку минералов в виде химически связанных. В зависимости от конкретных условий полислойные воды могут переходить также в химически связанное состояние или образовывать самостоятельную фазу.

Проведенные расчеты интересны для глобальных представлений о поведении и состоянии воды на глубинах, но методика может быть применена к любому конкретному разрезу. Для этого необходимо знание: 1) первоначального содержания связанной воды в породе; 2) закономерностей изменения с глубиной пористости температуры и давления; 3) возможностей и условий оттока перешедших в свободное состояние вод. Правомочность использования нашей методики

оправдывается существующими совпадениями в конкретных регионах. Теоретическая рассчитанная нижняя граница перехода рыхлосвязанных вод в подвижное состояние, вероятно, может ориентировочно приниматься за границу между зонами диагенеза и катагенеза. Это должно представлять интерес для литологов, поскольку нет единого мнения по поводу критерия выделения такой границы. Мы исходили из очевидных фактов — уменьшения пористости и обводненности с глубиной формирования минералов с последовательным уменьшением роли воды в их структуре. Расчетные данные коррелируются с натурными наблюдениями и экспериментами. П.Ф. Швецов [1974] для серии майкопских глин считает глубину 1000—1500 м (до 2500 м в отдельных случаях) границей между зонами диагенеза и катагенеза.

Сравним наши термодинамические расчеты с данными других авторов, полученными экспериментально и при натуральных наблюдениях. Ван Олфен [Olphen, 1963a] показал, что несколько последних слоев связанной воды не выделяются под действием нагрузки вышележащих пород даже при очень глубоком захоронении. Это совпадает с нашим выводом о тенденции перехода вод монослоя и ближайших к нему полислояных вод в химически связанное состояние при образовании маловодных минералов на большой глубине. В другой работе Ван Олфен [Olphen, 1963b] доказал теоретически и экспериментально, что действие одного лишь давления пород не является решающим фактором выделения связанных вод. Даже при  $P=4550$  кг/см<sup>2</sup> для удаления последнего слоя необходим нагрев по крайней мере до 50°С. Согласно его данным, 4-й слой удаляется на глубинах 450—900 м, 3-й — 6-км, 2-й—12 км и последний — на глубине порядка 24 км.

М.К. Пауэрс [Powers, 1967] указывает на две стадии перехода воды в подвижное состояние. К первой стадии он относит отжатие всей связанной воды, кроме четырех слоев, в интервале глубин от поверхности до 1800 м. Удаление вод этих четырех слоев, по М.К. Пауэрсу, происходит при переходе монтмориллонита в иллит на глубинах 1800—3600 м, а механизм десорбции он связывает с электростатическим притяжением при фиксации калия в структуре иллита. Этот процесс он считает второй стадией. М.К. Пауэрс предполагает, что при высокой активности калия десорбция возможна и без глубокого захоронения. Интересны его воззрения на структуру воды этих четырех слоев. Молекулы в них ориентированы вдоль базальных плоскостей между единичными слоями глины. Поскольку толщина слоя глины равна 10 Å, то толщина монослоя воды — 2,5 Å. Когда эта вода десорбируется, то ее объем будет равен объему "сухой" глины, при этом давление флюида вполне может быть равно давлению перекрывающих пород. Первый максимум гидравлического давления наблюдается на глубине 2700—3000 м, что совпадает с указанным нами уровнем выделения полислояных вод для геосинклиналей. М.К. Пауэрс считает, что возникающее здесь аномальное давление может сохраняться в течение геологического времени, а зависит оно от эффективной проницаемости вмещающих пород. Именно эта вода вымывает углеводороды, и при наличии ловушек могут образовываться залежи нефти.

По Дж. Ф. Барсту [Burst, 1969], существуют три стадии обезвоживания: 1) выделение поровой (5—10%) и межслоевой (20—25%) вод, кроме двух слоев, под действием давления вышележащих пород мощностью до 900 м; 2) удаление предпоследнего слоя воды (10—15% от общего объема породы) на глубинах 900—4500 м, 3) удаление последнего слоя воды на больших глубинах. По данным автора, вторая стадия существенно термодинамическая (обезвоживание происходит преимущественно под действием температурного градиента); третья стадия очень медленная, а основная дегидратация начинается с глубины 2550 м и заканчивается на уровне 3750 м при средней температуре 105°С.

Наши расчеты отличаются от данных Дж.Ф. Барста большим интервалом темпе-

ратур и глубин и противоположными оценками плотности воды. Правомерность такого подхода подтверждают экспериментальные исследования Р.Т. Мартина межплоскостной воды (1962 г.), в соответствии с которыми минимальная плотность такой воды равна  $0,97 \text{ г/см}^3$ , что соответствует содержанию  $0,7 \text{ г}$  воды на  $1 \text{ г}$  глины (~семь слоев воды). Для меньшего числа слоев плотность будет  $1,4 \text{ г/см}^3$ . Именно эту цифру мы брали для монослоя. По другим данным приводится плотность воды, равная  $1,7 \text{ г/см}^3$ . Дж.Ф. Барст же считает, что при уменьшении числа слоев плотность воды уменьшается. Указываемые им интервалы температуры перехода вод в подвижное состояние ( $93,88\text{—}110^\circ\text{C}$ ) в пределах рассмотренной им площади на глубинах  $2550\text{—}3750 \text{ м}$ , согласно данным П.Л. Мозеса [Moses, 1961], должны быть шире и равняться  $99\text{—}135^\circ\text{C}$ .

В последних известных нам работах по этому вопросу, как и у нас, выделяются стадии дегидратации и отжатия следующих вод: 1) интерстициальных; 2) межслоевых (в количестве более двух слоев); 3) межслоевых, 4) остаточных поровых (седиментационных).

Минералогически это соответствует переходу смеси монтмориллонит+иллит в смешанослойные иллит-монтмориллонит в интервале глубин  $0\text{—}1880 \text{ м}$ ; при этом монтмориллонитовые слои запечатываются между дегидратированными иллитовыми ( $1800\text{—}2400 \text{ м}$ ), а К фиксируется между слоями, что приводит к уменьшению в осадке межслоевой воды до  $10 \text{ об.}\%$ .

В подтверждение корректности примененного нами метода расчета границ перехода связанных вод в подвижное состояние можно привести данные работ некоторых зарубежных авторов. Так, в работе А. Скемптона [Skempton, 1944] показано, что, начиная с  $1500 \text{ м}$ , размеры пор в глинистых осадках с увеличением глубины быстро уменьшаются, что совпадает с нашими результатами. Другие исследователи [Кеер, Ward, 1934] показали, что именно на этой глубине гидростатическое давление по своей величине приближается к литостатическому (кроме аномальных участков).

Вывод о связи уровня смены зоны диагенеза зоной катагенеза с границей начала перехода в подвижное состояние полислоистых вод (на континенте на глубине более  $2 \text{ км}$ ) подтверждается сменой механизма изоморфной трансформации глин механизмом аградации. В зоне протокатагенеза ( $3,5\text{—}5 \text{ км}$ ) кремнезем присутствует в виде опала, а глинистый минерал — в виде монтмориллонита. Для низов же характерен переход опал—кристобалит—кварц и монтмориллонит—смешанослойные (монтмориллонит—гидрослюда).

#### ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Из сказанного видно, что наиболее энергоемкими являются процессы перехода вод из связанного в подвижное состояние и преобразования ОВ под действием организмов и повышающихся с глубиной температуры и давления. Разработанная нами на основе термодинамического анализа модель перехода вод в подвижное состояние во многом согласуется с другими моделями и натурными наблюдениями, поэтому мы ее приняли за основу. Процесс перехода вод в подвижное состояние соответствует образованию все более маловодных минералов в ряду монтмориллонит, каолинит, смешанослойные (иллит-монтмориллонит), иллит, хлориты, слюды (табл. 18). Заканчивается этот процесс в зоне метаморфизма господством безводных минералов и почти отсутствием ОВ.

При оценке энергетики указанного процесса анализировались закономерности перехода вод в подвижное состояние, а не закономерности минералогических изменений, хотя правомочность последнего пути не оставляет сомнения. Однако для этого нужны сведения по глобальному количественному распределению минералов, которые, во-первых, отсутствуют, а во-вторых, могут оказаться весьма

Таблица 18

## Изменение глинистых отложений в процессе их литификации

Стадия	T°, C	$\frac{P, \text{ кбар}}{H, \text{ км}}$	Пористость, %	Процесс	Характерные минералы
Диагенез	20—50	$\frac{0,5}{2,0}$	15—96	Выделение связанных вод (осмотических и капиллярной конденсации) Деструкция органического вещества Мобилизация и отложение кремнезема	Каолинит, монтмориллонит, вермикулит, смешанослойные (монтмориллонит, иллит), опал
Переходная	50—90	$\frac{0,7}{3,0}$	10—15	Выделение остатков вод капиллярной конденсации и частично полислоистой адсорбции	Смешанослойные (иллит, монтмориллонит), тридимит, кварц, гидрослюда
Катагенез	95—200	$\frac{1,8}{6,0}$	5—10	Выделение вод полислоистой адсорбции и монослойных Термокатализ органического вещества Агрегации глинистых частиц и стирание минералогических различий	Хлорит, слюда

разноречивыми в силу того, что минералообразование контролирует различные физико-химические обстановки.

Известно, что зона, где происходит переход рыхлого осадка в породу, приурочена к самым верхним частям областей современного осадконакопления. Обычно ее мощность составляет несколько десятков метров ниже дна водоемов. Термический режим зоны диагенеза в значительной мере определяется температурными особенностями водоемов. Температура в ее пределах близка к стандартной, изменяется в пределах 0—40°С.

По мере погружения вновь образованные горные породы постепенно переходят в зону катагенеза, которая в зависимости от особенностей изменения минерального вещества и обуславливающего их термального режима подразделяется на подзоны начального и глубинного (позднего) катагенеза.

На этапе начального катагенеза в осадочных породах происходят различные химические и физико-химические преобразования, в частности коррозия и растворение пироксенов, амфиболов, основных плагиоклазов. В щелочных условиях обломки слюд и полевых шпатов гидрослюдизируются, в кислых — по этим минералам образуется монтмориллонит. Большинство изменений минерального вещества, происходящих на стадии начального катагенеза, напоминают процессы диагенеза и являются их естественным продолжением. Как отмечает А.Г. Коссовская, характерной особенностью этой зоны является минералогическая пестрота глинистого вещества в составе глинистого цемента песчаников и основной массы глин. Зона, в которой проявляется начальный катагенез, может быть названа зоной "неизменного глинистого вещества". Процессы начального катагенеза осуществляются в отложениях платформ и верхних горизонтах областей, переходных от платформы к геосинклинали, на глубинах до 1500—2000 м. Они происходят при температурах, не превышающих 100°С.

Характерной особенностью зоны глубинного катагенеза, по мнению А.Г. Коссовской, является минералогическая переработка и раскристаллизация глинистого вещества. Каолинит и в глинах и в цементе песчаников интенсивно гидрослюдизируется, по биотиту образуется хлорит. Калиевые полевые шпаты, довольно устойчивые в поверхностных условиях, в обстановке повышающихся температур испытывают существенное разложение с освобождением калия. Глубоко перерабатываются (Са—Na)-плагиоклазы, изменение которых сопровождается обра-

зованием кальцевого цеолита—ломонтита. Глубинный катагенез развивается в таких частях разрезов осадочного чехла платформы и краевых прогибов, которые находятся на глубинах до 5000—6000 м и характеризуются высокими температурами (100—200°С). При этом глины превращаются в аргиллиты, пески — в плотные, крепкие песчаники.

Наш метод, основанный на переходе с глубиной различных типов связанных вод в подвижное состояние, требует знания начальных пористости и влагоемкости и законов изменения температуры и давления. Мы располагаем такими данными, и они могут быть обобщены и усреднены без большой ошибки. Ошибка может быть в оценке энергии связи различных типов вод, где еще не все ясно, однако мы считаем, что сделанные расчеты (см. рис. 27) близки к действительности. Вероятно, при расчетах получается минимальная энергия с ошибкой не более 25%, поскольку не учитывается влияние геохимической обстановки, и в частности присутствие ОВ.

Предлагаемая модель энергетики процессов диагенеза и катагенеза (рис. 28) содержит в своей основе энергетику перехода связанных вод в подвижное состояние. Источниками энергии для осуществления такого перехода являются гравитационная энергия, эндогенный тепловой поток и скрытая энергия солнечного излучения (свободная энергия поверхности минералов и органического вещества). Как видно из схемы (см. рис. 28), указанные виды энергии взаимосвязаны, при этом роль эндогенной энергии с глубиной, по-видимому, должна увеличиваться. В то же время видно и противоречивое влияние источников энергии. Так, гравитационная энергия способствует слипанию глинистых частиц (адгезия), но противодействует разложению ОВ. Таким образом, в первом случае процесс идет в сторону освобождения скрытой энергии Солнца, во втором — в сторону ее сохранения. Однако воздействие эндогенного тепла способствует термическому разложению ОВ, а выделяющиеся при этом газы при благоприятных условиях создают восстановительную обстановку в сравнительно глубоких слоях земной коры, что в конечном счете приводит к восстановлению многовалентных ионов.

Таким образом, процесс окисление-восстановление есть механизм перераспределения энергии, при этом в зоне гипергенеза (и частично диагенеза) происходит преимущественное высвобождение энергии смешанного (солнечного и внутреннего) происхождения (преобладает окисление), а в зонах диагенеза, катагенеза и метаморфизма — ее поглощение.

То же можно сказать и о процессе растворение-кристаллизация, хотя, возможно, он имеет самостоятельное значение в энергетике земной коры. Надежных данных для доказательства правильности нашего предположения нет. Проблема усложняется, если учесть влияние биосферы. Известна огромная роль бактерий в верхних (до 10 см) слоях осадка, причем количество бактерий с глубиной резко падает. Энергетическую роль жизнедеятельности, в частности, в деструкции ОВ можно оценить весьма приблизительно. Для более точной оценки пришлось бы восстановить полную иерархию уровней питания организмов на континентах и океанах. Вероятно, это самостоятельная проблема, поэтому мы лишь указываем на процесс деструкции ОВ и влияние жизнедеятельности организмов на процессы растворения-кристаллизации и окисления-восстановления посредством взаимодействия этих организмов с окружающей средой. Естественно, что надежной оценки энергетического эффекта указанных процессов мы дать не можем.

Что касается энергетики перехода связанных вод в подвижное состояние, то, приняв во внимание сделанные расчеты (рис. 27) и оговорив необходимые граничные условия, можно произвести ее оценку. Согласно расчетам, осмотические и капиллярные воды выделяются в интервале 0—2 км и запасы их составляют  $(2,51—1,78) \cdot 10^{22}$  и  $(1,86—0,71) \cdot 10^{22}$  г. соответственно. Приняв скорость осадко-

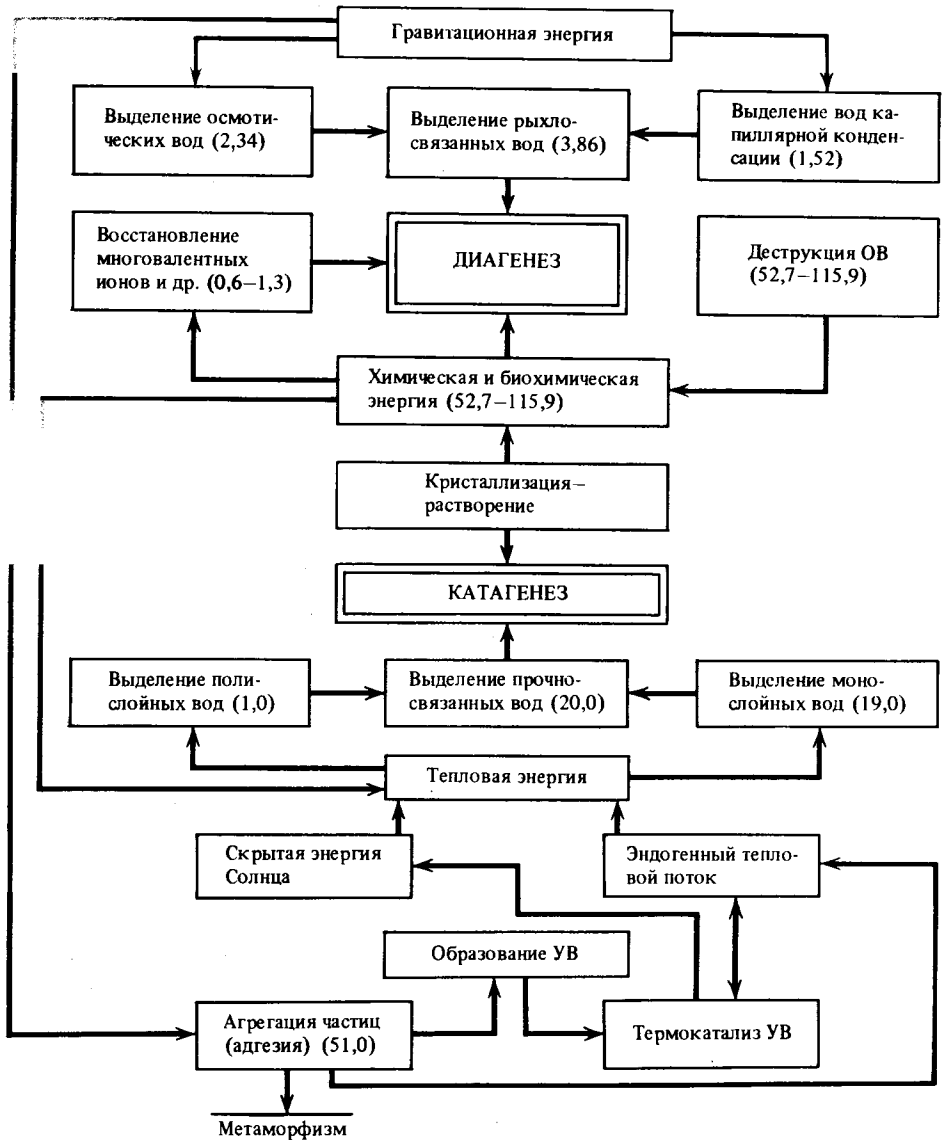


Рис. 28. Модель трансформации энергии при диагенезе и катагенезе  
Цифры — количество затраты энергии ( $n \cdot 10^{17}$  кал/год)

накопления равной 0,33 мм/год (Баренцево море), получим, что в 2-километровой толще такой запас вод сформируется за 70 млн лет  $(2-1,4) \cdot 10^{13}$  моль/год осмотических вод и  $(1,4-0,5) \cdot 10^{13}$  моль/год вод капиллярной конденсации). Как следует из расчетов, энергия связи осмотических вод равна  $\sim 4,6$ , а капиллярных — 8,0 ккал/моль. Тогда энергия перехода осмотических вод в подвижное состояние (в кал/год) равна  $(9,2-6,4) \cdot 10^{16}$  (в среднем  $7,6 \cdot 10^{16}$ ), а капиллярных вод —  $(1,12-0,4) \cdot 10^{17}$  (в среднем  $7,6 \cdot 10^{16}$ ). Поскольку пористость илов в океане превышает 50%, содержание в них осмотических вод вдвое больше, чем рассчитанное нами для континента; соответственно и энергия выделения их будет  $1,56 \cdot 10^{17}$  кал/год. Тогда энергия перехода осмотических вод в подвижное состояние на континентах и в океане в среднем равна  $3,86 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Содержание капиллярных вод зависит от диаметра пор, а не от общей

пористости и влагоемкости, поэтому можно считать, что в океане их будет выделено примерно столько же, сколько на континенте, т.е. затраты энергии на выделение вод капиллярной конденсации в пределах континентов и океана равны примерно  $6,4 \cdot 10^{14}$  кДж/г. Таким образом, переход рыхлосвязанных вод в подвижное состояние требует затрат энергии, эквивалентных  $9,15 \cdot 10^{16}$  кал/год.

Попробуем, однако, оценить необходимые затраты энергии другим путем. Согласно схеме, переход рыхлосвязанных вод в подвижное состояние обуславливает гравитационная энергия. Глинистый осадок уплотняется в 2,2 раза больше, чем песчаник. Приняв коэффициент сжимаемости песчаника с пористостью 40% равным 1,33, получим коэффициент сжимаемости глины, равный 3. С учетом современной мощности (2 км) центр тяжести слоя должен быть на глубине  $h=5$  км. Положим, что снос материала  $m$  равен современному ( $1,7 \cdot 10^{16}$  г/год), тогда по формуле  $E=mgh$  определим потерю потенциальной энергии —  $2 \cdot 10^{17}$  кал/год. В соответствии с проведенным расчетом энергия выделения рыхлосвязанных вод на континенте равна  $1,54 \cdot 10^{17}$ , а в океане —  $2,32 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Несколько сложнее выглядит проблема энергетики перехода в подвижное состояние прочносвязанных вод. Однако если предположить, что скорость выделения полислоиных вод такая же, как и рыхлосвязанных, то можно решить и эту задачу. В пользу правомочности нашего предположения мы можем привести только логические выводы, поскольку кинетика этого процесса не изучена экспериментально.

Наш довод основан на закономерностях изменения пористости с глубиной. Пористость изменяется по закону, близкому к экспериментальному, и лишь в зоне метаморфизма она оказывается в прямой зависимости от процессов перекристаллизации вещества. Таким образом, выше зоны метаморфизма уменьшение пористости в основном зависит от давления нагрузки лежащих выше пород. Следовательно, скорость выделения полислоиных вод должна быть сопоставима с таковой для вод рыхлосвязанных. Конечно, нельзя отрицать роли геотермического градиента, но если учесть, что соотношение температуры и давления для данной местности постоянны в течение длительных промежутков времени, то такое предположение не противоречит действительности. Считая, что скорость погружения осадка постоянна, и исходя из соотношения рыхлосвязанных и полислоиных вод в породе, определим, что в пределах геосинклиналей (глубина 464 м) выделяется  $2,7 \cdot 10^{13}$  г/год, а на платформах (глубина 6 км)  $6,8 \cdot 10^{13}$  г/год полислоиных вод. Энергия связи их может быть оценена в 10—16,5 ккал/моль (см. рис. 27). Затраты на переход таких вод в подвижное состояние эквивалентны  $(3,77—6,22) \cdot 10^{16}$  кал/год (в среднем  $5,0 \cdot 10^{16}$  кал/год). Если считать, что океанические осадки также подвержены катагенезу, то указанная величина может быть принята равной  $1,0 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Выделение в свободное состояние вод монослоя, очевидно, происходит ниже уровня полислоиных. Это подтверждается расчетами и экспериментальными данными. При градиенте давления 300 атм/км межслоевые воды начинают выделяться с глубины 3 км (температурный градиент —  $49^\circ\text{C}/\text{км}$ ) и заканчивается этот процесс на глубине около 16 км (температурный градиент —  $10^\circ\text{C}/\text{км}$ ); при этом монтмориллонит переходит в гидрослюда [Хитаров, Пугин, 1966]. Результаты этого эксперимента совпадают с нашим расчетами, однако в обоих случаях не учитывались факторы, препятствующие переходу воды в подвижное состояние. В природе могут создаться иные условия, когда в мощной глинистой толще отток выделившихся вод исключен. Тогда будет образовываться самостоятельная фаза (жидкая), причем давление ее может превышать литостатическое. При этом вполне вероятны реакции обменного характера, направленные на образование твердых фаз меньшего объема, т.е. на понижение результирующего давления в системе жидкость—порода. Такими фазами, вероятно, будут гидрослюды, что подтверждается экспериментом.

В эксперименте не фиксируется повышение температуры и давления, но в природе это неизбежно и может быть подтверждено с точки зрения физики процесса. Молекулы воды в связанном состоянии деформированы поверхностью и занимают меньший объем. Освободившись от связи, они стремятся занять свойственный им объем при данной температуре. Отсюда виден механизм повышения общего давления, а возникающие при этом обменные реакции, согласно принципу Ле Шателье, должны быть направлены в обратную сторону. При этом следует иметь в виду, что с расстояний меньше  $10^{-5}$  см наряду с силами отталкивания поверхностей с одноименным зарядом (глинистые частицы) начинают проявляться силы притяжения.

Поскольку речь идет о выделении вод монослоя, то очевидно, что расстояния между частицами соизмеримы с диаметром молекулы (2—3 Å). На таких расстояниях на силу молекулярного взаимодействия сильно влияет толщина частиц породы. Пакеты монтмориллонита имеют толщину  $1 \cdot 10^{-7}$  см, а других глинистых минералов — того же порядка, что соизмеримо с молекулой воды, следовательно, в этих условиях силы притяжения между частицами равны примерно половине их предельного значения. Для слюд работа сил притяжения будет тем больше, чем больше содержание межпакетной воды. Таким образом, в зоне катагенеза и ниже проявляются два разнонаправленных с энергетической точки зрения процесса — выделение в подвижное состояние воды монослоя, требующее затрат энергии, и слипание частиц (адгезия), сопровождающееся ее выделением. Ни тот ни другой процесс не охарактеризованы надежными экспериментальными данными. Можно их оценить только косвенно. Действительно, выше была оценена энергетика перехода физически связанных вод в подвижное состояние, а в работе П.П. Тимофеева, А.В. Щербакова, В.А. Ильина [1981] дана оценка энергии смачивания. Следовательно, энергия выделения монослойных вод равна разности энергии смачивания при гипергенезе и вод осмотических, капиллярных и полислойных соответственно, т.е.  $(2,4 - 0,39 - 0,1) \cdot 10^{18}$  кал/год. Полученная величина  $(1,91 - 10^{18})$  кал/год — максимальная, исходя из предположения, что воды этого типа выделились целиком.

Выделение тепла при адгезии можно оценить, вспомнив, что слипание — процесс, противоположный дезинтеграции. Если предположить, что энергия свободных поверхностей, образованных при дезинтеграции, целиком выделится при слипании частиц, то величина ее должна быть равной  $6,4 \cdot 10^{18}$  кал/год. Вероятно, выделение этой энергии будет происходить и в зоне метаморфизма, сопровождая процесс перекристаллизации и являясь его движущей силой. Таким образом, мы не можем указать интервал глубин, на котором заканчивается влияние солнечной энергии, но очевидно, что зона метаморфизма является конечным звеном осадочного цикла и влияния солнечной энергии.

Изложенные данные позволяют сделать выводы о наиболее энергоемких процессах в зонах диагенеза и катагенеза, каковыми являются переход физически связанных вод в подвижное состояние и агрегация частиц. Оба процесса противоположны по тепловому эффекту. Применение метода термодинамических расчетов дало возможность определить границы перехода вод в подвижное состояние, хорошо согласующиеся с данными других исследователей и натурными наблюдениями.

Балансовые расчеты позволили оценить энергетические затраты на перевод каждого типа вод в подвижное состояние. При этом оказалось, что выделение половины тепла конденсации частиц (адгезии) достаточно для обеспечения этого процесса. Физико-химические и биохимические процессы диагенеза и катагенеза можно рассматривать как механизмы трансформации энергий гравитационного, солнечного и внутреннего происхождения.



**ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ЗОНАХ МЕТАГЕНЕЗА  
И РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА**

Метаморфизм представляет собой распространенное явление в земной коре, характеризующее последнюю стадию эволюции осадочных отложений, когда литифицированные при диагенезе и катагенезе они приобретают состав и свойства пород, сходных с первичномагматическими. Метаморфизм — это существенное изменение осадков и горных пород под воздействием внутренних процессов земной коры с сохранением твердого состояния породы без заметного плавления. Только в некоторых случаях, в особых условиях, метаморфизм сопровождается частичным переплавлением (ультраметаморфизмом).

Явления метаморфизма зависят в основном от четырех факторов: температуры, давления, химической активности веществ и водных растворов. Происходящие под их влиянием изменения сводятся к частичной или полной перекристаллизации пород с образованием новых структур и новых минералов. Валовый химический состав пород при этом либо не изменяется (изохимический метаморфизм), либо изменяется (привнос вещества).

Периодические поднятия горно-складчатой области и ее денудация вскрывают все более глубокометаморфизованные породы, выводя их на поверхность, в зону гипергенеза, где берет начало новый осадочный цикл. Если бы удалось проследить на природном объекте и вещественном составе весь этот цикл от начала до конца, мы имели бы полную картину термогеохимических и минералогических изменений, по которым можно было составить уравнение энергетического баланса. Поскольку имеющиеся в настоящее время данные отрывочны, хотя и многочисленны для каждой стадии осадочного процесса, можно лишь усредненно оценить энергетический эффект отдельных стадий. Однако и такие оценки могут представлять определенный интерес, поскольку в масштабе всей планеты в них нивелируются локальные различия, возникающие на той или иной стадии осадочного процесса. Имея такие оценки, можно сопоставить энергетическую мощность стадий и самих процессов, в частности осадочного, с тектоническим и глубинным мантийным.

Трудности в оценке энергетики метаморфизма состоят еще и в том, что глубокометаморфизованные породы, как правило, относятся к далекому прошлому нашей планеты, поэтому многие их особенности утрачены со временем. Главным образом это относится к оценке роли биосферы, деятельность которой обнаруживается по остаткам органического вещества, весьма неустойчивого к воздействию высоких температур и давлений.

Древнейшие метаморфические породы имеют возраст около 3,7 млрд лет (граниты Гренландии), т.е. относятся к самому началу геологической эволюции Земли. Об условиях метаморфизма в ранние стадии можно строить лишь предположения. В частности, можно полагать, что в этих процессах роль литостатического и гидростатического давлений была незначительной, так как кора только начала формироваться, а объемы морей были невелики и осадочные отложения были маломощны. Ведущим фактором метаморфизма в то время являлась температура.

**МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ И ФАКТОРЫ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА**

Изучая физико-химическую сторону метаморфических процессов, Д.С. Коржинский показал огромную роль водных растворов и метасоматозам. Осадочные породы, образование которых происходит при небольших температурах, попадают на больших глубинах в совершенно иные термобарические условия. При этом

ранее установленные равновесия между элементами, находящимися в растворе и содержащимися в кристаллической решетке минералов, становятся неустойчивыми. Главным фактором, воздействующим на сдвиг и стабилизацию равновесий, следует считать изменение газодонных растворов под влиянием высоких температур и давлений, в которых вода является главным компонентом. Вода увеличивает число частиц, эффективно участвующих в реакциях, способствуя диффузии и активируя скорости процесса. В сухих твердых фазах реакции отличаются инертностью и протекают лишь при температурах, близких к точке плавления.

Метаморфические процессы в ходе смены амфиболитовой фации гранулитовой сопровождаются уменьшением содержания связанной воды в горных породах, что проявляется в замещении гидратных минералов безводными разновидностями. Реакции дегидратации, возникающие вследствие возрастания температуры, протекают преимущественно с поглощением тепла.

Во время П. Эскола [Escola, 1939] принималась модель "сухого" метаморфизма. Позже стали говорить о равенстве давления водного раствора и литостатического. В работе В.В. Петрова и В.А. Макрыгиной [1975] показано, что  $P_{H_2O}$  не всегда равно литостатическому и минимальное давление примерно равно трети литостатического. К настоящему времени появилось много новых данных по термодинамическим константам, учет которых дает возможность рассматривать проблему смены фаций с глубиной. Разработанный авторами метод оценки давления флюида при повышенных температурах и давлениях позволил в данном разделе в значительной мере конкретизировать положение различных пород метаморфических фаций в разрезе земной коры.

Со времени П. Эскола принципы выделения метаморфических фаций, определяемых по индексам-минералам, изменились мало. Считают, что по мере погружения осадка при температуре  $200 \pm 20^\circ \text{C}$  катагенетические преобразования горных пород сменяются метаморфическими.

Глубокие структурные и минералогические изменения пород проявляются в среднем и нижнем структурных этажах геосинклиналей, где мощность осадочных толщ достигает 5000—15000 м, а температуры — 200—300°С. Эти изменения близки к преобразованиям стадии начального метаморфизма и относятся к метаморфизму погружения [Винклер, 1979; и др.].

На стадии метагенеза выделяют два последовательных этапа — ранний и поздний метагенез. Для раннего метагенеза характерна существенная перекристаллизация песчано-алевроитовых пород с образованием кварцитовидных песчаников и глинистых сланцев. Происходит исчезновение обломочного биотита и замена глинистых минералов мусковитом и хлоритом, а также образование пренита. Для позднего метагенеза типично образования кварцито-песчаников и филлитоподобных сланцев. Появляются новообразованные эпидот, альбит, актинолит-стильпномелан, хлорит, мусковит и формируются ассоциации эпидот-мусковит-стильпномелановой фации. Отложения, прошедшие стадию позднего метагенеза, являются промежуточными между осадочными и метаморфическими породами.

В большинстве реакций, помимо твердой фазы горных пород, принимает участие и вода, находящаяся в тех же термальных условиях, что и минеральное вещество. О большой роли термальных вод в изменении минерального вещества горных пород свидетельствует имеющий широкое распространение в областях активного вулканизма гидротермальный метаморфизм. В местах разгрузки глубинных гидротерм на поверхности Земли, а также на глубине до нескольких сот метров повсеместно происходят глубокие преобразования породы, характер которых определяется составом гидротерм и их температурой. Нагретые флюиды, привносящие разнообразный комплекс активных компонентов, принимают активное участие в процессах контактового метаморфизма, который, по существу, представляет собой гидротермальный метасоматоз.

## МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ФАЦИИ И РЕАКЦИИ

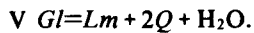
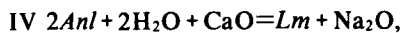
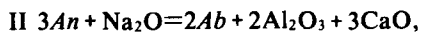
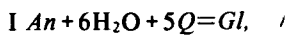
Самую низкую степень метаморфизма представляют ассоциации минералов цеолитовой фации. Эта фация выделяется по ломонтиту, который, как правило, не встречается в региональных осадках. Из других цеолитов обычно распространены анальцит, гейландит и близкий к нему клиноптиллолит. Эти минералы нередко сменяются на глубине ассоциацией ломонтит+альбит.

В работах А.Г. Коссовской [1962; и др.] отмечается, что такие минералы осадочных пород, как монтмориллонит, каолинит, вермикулит и их смешанослойные разновидности в зоне цеолитовой фации сохраняют устойчивость. Однако при повышении температуры до уровня преобразований зеленосланцевой фации исчезают и эти последние осадочные минералы.

По нашему мнению, все преобразования цеолитовой фации протекают в интервале температур 200—400°С и давлений на твердую фазу  $P_s \sim (1-2) \cdot 10^7$  атм, что соответствует глубинам 4—10 км.

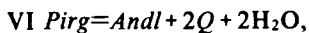
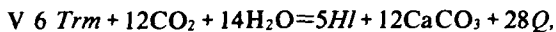
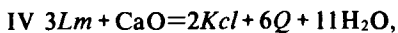
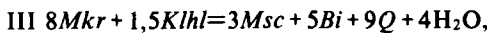
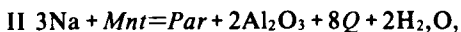
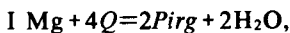
Предполагаемые реакции приведены ниже в символах<sup>1</sup>.

Цеолитовая фация



Фация зеленых сланцев выделяется по исчезновению каолинита и монтмориллонита и появлению на их месте пирофиллита и парагонита. Для нее характерны также хлорит и клиноцоизит (цоизит). Экспериментами установлено, что температура перехода мало зависит от давления.

Фация зеленых сланцев

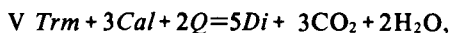
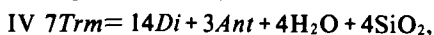
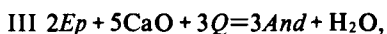
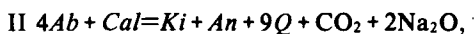
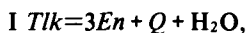


Последние две реакции (VI, VII) знаменуют переход к амфиболитовой фации. Экспериментально показано, что реакция VII имеет место при  $t > 500^\circ\text{C}$  и  $P_s > 6 \cdot 10^7$  атм. Однако в природных условиях все парагенетические ассоциации фации зеленых сланцев чаще всего укладываются в интервал температур порядка 400—600°С и давления на твердую фазу  $P_s = (3,0-5,5) \cdot 10^7$  атм.

Амфиболитовая фация характеризуется исчезновением хлоритов и хлоритоидов, а в высокотемпературной области — мусковита, появлением диопсида, при небольших давлениях — антофиллита и в нижней части разреза — гранатов гроссуляр-андрадитового ряда.

<sup>1</sup> An — анортит, Q — кварц, Gl — гейландит, Ab — альбит, Anl — анальцит, Lm — ломонтит, Pirg — пирофиллит, Mnt — монтмориллонит, Par — парагонит, Mkr — микроклин, Klhl — клинохлор, Msc — мусковит, Bi — биотит, Klc — клиноцоизит, Trm — тремолит, Andl — андалузит, Dist — дистен, Tlk — тальк, En — энстатит, Ki — кианит, Ep — эпидот, And — андрадит, Di — диопсид, Ant — антофиллит, Alm — альмандин, Fl — флогопит, Dol — доломит, Wa — волластонит, Cal — кальцит, Or — ортоклаз, Sil — силлиманит, Gr — гроссуляр, Ol — оливин, Gd — жадеит, Gp — гиперстен, Hl — хлорит.

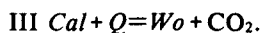
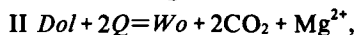
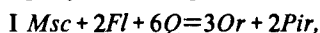
### Амфиболитовая фация



Минеральные ассоциации амфиболитовой фации укладываются в интервал температур 700—850°С и  $P_s = (7,5—10,5) \cdot 10^8$  атм. Согласно экспериментальным данным Г. Винклера, мусковит встречается с кварцем при  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 5 \cdot 10^3$  атм до температуры 725°С, при повышении ее он переходит в расплав. При увеличении  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  на  $1 \cdot 10^3$  атм температура равновесия увеличивается примерно на 30°С. При низком давлении воды температурные границы устойчивости амфиболитовой фации могут значительно расширяться (600—850°С).

Гранулиты представляют, как правило, глубокометаморфизованные древние породы. По всей видимости, они являются продуктами полиметаморфизма и образовались по уже метаморфизованным древним породам. Минеральные парагенезисы гранулитов характеризуются отсутствием водных минералов (при низких давлениях воды возможно присутствие роговой обманки). Характерными являются ромбические и моноклинные пироксены и гранаты альмандин-пироп-гроссулярового ряда.

### Гранулитовая фация

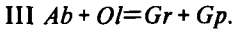
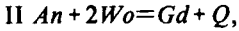
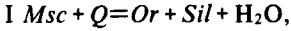


Вследствие полиметаморфизма определение физико-химических параметров условий гранулитовой фации весьма затруднительно. С одной стороны, выделение гранулитовой субфации с роговой обманкой указывает на невысокое давление воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}} \ll P$ ) при образовании ее пород. С другой стороны, трудно предположить, что такое может быть при метаморфизме осадочных (пелитовых) пород, особенно в области высоких температур (>800°С), характерных для гранулитов. На возможность возникновения высокого давления воды указывают В.Файф с соавторами. Вероятно, гранулитовая фация отражает максимально высокие температуры — 800—1000°С и давления —  $(9—14^\circ\text{C}) \cdot 10^{13}$  атм метаморфизма. Мы склонны рассматривать гранулитовую фацию как продукт глубинной и высокотемпературной фаз единого процесса метаморфического разогрева пород, при котором происходило ступенчатое высвобождение воды в зависимости от величины энергии связи ее с частицами пород и в кристаллической структуре минералов (физически, физико-химически, химически связанные воды). При этом происходила миграция воды из глубинных зон к поверхности, что создавало условия для возникновения метаморфических зон с различным содержанием и соответственно давлением воды. Однако представляется, что полное отсутствие ее маловероятно.

Эклогиты являются по химическому составу аналогами габбро-базальтовых пород, но характеризуются необычным минеральным составом — моноклинным пироксеном, омфацитом (жадеит+диопсид) и гранатом пироп-гроссулярового ряда, а иногда и алмазом. Эклогиты встречаются в виде включений в кимберлитах и ультраосновных породах, а также в виде ленточных и линзовидных образований среди пород гранулитовой, амфиболитовой и зеленосланцевой фаций метаморфизма. Об условиях образования эклогитов нет общепринятого мнения. Совершенно очевидно, что эклогиты формировались при очень высоких давлениях

из пород габброидного ряда в условиях самых нижних частей земной коры и верхней мантии, откуда они могли быть вынесены в верхние горизонты в результате интенсивных тектоно-магматических процессов. При этом эклогиты становятся резко неустойчивыми и подвергаются регрессивному метаморфизму.

Эклогитовая фация



Приведенные реакции характеризуют частные случаи, но дают наиболее общее представление об условиях равновесия. Мнения исследователей о роли воды в процессе эклогитообразования различны; температура эклогитообразования, вероятно, 800—1000°С, а давление на твердую фазу (12—30)·10<sup>3</sup> атм. Присутствие воды может значительно изменить указанные параметры, при отсутствии ее равновесные температуры и давления значительно понижаются.

### МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДАВЛЕНИЯ ВОДЫ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

Проблема геотермического метаморфизма и связанные с ней вопросы взаимоотношения различных фаций по глубине не могут быть решены без учета свойств и состояний участвующей в этих процессах воды. Большинство исследователей, рассматривающих схему развития и смены фаций метаморфизма с глубиной [Добрецов, Ревердатто, 1977; Винклер, 1979], принимают в своих расчетах давление флюида, равное литостатическому. Лишь А.А. Маракушев [1965, 1968] учитывает давление воды, условно принимая его равным (1—3)·10<sup>3</sup> атм. На наш взгляд, существует возможность связать давление воды с содержанием ее в породе с учетом пористости и на этой основе оценить граничные параметры метаморфических минеральных фаций. С этой целью проведена экстраполяция данных о пористости на значительных глубинах. Ход кривой показан на рис. 29. Вначале

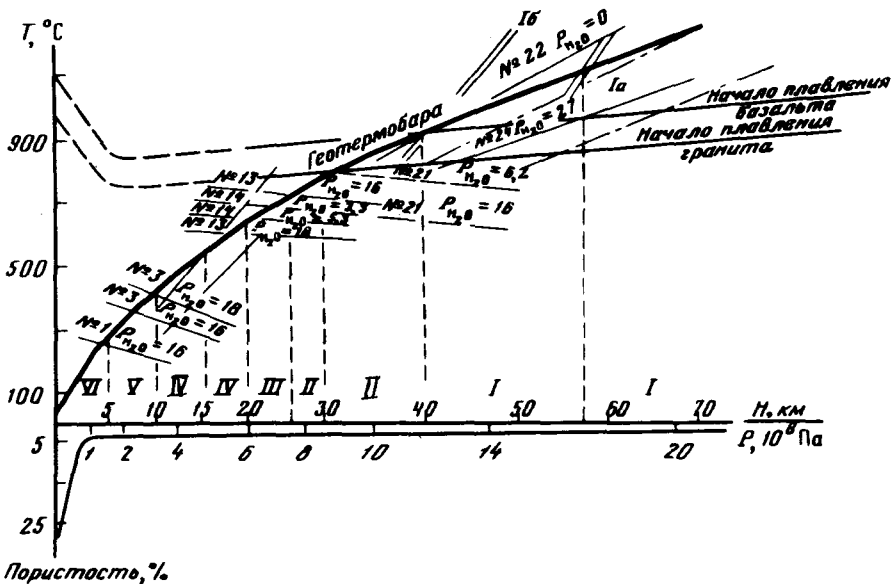


Рис. 29. Положение глубинных метаморфических зон в разрезе эвгеосинклинали  
I-V — поля: I — эклогита, по Рингвуду, II — гранулита, III — амфиболита, IV — зеленых сланцев, V — цеолитов; VI — зона диагенеза и катагенеза. Цифра — давление воды ( $P_{H_2O} \cdot 10^3$  атм)

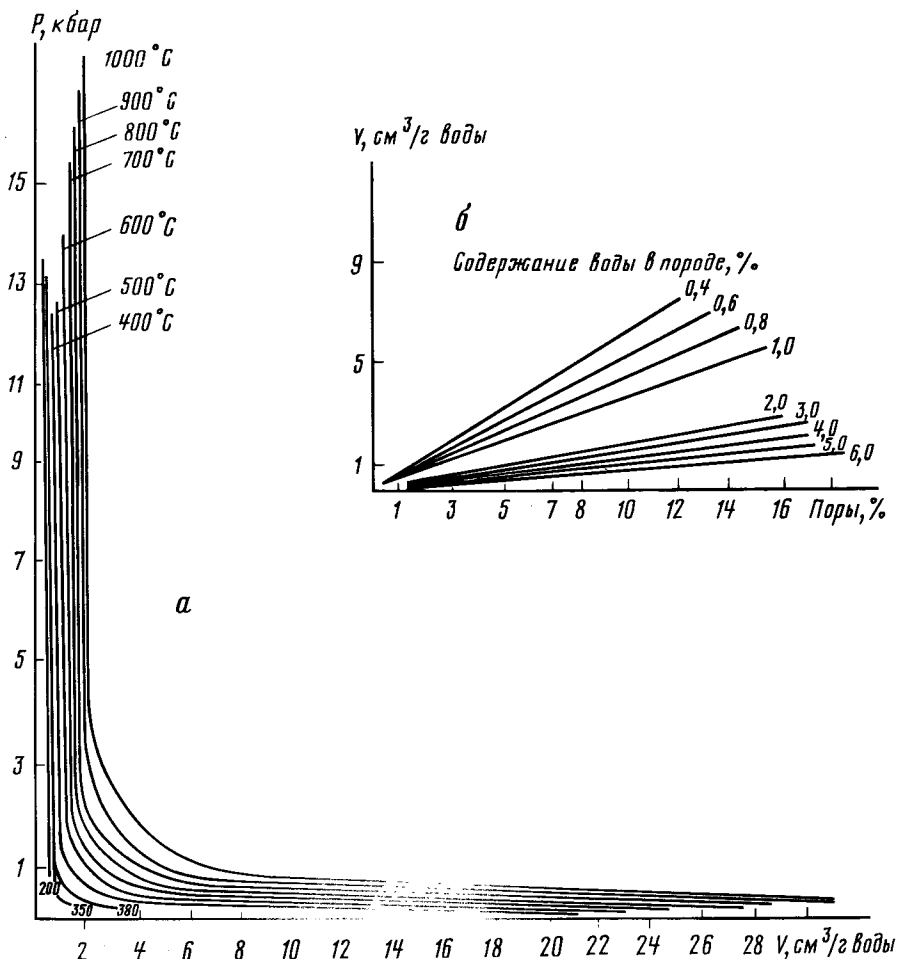


Рис. 30. График для определения давления воды в различных термодинамических условиях  
 а — зависимость удельного объема воды от давления и температуры; б — удельный объем воды как функция пористости и содержания воды в породах

брались данные по литостатическому давлению и температуре равновесия каждой метаморфической фации, приведенные нами выше. Затем они корректировались по геотермобаре для молодых эвгеосинклиналей. Количество воды в различных породах принималось равным содержанию ее по химическим анализам. Исходя из него и предполагаемой для глубины пористости пород (рис. 30, а) определялся удельный объем воды. В зависимости от температуры метаморфизма для найденного удельного объема определялось соответствующее давление (рис. 30, б). Так, давление воды (в атм) находится в пределах: для эклогитовой фации —  $(0-2,7) \cdot 10^3$ , гранулитовой —  $(3,3-6,2) \cdot 10^3$ , амфиболитовой —  $(3,3-18,0) \cdot 10^3$  и для фации зеленых сланцев —  $(1-3) \cdot 10^3$ . Определение давления воды для цеолитовой зоны проблематично из-за непостоянства количества воды в минералах, хотя оно достаточно велико по нашим расчетам —  $16 \cdot 10^3$  атм.

Рассмотрение глубинных метаморфических фаций приводит к выводу о падении содержания воды в минералах таким образом, что в высокотемпературных зонах она освобождается.

Эта закономерность была замечена еще в начале нашего столетия. Так, И.Д. Лукашевич [1911], изучая смену пород на глубине, пришел к выводу,

что до умеренных глубин содержание воды (в %) в среднем составляет 4, а в глинистых сланцах и филлитах — 2,8, еще глубже — в кристаллических сланцах — 1,4, в области гранитов — <1, а при переходе к самым глубинным слоям — основным и ультраосновным породам — 1,0—1,5. Современные исследования не вносят значительных корректив в установленную закономерность. Тем не менее проблема оценки давления воды во всем интервале глубин регионального метаморфизма остается пока еще нерешенной, а описанный нами метод является одним из приближений, позволяющих внести некоторую определенность в расчеты граничных условий равновесных минеральных ассоциаций.

#### ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРОЦЕССА МЕТАМОРФИЗМА

Описание главнейших метаморфических фаций с помощью реакций, а также данные по оценке параметров, необходимых для их прохождения, позволяют применить к ним метод расчета термодинамических равновесий. Метаморфическую систему можно рассматривать как относительно закрытую, допуская возможность перемещения отдельных компонентов в жидкой фазе на сравнительно небольшие расстояния. Так как метаморфические реакции относятся к реакциям гидратации и дегидратации, то неперенным условием равновесия является равенство изобарно-изотермического потенциала  $\Delta Z$  реакции химическому потенциалу воды

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}: \Delta Z_{T, P_s} = -\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;  $P_s$  — давление на твердую фазу.

Для каждой глубинной метаморфической зоны мы рассчитали изобарно-изотермические потенциалы некоторых реакций по методу В.А. Николаева и В.В. Доливо-Добровольского [1961]

$$\Delta Z_T = \Delta T_{298} - [\Delta S(T-298) + \Delta aA_z + \Delta bB_z - \Delta cC_z].$$

Термодинамический расчет реакций позволил определить границы зон в условиях геотермического градиента, характерного для молодых эвгеосинклиналией. ( $P$ - $T$ -диаграмма построена методом, предложенным А.А. Маракушевым [1968]). Сущность метода заключается в том, что сначала строится обычная ( $Z_{T, P_s}$  —  $T$ -диаграмма для приведенных выше реакций, с ней совмещается ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ - $T$ -диаграмма воды (рис. 31). Пересечение изобар воды с изобарами реакций дает поле устойчивости минеральной ассоциации в интервале рассчитанных давлений воды для данной фации (см. рис. 29). Найденные точки пересечения по равновесным температурам и давлениям на твердую фазу переносятся на ( $P$ - $T$ -диаграмму (см. рис. 29). Геотермобара дает представление о глубине залегания и мощности соответствующих зон. Из рис. 29, 31 видна термодинамическая возможность геотермального метаморфизма лишь некоторых из приведенных реакций, а рассчитанные давления воды колеблются в широком интервале от 0 до  $18 \cdot 10^3$  атм. Изобарно-изотермические потенциалы реакций сильно отличаются по величине, что также обусловлено большими колебаниями давления воды даже в пределах одной и той же метаморфической зоны. Так, реакции эклогитовой зоны могут идти как без участия воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=0$ ), так и при рассчитанных нами давлениях (до  $2,7 \cdot 10^3$  атм). Реакции же гранулитовой зоны при уменьшении давления воды смещаются в высокотемпературную область, перекрывая эклогитовую зону. Следовательно, в условиях большого притока воды возможно сосуществование смешанных парагенезисов обеих зон (гранулито-эклогитовый слой). Известно, что при высоких температурах вода является высокодиссоциированной жидкостью, мало влияющей на реакционные равновесия, а создающиеся специфические группировки способствуют возникновению водных минералов, фиксируемых на практике в верхах гранулитовой зоны.

По мере падения температур и давлений при миграции воды в верхние горизонты повышается ее диэлектрическая проницаемость и реакционная спо-

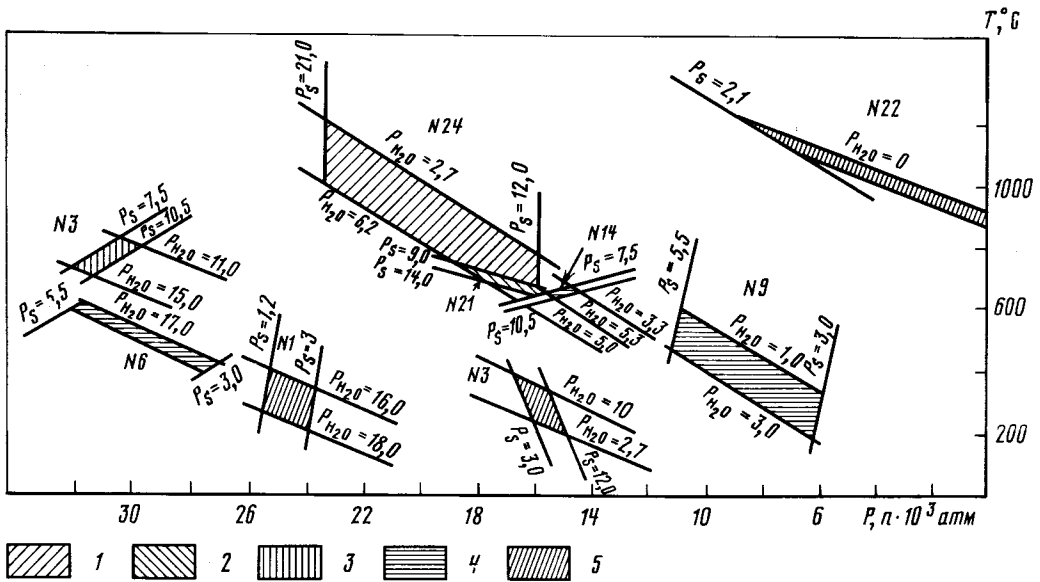


Рис. 31. Диаграмма термодинамических равновесий метаморфических фаций. Цифры — давление воды ( $P_{H_2O} \cdot 10^3$  атм)  
 1—5 — поля: 1 — эклогита, 2 — гранулиты, 3 — амфиболита, 4 — зеленых сланцев, 5 — цеолитов

способность, а миграционная способность падает. При определенном давлении и оптимальной скорости миграции вода становится действенным химическим реагентом, входя в состав минералов. Такие условия, по-видимому, осуществляются в пределах зон, лежащих выше гранулитовой и эклогитовой. В амфиболитовой зоне реакции происходят в температурном интервале 500—700°C. В этом температурном интервале, возможно, наступает распад ранее созданных летучих соединений — гидроксидов, двойных хлоридов, комплексных соединений. Ниже этих температур вода является в той или иной мере ассоциированной жидкостью, что отражается и на парагенезисах. Так, уже амфиболитовая фация включает в себя слюды, характеризующиеся слоистым строением и, главное, богатым и разнообразным набором катионов. Последнее может свидетельствовать о распаде указанных летучих соединений.

В пределах зоны зеленых сланцев реакции гидратации-дегидратации идут при температурах ниже 600°C и давлениях реакции воды (1—3)·10<sup>3</sup> атм. В этих условиях вода и летучие являются наиболее активными компонентами метаморфических реакций, на что указывает широкое распространение водных минералов. В то же время возникновение водородных связей снижает миграционную способность воды. Рост температуры способствует выделению воды минералами, а увеличение давления, наоборот, связыванию ее. В результате этих процессов и повышенной реакционной способности воды химические элементы могут как переходить в раствор, так и выпадать из него. Другими словами, предполагая относительную подвижность воды и летучих, приходится признавать возможность метасоматоза наряду с перекристаллизацией. По этой причине вряд ли целесообразно проводить резкую грань между метаморфизмом и метасоматозом, особенно для глубинных метаморфических зон.

Так, считая, достоверным наличие сейсмических "гранитной" и "базальтовой" оболочек, невозможно доказать их образование из осадочных пород, не допуская метасоматоза и значительных перемещений вещества. Образование той или иной фациальной зоны и положение ее в разрезе земной коры зависят от состава исходной породы, мощности теплового источника (теплового потока) и



конкретных термодинамических условий. Следовательно, все приведенные реакции будут иметь место лишь при благоприятном сочетании перечисленных факторов. При геосинклинальном развитии осадки могут опускаться до глубины 20 км, в этом случае при соответствующем составе пород, нормальном тепловом потоке за время  $n \cdot 10^6$  лет, необходимое для протекания реакций до конца, возможен метаморфизм до фации зеленых сланцев (см. рис. 30). Региональный же метаморфизм до амфиболитовой, гранулитовой и эклогитовой фаций даже при наличии благоприятного вещественного состава пород на глубине 20 км не возможен и, как видно из схемы, имеет место на более глубоких горизонтах земной коры. Однако если допустить постепенное формирование земной коры вследствие совместного действия осадочного и тектоно-магматических процессов, то она предстает как результат единого процесса метаморфического изменения первичных пород в ходе естественной эволюции Земли.

По мере роста мощности земной коры в нижних частях ее (а для эклогитов и в верхней мантии) могут возникать гранулиты и эклогиты. Последние в результате интенсивных тектонических движений могут быть подняты в верхние горизонты и вскрыты эрозией на поверхности. Денудация и поднятие осуществляются за несколько миллиардов лет, а амплитуда между современным максимальным поднятием и опусканием составляет  $\sim 20$  км (гора Джомолунгма +8,8 км, Марианский желоб -11 км). И уже совсем не покажется невероятным такой механизм, если учесть современный снос вещества с континентов ( $2,8 \cdot 10^{16}$  г/год), при котором менее чем за  $10^9$  лет может быть вынесена вся масса современной континентальной земной коры ( $18,0 \cdot 10^{24}$  г). Необходимым условием "работы" описанного механизма является существование природной обстановки для устойчивого поднятия в течение столь длительного времени. По всей видимости, такая обстановка в природе имеет место в отдельных блоках земной коры, так как породы эклогитовой фации очень часто несут следы продолжительного поднятия с явными признаками регрессивного метаморфизма. А если учесть, что скорости метаморфических реакций очень малы, то изменения такого рода должны занимать значительные отрезки времени.

Учет имеющихся экспериментальных данных и ранних публикаций по термогеохимии метаморфических минералов позволил дополнить рассмотренные фации реакциями и пересчитать равновесия, оценив также и их энергетический эффект. Выявлена возможность образования минералов цеолитовой фации при  $R_{H_2O} = (1-3) \times 10^3$  атм в интервале температур ниже  $100^\circ\text{C}$ . Последнее подтверждается находками цеолитов в современных осадках зоны катагенеза.

Равновесие доломита с волластонитом в гранулитовой фации требует давлений воды, превышающих литостатическое, что возможно лишь в аномальных условиях — при отсутствии оттока флюида. Вероятность таких условий допустима, поскольку увеличению давления флюида способствует выделение  $\text{CO}_2$  из карбонатных пород.

Подтвердилось предположение о возможности образования эклогитов в сухой среде при температуре, превышающей  $900^\circ\text{C}$ . Важным является совпадение результатов полевых наблюдений с расчетом, указывающее на малую зависимость метаморфических реакций от общего давления на твердую фазу, в то время как давление флюида и температура являются определяющими (стресс мы не рассматривали).

Неожиданным явилась экзотермичность реакций цеолитовой фации: в области низких (менее  $100^\circ\text{C}$ ) температур тепло выделяется в количестве 0,17 кДж/г, а в области более высоких температур и давлений воды — 1,67 кДж/г. Возможно, именно этим объясняются находки цеолитов в современных осадках в зонах диагенеза и катагенеза. Если допустить региональное распространение пород цеолитовой фации в активнопогружающихся частях земной коры, то обнаруженное явление требует пересмотра структуры их энергетического баланса, поскольку

появится дополнительная составляющая регионального теплового потока, которая в отдельных участках может оказаться существенной.

Из рис. 29 и расчетов тепловых эффектов реакций видно, что геохимические зоны расположены на следующих глубинах (в км): диагенеза, катагенеза, цеолитизации 0—10; 1-я переходная зона — до 17; зона зеленых сланцев — до 20; амфиболитовая зона — до 25; гранулитовая — до 30; 2-я переходная зона — до 40; зона эклогитов — 40. В переходные зоны не попала ни одна из приведенных реакций, которая была бы термодинамически выгодна. Это, конечно, не значит, что здесь не идут никакие реакции. Тогда какие же процессы имеют здесь место? Во 2-й переходной зоне (30—40 км) это, видимо, реакции плавления, так как верхняя и нижняя ее границы совпадают с экспериментальными кривыми соответственно для гранита и базальта. Здесь происходит поглощение тепла. Не так просто с 1-й переходной зоной. На рис. 29 видно, что с полем этой зоны могут совпадать реакции 3, если будет увеличиваться давление воды. Это возможно при переходе воды в подвижное состояние, для чего требуется подвод дополнительного тепла. Значит, природа выявленных переходных зон может быть связана с энергоемкими процессами. С точки зрения петрологии, верхняя переходная зона примерно соответствует границе между осадочным и гранитным слоями, а нижняя — граница между гранитным и базальтовым. По-видимому, такие совпадения не случайны и, поскольку отдельные части земной коры в разное время проходили через стадии эвгеосинклинали, можно думать, что глубинные части континентальной и субконтинентальной земной коры представлены регионально метаморфизованными породами различных фаций: гранитный слой — фациями зеленых сланцев, амфиболитов и, по-видимому, отчасти гранулитов, а базальтовый — гранулито-эклогитовой и эклогитовой. При тектоническом поднятии земной коры и ее денудации обнажаются все более древние и более глубокометаморфизованные и гранитизированные ее части. К такому же выводу приводит изучение ядер древних платформ, где нередко наблюдается и регрессивный метаморфизм, связанный, очевидно, с быстрым охлаждением воздымающихся блоков коры.

Выявляется еще одна закономерность по трансформации тепла в недрах коры. Согласно расчетам, реакции в цеолитовой зоне в целом должны сопровождаться выделением тепла. Интересно, что сверху и снизу к ней примыкают самые энергоемкие зоны — катагенеза и зеленых сланцев соответственно. В последней поглощение тепла максимально —  $\sim 8,37$ , в зоне амфиболитовой фации — 0,50—0,59, в гранулитовой зоне — до 0,33 кДж/г. Представляется, что это связано с прогрессивным обезвоживанием пород на глубину, и такое объяснение подтверждается анализом природного материала, а именно закономерным падением содержания воды с повышением степени метаморфизма.

Таким образом, проведенные расчеты равновесий метаморфических реакций позволяют утверждать, что осуществление ряда из них термодинамически выгодно. Эти реакции идут самопроизвольно с эндотермическим суммарным эффектом, хотя для цеолитовой фации характерно выделение тепла. Остальные из рассмотренных реакций, если они имеют место, требуют специфических условий — повышения температуры и давления, дефицита воды и в то же время активного отвода продуктов реакций. Образование континентальной земной коры можно представить себе как последовательную переработку коры океанического типа с определенной долей осадков через субконтинентальную с сопровождающим ее наземным вулканизмом. При таком механизме современная кора континентального типа на определенном этапе развития проходила через стадию метаморфизма и частичного плавления. Следовательно, выделяемые геофизиками гранитный и базальтовый слои земной коры имеют метаморфическую природу. Прерывистость границы раздела между этими слоями может быть объяснена регрессивным метаморфизмом при новых (континентальных) термодинамических условиях. Такая

интерпретация механизма образования земной коры континентального типа позволяет оценить затраты энергии на ее образование.

Суммарный тепловой эффект рассмотренных метаморфических реакций эндотермичен и характеризуется поглощением из первоначальной породы тепла от 1,67 до 8,37 кДж/г. Столь широкий диапазон энергетического эффекта становится понятным, если учесть, что не все реакции идут самопроизвольно, о чем шла речь выше. В. Файф считает, что для глубокого метаморфизма пород требуются затраты порядка 8,36 кДж/г. В.П. Зверев [1983] по ряду отдельных специфических равновесий для стандартных условий оценивает средний тепловой эффект регионального метаморфизма в +0,52 кДж/г.

Наши расчеты с учетом температуры, литостатического давления и расчетного равновесного давления флюида охватывают этот интервал максимальных и минимальных затрат на метаморфизм.

Согласно данным А.Б. Ронова, А.А. Ярошевского [1976], масса гранитного слоя земной коры равна  $9,8 \cdot 10^{24}$  г, что при возрасте древнейших пород  $3,7 \cdot 10^9$  лет позволит оценить скорость ее формирования величиной  $2,65 \cdot 10^{15}$  г/год. Тогда затраты энергии на образование гранитного слоя в процессе метаморфизма составляют  $(1,07—5,33) \cdot 10^{18}$  кал/год.

Возникновение же гранитного и базальтового слоев коры континентального и субконтинентального типов с возрастом  $4,0 \cdot 10^9$  лет характеризуется скоростью метаморфизма  $5,175 \cdot 10^{15}$  г/год и поглощением тепла  $(2,08—10,40) \cdot 10^{18}$  кал/год. Принимая во внимание, что в первом приближении при метаморфизме происходит выделение кристаллохимических вод, и считая этот процесс самым энергоемким, можно думать, что верхний предел поглощения энергии должен быть порядка  $(10,04—15,08) \cdot 10^{18}$  кал/год. Это вытекает из оценки энергетики образования такого типа воды в зоне гипергенеза [Тимофеев и др., 1981]. Полученная независимым методом (расчеты равновесий) оценка энергетики метаморфизма  $(10,40 \cdot 10^{18}$  кал/год) весьма близка к этой, что свидетельствует о правомочных обоих методов. Таким образом, за окончательную оценку может быть принята любая из указанных величин  $(10,40—15,08) \cdot 10^{18}$  кал/год. В данной работе мы принимаем первую величину, поскольку ей дано более убедительное обоснование. Можно думать также, что не все кристаллохимически связанные воды выделяются при метаморфизме в пределах земной коры и, таким образом, вторая величина должна характеризовать максимально возможные затраты на метаморфизм.

На рис. 32 отображены структура трансформации эндогенной энергии и общие энергетические затраты на метаморфизм пород. Они сопоставимы с аналогичными затратами на другие геологические процессы. Следовательно, все геологические процессы характеризуются энергетическим эффектом одного порядка.

Не ясен вопрос о соотношении магматических и метаморфических пород в сейсмических гранитном и базальтовом слоях земной коры. Однако очевидна ведущая роль метаморфизма в образовании этих оболочек.

Другая сторона проблемы — соотношение между прогрессивным и регрессивным метаморфизмом — еще не может быть оценена количественно. Происходит рост массы земной коры во времени, что требует определенных затрат энергии, обусловленных превалярованием прогрессивного метаморфизма и увеличением роли дегидратации пород. Это подтверждается и фактом роста массы вод Мирового океана во времени. Можно полагать, что рост массы и объема свободной гидросферы связан с гидротермальным процессом. Воздействие гидротерм на породы по энергетическому эффекту сходно с метаморфизмом, а гидротермально-измененные породы в конечном счете подвергаются прогрессивному региональному метаморфизму как составная часть осадков и при длительном прогибании и захоронении самой гидротермальной системы. Как уже отмечалось ранее, оценку величины затрат энергии на метаморфические преобразования мы получили двумя независимыми методами: 1) на основании энергетического эффекта

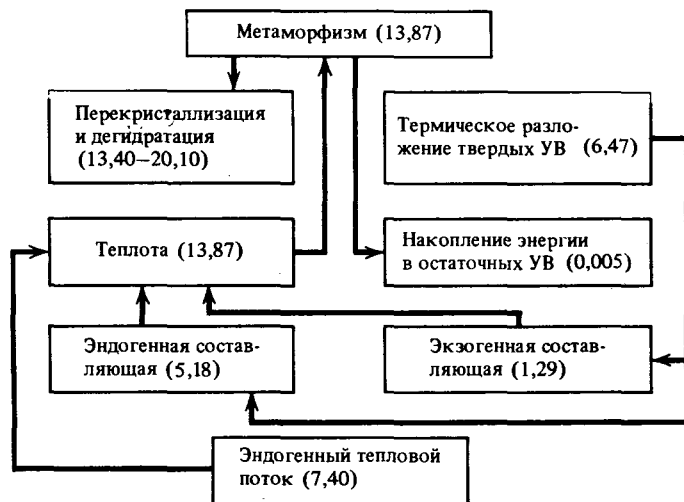


Рис. 32. Схема трансформации энергии в процессе метаморфизма при образовании земной коры континентального и субконтинентального типа  
 Цифра — количество затраты энергии ( $\text{л} \cdot 10^{18}$  кал/год)

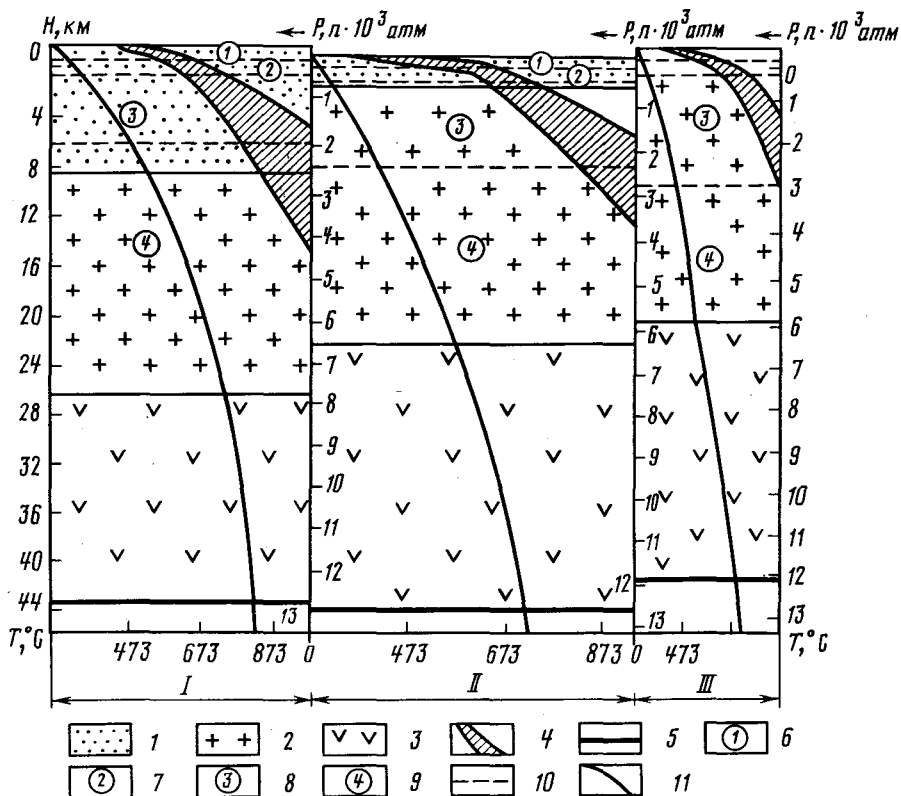


Рис. 33. Границы перехода связанных вод в подвижное состояние в различных геотектонических структурах земной коры

1—3 — слои: 1 — "осадочный", 2 — "гранитный", 3 — "базальтовый"; 4 — область "кипения" воды; 5 — граница "Мохо"; 6—9 — воды: 6 — осмотические, 7 — капиллярной конденсации, 8 — полислоиные, 9 — монослоиные; 10 — граница перехода воды в подвижное состояние. Площадь (в млн км<sup>2</sup>): I — геосинклиналей (53), II — платформ (67), III — щитов (29)

гидратации пород [Тимофеев и др., 1981]; 2) на основании термодинамических расчетов конкретных равновесий, произведенных, в отличие от оценок других авторов, с учетом давления флюида. Обе оценки весьма близки по величине

Расчеты равновесий показали термодинамическую возможность ведущих метаморфических реакций в термобарических условиях переходных геохимических зон (рис. 33). Термодинамические данные подтвердили гипотезу о метаморфической природе гранитной и базальтовой сейсмических оболочек. Метаморфические процессы сопровождаются поглощением эндогенной энергии в количестве 5—10% от общих кондуктивных теплопотерь Земли на современном этапе. При образовании континентальной и субконтинентальной коры часть энергетических затрат (около 10%) может быть обеспечена экзогенной составляющей за счет термического разложения твердых углеводородов.

## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

### ЭНЕРГЕТИКА СОВРЕМЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

#### ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Гидротермальная деятельность проявляется начиная с протерозоя, однако, возможно, она имела место и в более раннее время. Если придерживаться точки зрения постепенного разогрева Земли, то становится очевидным, что гидротермальный процесс как следствие дегазации глубоких недр должен проявиться в истории Земли раньше процесса магматического, являющегося следствием плавления пород, т.е. не исключена возможность уничтожения следов ранней гидротермальной деятельности при внедрении магм по гидротермальным каналам как ослабленным зонам.

Гидротермальный процесс пространственно локализован, но присущ Земле на всей геологической истории ее развития, что отражает активность глубоких геосфер. В настоящее время, когда планета разделена на геосферы, выявить причинно-следственную связь между ними и магматизмом (вулканизмом) затруднительно. Чаще всего речь идет о постмагматической (поствулканической) гидротермальной деятельности. Однако это может быть и заблуждением, поскольку гидротермальный процесс более длительный во времени, чем вулканизм. Рассмотрение гидротермального процесса в зоне субдукции [Ильин, Щербаков, 1984] показало, что он может зарождаться раньше плавления пород и на меньших глубинах при дегидратации первичных осадков и серпентинитов, погружающихся под континент или островную дугу.

Об океанической гидротермальной деятельности стали получать сведения только с 60—70-х годов. Они свидетельствуют о высокой гидротермальной активности дна Мирового океана. Разгрузка гидротерм на дне океана обнаружена уже во многих местах — в Калифорнийском заливе, Красном море, Галапагосском архипелаге.

В результате исследований В.В. Иванова [1965], В.А. Ильина [1977, 1983], В.И. Кононова [1965, 1983], А.В. Щербакова [1968, 1974], А.Дж. Эллиса [1965] и др. в Курило-Камчатском регионе СССР и в вулканических районах некоторых зарубежных стран (Исландия, Италия, Мексика, США), а также изучения ими литературных источников впервые дан полный анализ геохимии термальных вод областей активного вулканизма рифтовых зон и островных дуг. При этом были выявлены характерные геохимические типы терм, имеющие глобальное распространение

и формирующиеся при определенном сочетании геологических, гидрогеологических и геотермических условий. Показано, что состав термальных флюидов имеет также региональную и локальную специфику, отражающую геолого-тектонические различия рассматриваемых областей.

В океанических рифтах или в зонах примыкания этих структур к континентальным блокам под влиянием мантийных расплавов и выделяющихся из них высокотемпературных эманаций формируются, по данным В.И. Кононова [1983], "водородные" парогидротермы, в газовом составе которых в значительном, а иногда господствующем количестве присутствуют  $H_2$  ("черные курильщики") и  $CO_2$ . Они образуют самые крупные высокотемпературные (до  $300^\circ C$  и более на глубинах первых сотен метров) гидротермальные системы, выходящие на поверхность в виде мощных газопаровых струй. В подводных условиях термы "черных курильщиков", приуроченные к базальтам океанической коры, по-видимому, представляют собой в основном нагретые морские воды. Состав этих гидротерм кислый, а геохимические свойства резко восстановительные. Действуют они ряд лет, образуя рудные тела с высоким содержанием металлов.

Итоги работ над схемой гидрофизической зональности позволили В.И. Кононову и В.А. Ильину [1971] в дальнейшем перейти к решению и более частных проблем, таких, как: оценка свойств воды в термодинамических условиях современных гидротермальных систем; оценка энергетического эффекта фазовых переходов газодных растворов и изменения вещественного состава под их воздействием.

Схема глобальной гидрофизической зональности дает представление о масштабах подвижных вод и флюидов земной коры, их тепловом потенциале и свойствах в различных гидродинамических обстановках. Выделено пять гидрофизических зон, отличающихся структурой воды и ее свойствами (рис. 34).

I. Зона преимущественно твердых вод (не имеет регионального распространения), ограниченная геоизотермами фазового перехода вода—лед при существующих в земной коре температурах, давлениях и минерализации природных водных растворов. Из-за низкого химического потенциала льда его покров рассматривается как своеобразный экран на пути геохимического перераспределения элементов.

II. Зона "жидких структурированных" вод, включающая гидродинамические подзоны активного, затрудненного и векового водообмена. В пределах зоны в зависимости от энергии связи воды с поверхностью вмещающих пород физические и физико-химически связанные воды закономерно мобилизуются в подвижное состояние. Эта зона рассматривается как мощный фактор теплопереноса.

III. Зона уплотненного флюида, заключенная между геоизотермами  $450—700^\circ C$ . В пределах зоны, характеризующейся исключительно диффузионным водообменом, разрываются все водородные связи и в подвижное состояние переходит большая часть химически связанных вод, которые участвуют в метаморфическом преобразовании пород, катализируя идущие здесь реакции.

IV. Зона мономерных молекул воды, ограниченная геоизотермами  $700—1100^\circ C$ . В пределах зоны все типы связанных вод переходят в подвижное состояние и выступают как участники реакций, в результате которых элементы приобретают летучесть (гидриды, двойные хлориды, комплексные соединения и др.).

V (а, б). Зона диссоциированных вод, в пределах которой воды полностью термически разлагаются. В соответствии с моделью строения земной коры масса вод, заключенных в ней (табл. 19) составляет  $0,86 \cdot 10^{24}$  г, из них только  $0,46 \cdot 10^{24}$  относятся к подвижным.

С учетом распределения температуры по глубине в различных структурах земной коры (см. рис. 34) тепловой потенциал свободных (подвижных) вод ее равен  $18,15 \cdot 10^{23}$  кал (см. табл. 19). Наиболее благоприятные условия для перехода вод в подвижное состояние существуют в активных структурах и особенно в

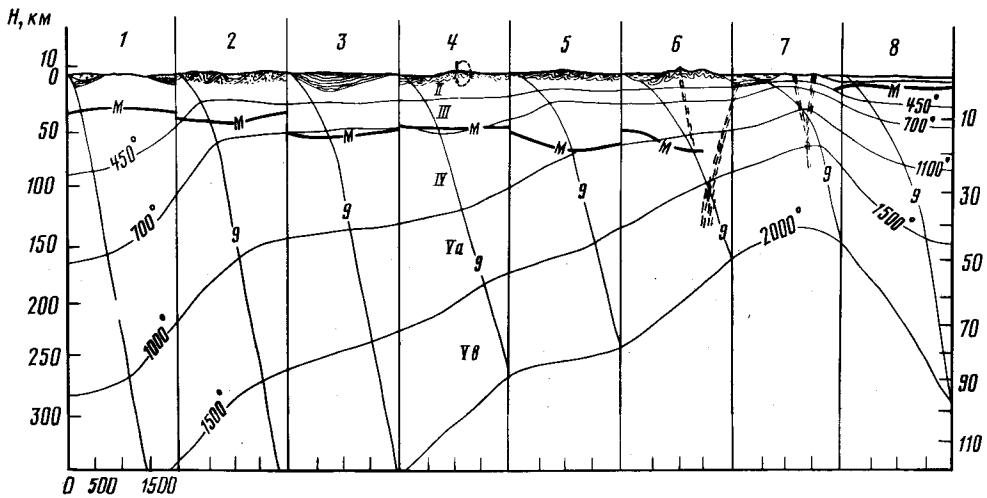


Рис. 34. Схема гидрофизической зональности (по В.И. Кононову, В.А. Ильину [1971])

1 — докембрийские щиты и платформы; 2 — палеозойские складчатые зоны; 3 — мезозойские краевые прогибы; 4 — мезозойские миогеосинклинали; 5 — кайнозойские миогеосинклинали; 6 — кайнозойские эвгеосинклинали; 7 — островные дуги; 8 — океанические плиты; 9 — геотермобары; II—IV, V, a, b — гидрофизические зоны; М — поверхность Мохоровичича

районах новейшего вулканизма. Следовательно, в этих районах большая часть тепла, аккумулированного водами в глубоких частях земной коры, должна ими выноситься. Это доказывается и анализом соотношения свободных и химически связанных вод, который показывает, что оно убывает от океанической коры к коре континентального типа. Видимо, дополнительный вынос тепла в активных структурах можно допустить как разгрузку флюидов при смешении их с поверхностными водами, вынос через вулканические аппараты и другие формы конвективного теплообмена с глубинами.

В настоящее время у нас появляется возможность оценить энергетическую роль гидросферы в глобальном масштабе. Разработанная схема гидрофизической зональности дает представление о потенциальном резерве энергии ее в подвижных водах, принимающих участие в различных геологических и биохимических процессах, оценка энергетики которых — дело ближайшего будущего.

Научный анализ энергетически установленных фактов позволяет высказать ряд теоретических представлений об условиях распределения и формирования гидро-терм областей современного вулканизма [Щербаков и др., 1974, 1980б].

1. В земной коре существует единая газоводная оболочка, на протяжении всей геологической истории связанная в питании и вещественном обмене как с подкорковыми пространствами Земли, так и с наземными водами и атмосферными осадками. В разрезе земной коры оболочка характеризуется фазово-агрегатной зональностью газоводных растворов, которые переходят из твердой фазы во флюиды и далее в дисперсные смеси.

2. В областях активного вулканизма выделяются площади, где внутри мощной зоны кислородно-азотных вод, инфильтрующихся вглубь за счет атмосферных осадков, отмечаются локальные наложения легкорастворимых компонентов вулканических газов, в первую очередь HCl, HF, SO<sub>2</sub>, частично H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, C, CO<sub>2</sub>.

3. Известны типичные проявления вулканизма — процесса избирательной дегазации, когда высокотемпературные газы (Cl, F, C, S, B, пары воды) интенсивно прогревают газывыводящие каналы, исключая тем самым их конденсацию и соприкосновение с подземными и морскими водами. В этих условиях их первоначаль-

Таблица 19

Масса и теплосодержание гидросферы земной коры по В.А. Ильну [1983]

Оболочка	Распределение массы вод по типам земной коры, $\cdot 10^{21}$ г						Температура, °С	Теплосодержание, $\cdot 10^{25}$ кал
	Океанический	Субконтинентальный	Геосинклинали	Плиты	Щиты	Итого		
Осадочная	142	57	40	26,3		265,3	270	7,20
	31	13,5	25,6	12,5		82,7		
Гранитная	18	28,6	41	18,3		105,9	470	5,00
	25	41	58,6	28,4		153,0		
Базальтовая	42	15	8,5	30	12,2	107,7	520	5,95
	34	22	28,2	41	17,8	143		
Сумма	1,84	90	77,1	97,3	30,5	478,9	—	18,15
	65	60,5	94,8	112,2	46,2	378,7		

Примечание. В числителе — свободные и физически связанные воды; в знаменателе — химически связанные и дисперсные воды. Теплосодержание подсчитано только для физически связанных и свободных вод.

ный многокомпонентный состав сохраняется в относительно малоизмененном виде.

4. При вулканических процессах газовые и газоводные эксгаляции представляют собой типичный пример неравновесного процесса открытой системы, обусловливаемого не равновесиями, а кинетикой системы. В этой системе различные реакции всегда стремятся к равновесию в новых условиях и, как правило, не успевают достигнуть его.

5. Процессы, изучаемые в области современного вулканизма, включают: конвективный и диффузионный переносы тепла и вещества из глубоких частей Земли; взаимодействие эруптивных, фумарольных, сольфатарных и парогидротермальных растворов с вмещающими породами; различные химические реакции, возникшие под влиянием высоких температур и резкого изменения давления, скорости прохождения реакций; воздействие вулканических эксгаляций на состав атмосферы, наземной и подземной гидросфер.

6. Особенно резкие изменения происходят в составе глубинных газов при их охлаждении, перепаде давления, конденсации и соприкосновении с наземными и подземными водами. В верхней части земной коры имеет место постоянный переход капельно-жидкой воды в пар и пара в жидкость. В первом случае процесс происходит с поглощением тепла, во втором — с его выделением. При встрече пароводных смесей с охлажденными водами происходит конденсация пара.

7. Среди форм передвижения парообразной воды выделяют динамическую миграцию и молекулярную диффузию. Динамическая миграция газопаровой смеси, проявляющаяся в виде турбулентных и ламинарных потоков, свойственна локальным участкам земной коры. Молекулярная диффузия, включающая термодиффузию и диффузию, обусловленную градиентом влажности, распространена более широко и захватывает в породах поры с капиллярной структурой.

8. Наибольшая турбулентность наблюдается в местах искривления или расширения газопаровыводящих каналов и менее всего присуща прямолинейным участкам, что существенно для определения диффузионного эффекта по длине восходящих каналов газопароводящих струй. Именно в этих местах повышаются скорости диффузии, что приводит к более интенсивному обмену веществом между реагентом и реагирующей поверхностью окружающих пород. Источником тепла



современных гидротерм во всех случаях является региональное тепловое поле, а в особенно мощных высокотемпературных гидротермальных системах — еще и локализованный тепломассопоток из верхней мантии.

#### ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМ В НЕДРАХ СИСТЕМ

Типы современных гидротермальных систем, геологические и гидрогеологические условия их разгрузки описаны зарубежными и отечественными исследователями, в частности В.А. Ильиным [1977, 1983]. Подробно остановимся на новых методах исследования гидротерм, преследующих цель оценки их глубинных температур, давлений и химического состава.

Задача освоения глубинного тепла Земли как нового источника энергии требует совершенствования методов геотермических исследований. Один из таких методов — использование данных о химическом составе гидротерм для прогноза глубинных температур [Fournier, Rowe, 1966]. Предпосылкой для такого использования гидрохимических данных является установленная экспериментальными и полевыми исследованиями зависимость содержания ряда характерных компонентов гидротерм от температуры. Выраженная графически или аналитически такая зависимость позволяет по концентрациям того или иного компонента или величине их отношения в поверхностных водопроявлениях оценить температуру питающих их подземных вод исходя из предположения о равновесии в системе вода—твердое вещество и отсутствии осаждения или растворения рассматриваемого компонента по пути миграции из зоны нагрева (теплого питания) к точке опробования. Достоверность такого прогноза зависит от степени экспериментальной изученности растворимости компонента-геотермометра и полноты учета факторов, влияющих на его концентрирование в природных водах.

Найденную таким способом температуру называют глубинной температурой гидротермальной системы. Понятие "гидротермальная система" не имеет четкого общепринятого определения. По представлению Бёдварссона [Bödvarsson, 1960, 1961], гидротермальные системы — это циркуляционные системы инфильтрационных вод, нагреваемых региональным фоновым геотермическим потоком в ходе конвекционного цикла, глубина которого (обычно  $\leq 2$  км) называется "базовой" глубиной гидротермальной системы. По этой модели расчетные значения температуры будут отвечать "базовой" глубине, т.е. характеризовать "базовую" температуру. Такая модель полностью приложима к артезианским бассейнам термальных вод, но не является универсальной.

Как показали многие советские и зарубежные исследователи [Banwell, 1957; White, 1957; Кононов, 1965; Ильин, 1977, 1983; и др.], в тектонически мобильных областях земной коры, и прежде всего в районах современного вулканизма, существует и другая разновидность гидротермальных систем, а именно высокотемпературные системы, нагреваемые не только региональным кондуктивным тепловым потоком, но и поступающим из глубин теплоносителем — магмой или надкритическим водным флюидом ("эндогенным паром", по терминологии В.В. Аверьева). В таком случае расчетные температуры будут характеризовать "корни" этих систем, т.е. уровень, на котором глубинный теплоноситель оказывает воздействие на циркулирующие в верхних горизонтах коры подземные воды. Опыт разбуривания систем такого рода в Исландии, Новой Зеландии и других вулканических районах показал, что уже в пределах верхних 1—2 км геологического разреза, а иногда и на первых сотнях метров фиксируются максимальные расчетные температуры.

Гидрохимические индикаторы подразделяются на две группы: количественные (собственно геотермометры) и качественные (индикаторы температур). К первой группе относятся: а) содержание растворенного кремнезема; б) атомное и ионное

отношение Na/K; в) соотношение концентраций Na, K, Ca, моль/л. Развивающиеся в последнее время методы оценки температур по изотопным данным  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  также следует относить к количественным геотермометрам. Во вторую группу входят: а) ионные отношения  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-/\text{F}^-$ ; б) отношение  $\text{Cl}/(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ , мг-экв; в) отношение  $\text{H}_2/\text{F}_2$ ; г) наличие натечных отложений кремнезема и травертина.

Гидрохимические индикаторы также могут быть разделены на ионные, газовые и изотопные.

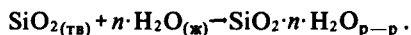
На показания геотермометров оказывают влияние физические и химические факторы. К первым относятся температура, давление, скорость потока гидротерм, время существования системы и др. Ко вторым — минералогический и химический состав пород, парциальные давления газов, рН и др.

Воздействие температуры на ионные термометры установлено экспериментальными и натурными наблюдениями. Поскольку давления в гидротермальных системах обычно невелики, они не могут оказывать существенного влияния на точность расчета (кроме расчетов по газовым геотермометрам). Увеличение раздробленности вмещающих пород, приводящее к повышению скорости потока гидротерм и более активному химическому взаимодействию между водой и породой, должно привести к росту концентрации растворенных компонентов. Однако для введения соответствующей поправки достаточных данных нет. Можно предположить, что с увеличением времени существования гидротермальных систем в наиболее древних из них (~100 000 лет) величины отношений элементов-геотермометров в растворах будут приближаться к таковым в породах и, следовательно, не могут быть использованы для наших целей.

Искажающее влияние физических факторов в оценке температуры можно свести к минимуму, используя величины отношений компонентов применительно к гидрохимическим геотермометрам. Сложнее обстоит дело с учетом воздействия химических факторов. Здесь в каждом отдельном случае должна вводиться поправка, установленная при натуральных наблюдениях или экспериментально. Воздействие на них разных факторов показано в табл. 20, из которой видно, что влияние физических параметров на точность геотермометров уменьшено или не сказывается вовсе, так как применяются в основном не отдельные компоненты раствора, а их отношения. Наиболее сильно на величину ионных геотермометров действуют геохимические условия, в которых происходило формирование вулканогенных пород, и присутствие в термальном растворе  $\text{CO}_2$ .

**Si-геотермометр.** Влияние физико-химических параметров раствора на растворимость кремнезема изучали Г. Кеннеди, Н.И. Хитаров, К. Краускопф и другие исследователи. Систематизация полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что растворимость кремнезема зависит от температуры и состава раствора, концентрации примесей, а также от структуры твердой фазы, контактирующей с раствором, и наличия в ней дефектов.

Температура сильно влияет на растворимость кремнезема. Из рис. 35 видно, что при рН раствора  $>8,5$  это влияние оказывается решающим. Считается, что в этих условиях кремнезем переходит в раствор в виде нейтральных молекул, согласно уравнению



Скорость достижения равновесия в системе вода—кремнезем также зависит от температуры и при росте последней сильно увеличивается. Так, в экспериментах по растворению кварца в чистой воде при температуре  $25^\circ\text{C}$  равновесие не достигалось в течение двух лет [Siever, 1962], тогда как в опытах при температуре  $160\text{—}300^\circ\text{C}$  для этого требовалось всего 4—6 сут.

С ростом температуры увеличивается и влияние на растворимость кремнезема щелочности среды. Особенно резко оно проявляется при рН  $>8,5$ , когда,

Т а б л и ц а 20

## Влияние различных факторов на точность геотермометров

Факторы	Геотермометры			
	SiO <sub>2</sub>	Na/K	Na/K/Ca	Cl/(HCO <sub>3</sub> +CO <sub>3</sub> )
<b>Физические</b>				
температура	+	×	×	×
давление	-	-	-	+
смещение вод	×	-	-	-
дебит источников	×	+	-	-
<b>Химические</b>				
минералогическая обстановка	-	+	+	-
pH	-	-	+	+
активность ионов	-	×	×	-
растворенная CO <sub>2</sub>	×	-	+	+

П р и м е ч а н и е. Влияние: + сильное; × умеренное; - слабое (или отсутствует).

как показано Б.Н. Рыженко и Н.И. Хитаровым [1968], сильно возрастает растворимость кремнезема вследствие его полимеризации. Реализация этого процесса зависит от состава примесей, содержащихся в растворе. Так, присутствие в нем ионов OH<sup>-</sup>, плавиковой и молибденовой кислот катализирует реакции как полимеризации, так и деполимеризации, а присутствие микроколичеств Al<sup>3+</sup> осаждает коллоидный кремнезем и тем самым уменьшает его растворимость [Goto, 1955].

Присутствие некоторых электролитов повышает растворимость кремнезема [Okamoto et al., 1957; Балицкий и др., 1971]. Так, растворимость кварца возрастает с увеличением концентрации Na<sub>2</sub>S. В растворах NaF и KF кривая растворимости кремнезема с ростом температуры значительно круче, чем в чистой воде.

Влияние формы кремнезема, с которой контактирует раствор, на его растворимость видно из рис. 36. Сопоставление данных показывает, что растворимость кремнезема возрастает в ряду кварц—халцедон—кварцевое стекло—опал—тридимит—кristобалит—аморфный кремнезем (гель). При исследовании растворимости кварца установлено, что растворение происходит избирательно — в реакции участвует не вся поверхность кристалла [Okamoto et al., 1957]. Раздробленность, наличие каверн и дефектов структуры способствуют лучшей растворимости кремнезема. Поскольку различные формы кремнезема имеют неодинаковую растворимость, рассмотрим кратко их распространенность в природе.

**О п а л**, по данным Д. Уайта [White, 1957], обычно присутствует на выходах термальных источников и сравнительно редко на глубине. В ядрах буровых скважин он был встречен в районе Стимбот Спрингс (Невада) на глубине около 25 м, где температура достигала 100°С, и в бассейне Норрис Йеллоустонского парка на глубине около 70 м при окружающей температуре 140°С. Это, по-видимому, метастабильные формы, так как обычно опал на глубине переходит в халцедон.

**Х а л ц е д о н**, по данным тех же исследователей, часто встречается в геологических разрезах гидротермальных систем. Трудно, однако, определить, возник ли он путем кристаллизации из раствора или за счет перекристаллизации опала.

**К в а р ц** — один из типичных жильных минералов в относительно древних гидротермальных рудных месторождениях. Д. Уайт указывает на отсутствие прямых доказательств кристаллизации кварца непосредственно из раствора и считает, что, например, в районе Стимбот Спрингс кварц, как и халцедон, мог образоваться в результате перекристаллизации опала. Вторичный кварц встречен в породах Йеллоустонского парка. Вайбракея [Steiner, Econ. 1953], геотермальных

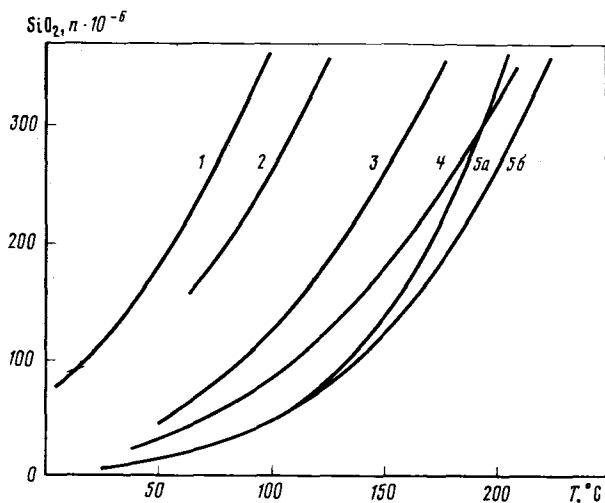
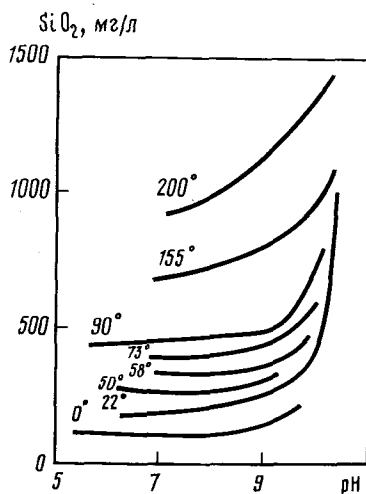


Рис. 35. Экспериментальные кривые зависимости содержания растворенного  $\text{SiO}_2$  от температуры и pH

Рис. 36. Кривые растворимости минералов кремнезема

1 — аморфный кремнезем; 2 —  $\beta$ -кристобалит; 3 —  $\alpha$ -кристобалит; 4 — халцедон; 5 — кварц; а — при адиабатическом, б — при кондуктивном охлаждении

районах Исландии [Agnorsson, 1970]. В исландских миоценовых базальтах все три формы кремнезема встречаются на стенках полостей газово-жидких включений.

Кристобалит и тридимит сравнительно мало распространены в разрезах современных гидротермальных систем. По мнению Д. Уайта, это метастабильные образования, возникающие при температурах ниже равновесных в контакте с раствором, сильно пересыщенным кремнеземом относительно стабильного кварца.

Осаждению каждой формы кремнезема благоприятствуют определенные условия. Так, для кварца — это слабая пересыщенность раствора кремнеземом и высокая, медленно снижающаяся температура (см. рис. 35). Отложению же опала благоприятствует высокая пересыщенность раствора кремнеземом и низкая, быстро уменьшающаяся температура. Осаждение халцедона происходит при высокой пересыщенности раствора относительно кварца и температуре, промежуточной между температурами выпадения опала и кварца.

В природных условиях растворы контактируют не только с различными формами кремнезема, а главным образом с силикатными соединениями. По имеющимся экспериментальным данным [Moggey, 1951], вынос кремнезема из альбита, мусковита и энстатита при воздействии на них воды сопоставим по эффекту с растворимостью кварца. Это оправдывает использование установленной зависимости растворимости кварца от температуры для прогноза глубинных температур в современных гидротермальных системах.

Принимая во внимание различия в мощности разгрузки (дебите) таких систем, Фурнье и Роу [Fournier, Rowe, 1966] предлагают использовать для этой цели применительно к высокотемпературным системам ( $t$  поверхности  $\geq t$  кипения) эмпирические кривые растворимости кварца при последующем адиабатическом (рис. 36, кривая 5,а) и кондуктивном (рис. 36, кривая 5,б) охлаждении раствора без осаждения  $\text{SiO}_2$ .

**Na—K-геотермометр.** Величина атомного отношения Na/K в термальных водах обусловлена интенсивностью ионного обмена между твердой и жидкой фазами и зависит от температуры и состава твердой фазы (рис.37). Дж. Уайт приводит кривую зависимости этого отношения от температуры в интервале зна-

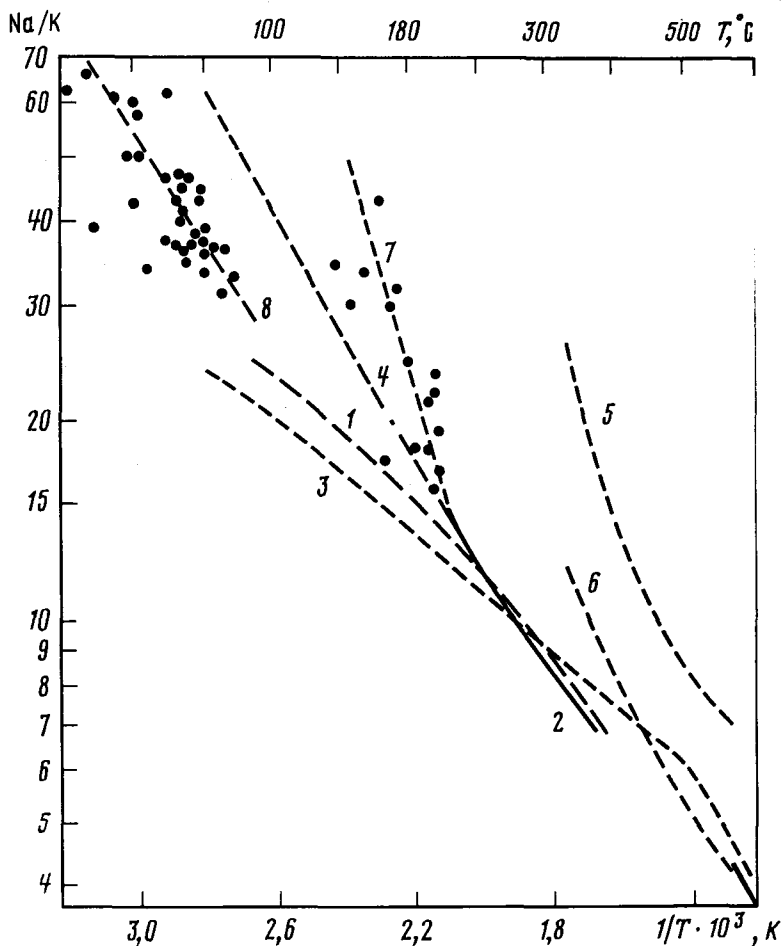
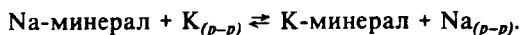


Рис. 37. Кривые зависимости величины атомного Na/K отношения от температуры

Цифрами обозначены зависимости: 1 — по Уайту (D.E. White, 1965 г.); 2 — по Орвиллу (1963 г.); 3 — Эллису и Махону [Ellis, Mahon, 1967]; 4 — по Эллису [1965]; 5, 6 — по А. Хемли (1967 г.); 7, 8 — зависимости для гидротермальных систем Камчатки: 7 — Паужетской, 8 — Паратунской

чений 50—250°C, полученную в результате анализа большого числа природных термальных вод (1).

Величина отношения любых компонентов раствора зависит от их активностей и контролируется составом контактирующей с ним твердой фазы, т.е. в данном случае в основном присутствием полевых шпатов и слюд. Геохимическое сродство рассматриваемых ионов обуславливает нахождение их в сходных твердых минеральных фазах и возможность реакций типа



Именно такие реакции изучены экспериментально, в частности изменение величины Na/K в интервале температур 500—700°C (рис. 37, кривая 2). В интервале температур 100—600°C поведение этого же отношения (3) было исследовано А. Эллисом и У. Махоном [Ellis, Mahon, 1967]. А. Эллис [1965] дает экспериментальную кривую в интервале 200—350°C, экстраполируя ее в область низких температур (рис. 37, кривая 4). Г. Хемли изучил более сложную минералогическую обстановку. Он исследовал поведение атомного отношения Na/K в

растворах, контактирующих с двумя различными минеральными ассоциациями: мусковит+парагонит (монтмориллонит) и альбит+кварц (рис. 37, кривая б). В одном и том же интервале температур (300—500°С) кривая Na/K в растворах, контактирующих с первой ассоциацией, оказалась на графике выше. Следовательно, это отношение зависит от минералогической обстановки. Этот вывод подтверждается и исследованиями природных гидротермальных систем. Мы построили кривые зависимости атомного отношения Na/K от реальных температур, измеренных в скважинах Паужетской (рис. 37, кривая 7) и Паратунской (рис. 37, кривая 8) гидротермальных систем. Эти кривые оказались субпараллельны кривым, полученным по экспериментальным данным, хотя обе они сдвинуты в сторону низких температур (кривая 7 высокотемпературного Паужетского месторождения относительно кривых 2, 5 и 6; кривая 8 относительно кривой 4). Поэтому представляется, что рассчитанные по экспериментальным кривым Na—K температуры будут завышены.

Анализируя рис. 37, мы приходим к выводу о существенной зависимости Na—K-температуры от минералогической обстановки, поскольку каждое месторождение термальных вод характеризуется своей кривой. Если бы мы нанесли на рис. 37 кривую Р. Фурнье и А. Трусделла [Fournier, Truesdell, 1973], построенную для Si-температур в термопроявлениях Йеллоустонского парка, то она легла бы выше кривой 7 и пересекла ее при температуре около 250°С.

#### ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ

Для оценки надежности геотермометров мы рассчитали различными методами температуру в недрах двух разбуренных гидротермальных систем Камчатки — Паужетской и Паратунской и сравнили ее с температурой, измеренной в скважинах. Кроме того, были сопоставлены расчетные и реальные глубинные температуры в разбуренных гидротермальных системах, которые приведены в работе А. Трусделла (А. Truesdell, 1976 г.). Результаты этого сопоставления суммированы в табл. 21.

Наилучше согласованы с измеренными температурами во всех случаях оценки, полученные по Si-термометру. При этом в гидротермальных системах Камчатки использование различных вариантов этого термометра дает практически одни и те же результаты. На Паужетском месторождении сходство оценок, полученных "кварцевым" термометром при разных предположениях о характере охлаждения восходящего потока термальных вод, видимо, вызвано промежуточными (близкими к 0,3 л/с) значениями среднего дебита скважин. Сходство кварцевых и халцедоновых оценок отражает промежуточные значения глубинных температур, как это наблюдалось в гидротермальных системах Исландии [Arnorsson, 1970]. В Паратунской системе измеренные температуры показывают, что концентрация кремнезема должна контролироваться растворимостью халцедона. Однако здесь температуры, определенные по халцедоновому и кварцевому равновесиям, практически совпадают, что может быть связано со сравнительно малым содержанием растворенного кремнезема в водах.

В общей совокупности по изученным гидротермальным системам "кварцевые" температуры оказываются весьма близкими к измеренным (коэффициент корреляции 0,9) лишь в предположении адиабатического охлаждения раствора. Это указывает на высокий дебит систем, включенных в выборку. К сожалению, отсутствие соответствующих данных в сводке А. Трусделла не позволило проанализировать "халцедоновые" температуры.

По сравнению с Si-термометром щелочные геотермометры выглядят менее надежными. Так, из табл. 21 видно, что Na—K-температуры на Паужетском и Паратунском месторождениях систематически превышают измеренные, причем расхождение иногда достигает 70°С. В выборке по всем изученным гидро-

Таблица 21

Сравнение расчетных и измерительных температур в недрах современных гидротермальных систем

Объект исследований	Число определенных	Интервал измеренных температур, °С	Тип гидротерм	Разновидность геотермометра	Коэффициент корреляции между $T_{расч}$ и $T_{изм}$	Уравнение регрессии	Доверительный интервал при 5%-ном уровне значимости
Паужетская ГТС*	18	140—199	Si	Кварцевый (адиабатический)	0,83±0,075	0,54+78,59	±7
				Кварцевый (кондуктивный)	0,83±0,073	0,66+69,34	±8
Паратунская ГТС	40	39—95	Si	Халцедоновый	0,77±0,096	0,73+35,03	±12
				Кварцевый (адиабатический)	0,72±0,077	0,58+49,96	±7
Изучение ГТС мира	46	278	Si	Халцедоновый	0,70±0,080	0,67+7,07	±8
				Кварцевый (адиабатический)	0,90±0,028	0,84+20,4	±21
	37	45—278	Si	Кварцевый (кондуктивный)	0,59±0,107	0,59+38,7	±17
				Na—K	0,52±0,096	0,68+87,96	±84
46	45—278	Si	Na—K—Ca	0,62±0,076	0,57+105,48	±53	

\*ГТС — современные гидротермальные системы.

Примечание. В графе „Уравнение регрессии” первая цифра —  $T_{изм}$ .

термальным системам корреляция между измеренными и Na—K-температурами весьма низки. Столь же ненадежные результаты дает и использование Na—K—Ca-термометра в этих системах, хотя в отдельных случаях сходимость достаточно удовлетворительна (скв. 7, Эль-Татио, Чили, и скв. М-5, Сьерра-Приетто, Мексика). Это связано со спецификой минералогической обстановки. Таким образом, предложенные Р. Фурнье и А. Труделлом эмпирические формулы для расчета Na—K- и Na—K—Ca-температур следует применять в комплексе с другими количественными и качественными методами оценки глубинных температур. Пока наиболее корректным представляется Si-термометр в его различных модификациях. Поэтому мы и использовали этот метод для прогноза глубинных температур в недрах Камчатки по результатам геохимического анализа гидротерм.

#### ГЛУБИННЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ КАМЧАТКИ

Обилие проявлений современной гидротермальной активности и их сравнительно хорошая изученность делают этот регион наиболее удобным и интересным для картирования Si-температур. Последние оценивались по приведенным эмпирическим формулам. В большинстве случаев рассчитывались "кварцевые" температуры при различных допущениях о характере охлаждения раствора и, поскольку этот характер точно не известен, при интерполяции принималось среднее значение из этих двух оценок. Всего таким образом было охарактеризовано 92 очага разгрузки термальных флюидов.

Составленная карта (рис. 38) свидетельствует о связи между распределением Si-температур в гидротермах Камчатки и геолого-тектоническим строением полуострова. Сопоставляя карту со структурно-тектонической схемой Э.Н. Эрлиха [1973], можно видеть, что наименьшие прогнозные температуры отличаются моноκлиналь Западной Камчатки и большую часть горст-антиκлинальных структур. К последним, по-видимому, относится и район Начикинской складчатоглыбокой зоны, отчетливо выделяющийся на карте пониженной термоаномалией.

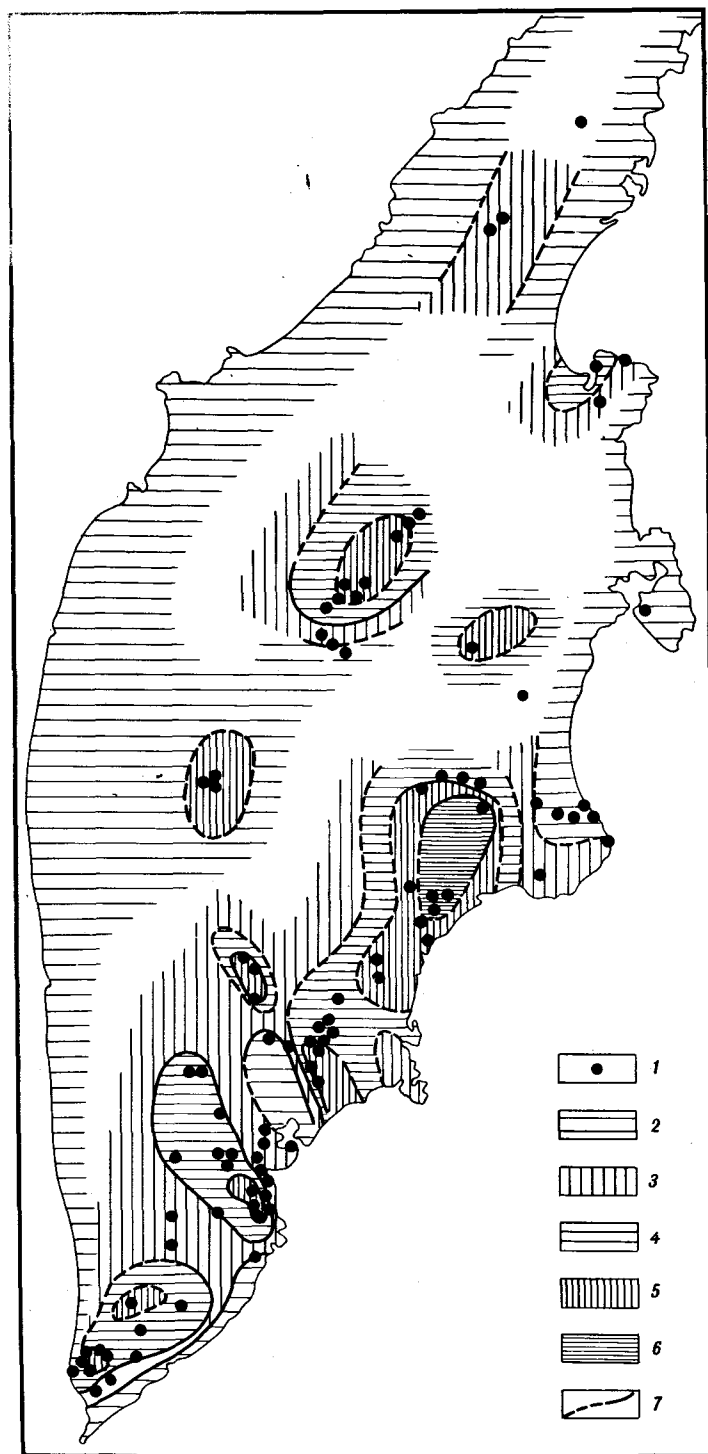


Рис. 38. Карта прогнозных глубинных Si-температур гидротермальных систем Камчатки (по В.А. Ильину [1983])

1 — номера источников; 2—6 — зоны с температурой, °С: 2 — менее 100, 3 — 100—125, 4 — 125—150, 5 — 150—200, 6 — более 200; 7 — предполагаемые границы зон



Напротив, грабен-синклинали характеризуются повышенными значениями Si-температур. Внутри этих структур обособляются отдельные локальные максимумы, где прогнозная температура достигает наибольших величин. В грабен-синклинали Южной Камчатки такие максимумы отвечают Паужетско-Голыгинскому и Мутновско-Большебанному геотермальным районам с крупными геотермальными ресурсами. Обособление этих районов друг от друга требует уточнения, если учесть, что в зону относительного минимума температур между ними попадают одни из высокодебитных горячих источников Камчатки — Ходуткинские термы.

В грабен-синклинали Восточной Камчатки также обособляются два максимума второго порядка.

На данной стадии исследований нельзя уверенно судить о связи прогнозных глубинных температур с геохимической типизацией гидротерм. Все же есть основания полагать, что такая связь существует и, например, в зонах развития азотных терм Si-температуры ниже, чем в мощных азотно-углекислых гидротермальных системах "гейзерного" типа. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего изучения. Отметим, что данные по содержанию  $\text{SiO}_2$  в холодных углекислых минеральных источниках (Малкинских и т.п.) в наших оценках не учитывались, потому что, как указывалось, присутствие  $\text{CO}_2$  создает особые условия перехода кремнезема в раствор.

Гидрохимический метод оценки глубинных температур позволяет выделять термоаномалии как регионального, так и локального масштаба, что необходимо для решения общих проблем геодинамики и имеет огромную практическую ценность для поисков и разведки геотермальных ресурсов без применения дорогостоящего бурения.

**Методы расчета состава, механизма и уровня формирования глубинных флюидов.** Кроме знания температуры питающих горизонтов, всегда полезно составить определенное представление о поведении флюида в недрах, его составе и вероятном уровне зарождения. Очевидно, что такая информация может быть получена при бурении скважин до корней гидротермальных систем, однако таких скважин пока еще нет и мы вынуждены с той или иной степенью достоверности применять расчетные методы. С этой целью нами разработан метод диаграмм смешения.

В отличие от Р. Фурнье и А. Труселла [Fournier, Truesdell, 1973] мы предположили, что воды источников (кипящих и не кипящих), которые выходят на поверхность, всегда в той или иной мере смешиваются с менее нагретыми водами верхних горизонтов и только после этого реализуются условия их дегазации вблизи области разгрузки. Это предположение дает определенные преимущества, суть которых будет очевидна при разборе соответствующих диаграмм.

Для построения диаграмм необходимы химические анализы кипящих горячих и холодных вод, выходящих на поверхность в пределах гидротермальной системы. Проверка возможности использования нашего метода построения диаграмм производилась по Большебанному геотермальному месторождению (Камчатка), для которого известны энтальпии и химический состав вод глубоких скважин. Методика построения диаграмм такова: в координатах теплосодержание  $\Delta H$  — содержание хлора  $\text{Cl}$  отложен состав вод из скважин и источников, выходящих на поверхность (рис. 39). Точка *A* отражает состав холодной воды, с которой предполагается смешение вод всех остальных источников. Точки *B*, *C* и *D* — состав некипящих источников, выходящих на поверхность. Через точки *A*, *B* и *D* проводим линии смешения. Таких точек может быть больше, однако линии смешения проводятся через точки с максимальным и минимальным содержанием хлора, что дает возможность ограничить поле смешения вод. Действительно, состав всех остальных вод лежит между линиями *BA* и *AD* (кроме точки 17, к которой мы еще вернемся). Аналогично проводим линии смешения вод каждой скважины и на их продолжении откладываем измеренные (расчетные) теплосодержания. Точка *S*

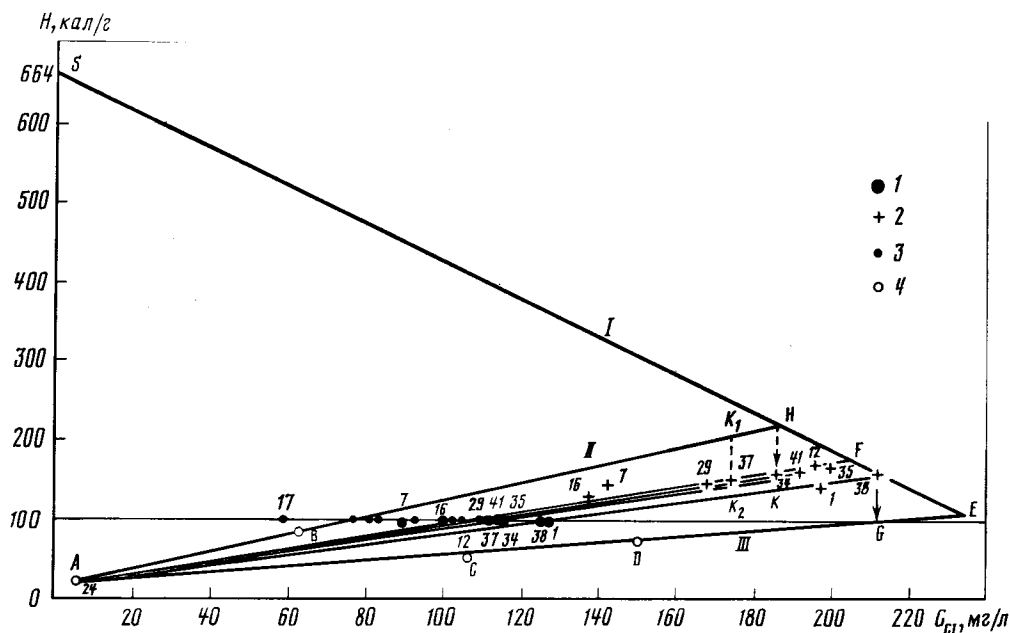


Рис. 39. Диаграмма смешения вод Большебанного месторождения гидротерм Камчатки (по В.А. Ильину [1983])

1 — состав вод скважин и их номера; 2 — измеренные теплосодержания вод тех же скважин; 3, 4 — состав вод источников: 3 — кипящих, 4 — горячих и холодных; I — линия потери пара; II, III — линия смешения. Буквенные обозначения даны в тексте

(см. рис. 39) соответствует максимальному теплосодержанию пара. Через нее и точку с максимальным измеренным (расчетным) теплосодержанием (точка 38 на рис. 39) проводим линию потери пара. Пересечение ее с линиями смешения (AB и AD) дает точки H и E: первая соответствует составу глубинного флюида, а вторая — тому же флюиду, только максимально депарированному. Очевидно, что состав всех вод может быть получен из состава точки H.

Например, состав воды скв. 34 может быть получен из состава точки H путем кондуктивного охлаждения (точка K) и дальнейшего смешения с холодной водой состава точки A.

Состав самой высокоэнтропийной скв. 38 может быть получен из состава точки H путем отделения пара на глубине кондуктивного охлаждения частично депарированного флюида (точка б на рис. 39) и смешения с холодной водой состава точки A. Другой пример — состав воды скв. 37 может быть установлен двумя путями: 1) флюид состава H депарировается (точка F), а затем смешивается с составом точки A; 2) флюид H смешивается с составом точки A (точка K<sub>1</sub>), а затем кондуктивно охлаждается (точка K<sub>2</sub>) и снова смешивается с составом точки A. Таким образом, можно выбрать любой путь эволюции раствора до конечного состава его на поверхности, все будет зависеть от конкретных гидрогеологических условий. Долю отделившегося пара Y можно определить из следующего соотношения

$$Y = (Cl_{см} - Cl_{хв}) / (Cl_{фл} - Cl_{хв}),$$

где Cl<sub>см</sub>, Cl<sub>хв</sub>, Cl<sub>фл</sub> — концентрации хлора в смешанной, холодной воде и предполагаемом флюиде соответственно, которые находят по диаграмме. Как видно из рис. 39, описанными способами мы не можем установить состав раствора скв. 17, он может быть получен лишь в предположении дополнительного прогрева

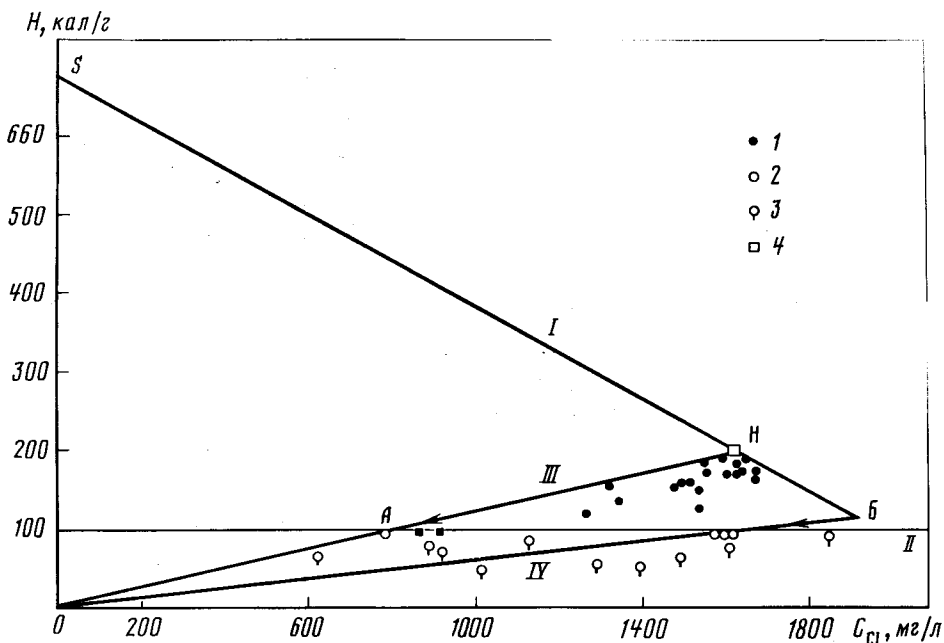


Рис. 40. Диаграмма смешения Паужетского и Узон-Гейзерного геотермальных районов Камчатки (по А.В. Ильину [1983])

1 — состав вод скважин Паужетки; 2 — кипящие источники Долины Гейзеров; 3 — источники кальдеры Узон; 4 — гейзеры Большой, Великан, Фонтан. I — линия потери пара; II — линия кипения; III, IV — линии смешения

раствора отделившимся на глубине паром. Такие случаи могут встретиться и на других месторождениях, поэтому их следует иметь в виду.

При аналогичных построениях диаграмм Паужетской, Узон-Гейзерной (рис. 40) и Паратунской (рис. 41) геотермальных систем мы не имели состава холодной воды, поэтому точка А (см. рис. 39) была помещена в начале координат, что, как показали расчеты по Большебанному месторождению, ведет к ошибке, не превышающей 3%, и может быть принято в первом приближении.

Интересно, что расчетные составы глубинных флюидов для Паужетской и Узон-Гейзерной систем должны быть весьма близки, что подтверждает правильность ранее сделанного предположения [Ильин, 1977] о близости интенсивности теплового питания их корней. Относительно динамики в них флюидов исходя из диаграммы можно сказать, что, видимо, условия отделения пара на глубине в кальдере Узон более благоприятны, чем на Паужетке и в Долине Гейзеров, так как состав источников Узона лежит ниже нижней линии смешения. Подтверждение этого вывода можно видеть в особенностях геологического строения кальдеры.

В табл. 22 сведены результаты расчетов и опытных замеров, из которых следует, что опытные замеры теплосодержаний близки к расчетным при допущении равновесия с халцедоном, а не с кварцем. Однако, как нам кажется, завышение температуры по кварцу происходит вследствие неучета доли отделившегося пара. Следовательно, используя наши диаграммы, можно ввести поправки в величины прогнозных температур. Полученные по диаграммам глубинные температуры будут максимально возможными, и для каждой группы источников можно оценить механизм формирования растворов по мере их миграции к области разгрузки. Из расчетов очевидно, что в среднем для Паужетки доля отделившегося на глубине пара на порядок меньше, чем для Большебанного месторождения, при этом и дебит скважин также меньше.

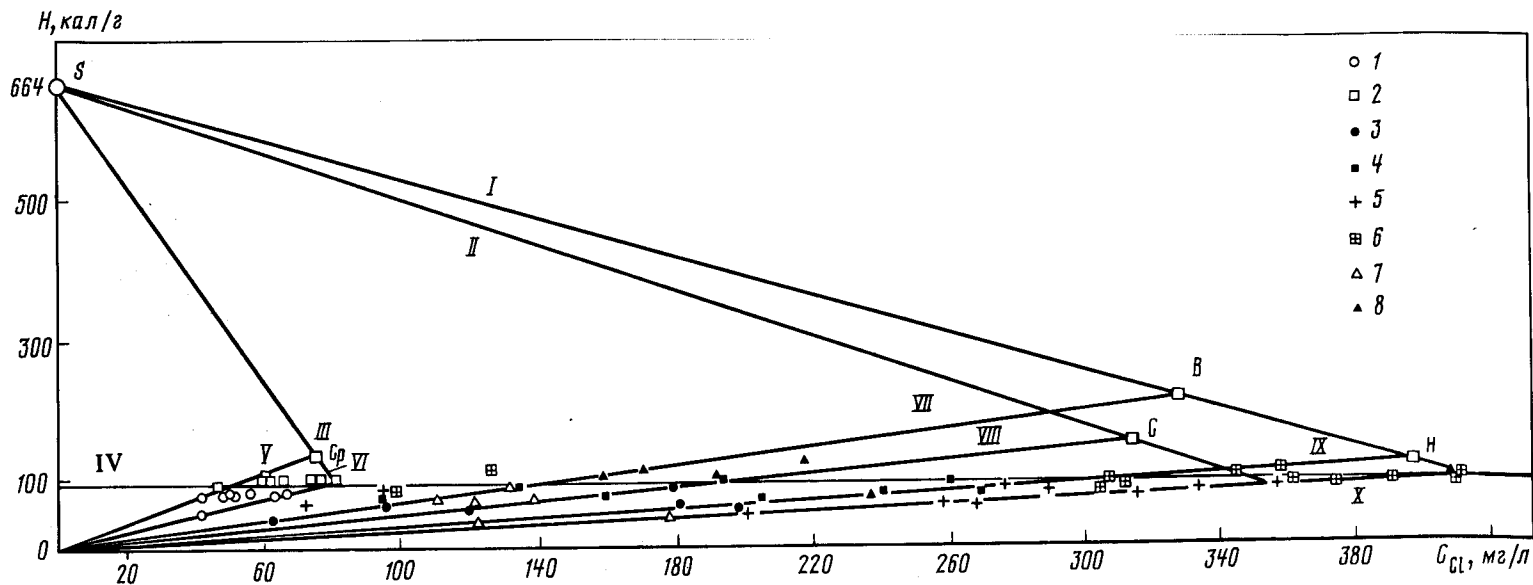


Рис. 41. Диаграмма смешения вод Паратунского геотермального района Камчатки (по В.А. Ильину [1983])

1, 2 — Северный участок: измеренные (1) и расчетные (2) составы вод скважин; 3, 4 — Средний участок: измеренные (3) и расчетные (4); 5, 6 — Нижний участок: измеренные (5) и расчетные (6); 7, 8 — Восточный участок: измеренные (7) и расчетные (8); I—III — линии потери пара: для участков:

I — Восточного и Нижнего, II — Северного, III — Среднего; IV — температура вскипания гидротерм на поверхности; V, VII—IX — верхние линии смешения вод для участков: V — Среднего, VII — Восточного, VIII — Северного, IX — Нижнего; VI, VIII—X — линии смешения для тех же участков соответственно. Прогнозный состав флюидов участков: Ср — Среднего, С — Северного, В — Восточного, Н — Нижнего

Т а б л и ц а 22

Некоторые характеристики динамики формирования состава растворов  
в скважинах с известным теплосодержанием

N скважины	$H_{расч}$ , кал/г		$H_{изм}$ , кал/г	Доля отделившегося пара, %	Доля флюида, %	Дебит, л/с	Минерализация, г/л	
	кварц							халцедон
	кондуктивный	адиабатический						
Большебанное месторождение								
1	183	171	161	146	0,1348	0,4211	13,2	1,32
2	175	163	152	146	0,1348	0,5584	—	1,17
4	174	163	150	—	—	0,3888	—	1,10
7	147	121	145	145	0,0518	0,5707	8,0	1,04
12	173	163	149	170	0,0926	0,4754	7,3	1,19
16	160	152	136	133	0,1057	0,5356	18,6	1,02
29	180	170	159	148	0,1014	0,4716	13,2	1,21
34	178	166	155	156	0,1014	0,4647	10,1	1,20
35	188	175	167	165	0,1100	0,4657	19,2	1,27
37	178	166	157	154	0,0926	0,4663	11,1	1,21
38	186	173	165	162	0,1226	0,4189	13,4	1,39
41	181	169	160	160	0,1256	0,4557	14,0	1,25
ТБ	156	148	131	—	—	0,6867	—	0,95
ТС	196	183	176	—	0,2105	0,5614	—	1,47
ТД	174	163	151	—	0,2105	0,3706	—	1,39
Паужетское месторождение								
2	180	171	156	177	0,0403	0,0444	0,03	3,25
4	174	163	150	160	0,0122	0,1940	0,25	2,72
5	170	161	145	123	0,0690	0,2740	0,06	2,67
6	168	159	143	141	0,0499	0,2140	—	2,83
7	199	186	179	180	0,0403	0,0284	0,02	3,38
8	188	175	166	159	0,0470	0,1290	0,04	3,10
10	194	180	173	164	0,0403	0,1140	0,33	3,13
11	—	—	—	157	0,0554	0,1040	0,15	—
12	210	193	192	175	0,0554	0,0233	0,06	3,47
13	190	176	168	177	0,0299	0,0680	—	3,19
14	219	201	204	190	0,0241	0,0163	—	3,45
15	190	176	168	166	0,0403	0,1060	0,23	3,12
16	—	—	—	182	0,0442	0,0118	8,4	3,45
17	198	184	179	181	0,0403	0,0326	—	3,39
18	199	185	180	196	0,0122	—	—	3,40
19	194	181	175	133	0,0975	0,1440	—	3,19
20	198	184	179	194	0,0299	0,0455	—	3,32
ТБ	—	—	—	—	0,1518	—	—	—
ТС	—	—	—	—	0,1518	0,1560	—	—
ТА	—	—	—	—	—	0,5150	—	—

Имея представления о динамике формирования растворов, в частности о количестве отделившегося пара и доле флюида, можно оценить состав последнего на глубине по составу на поверхности. Конечно, такая оценка будет более надежна в отношении катионов и менее надежна для анионов. Это объясняется тем, что концентрация анионов находится в зависимости от количества растворенных и диссоциированных газов, которые к тому же обладают разной растворимостью и степенью диссоциации. Более того, мы не можем знать, был ли флюид

Таблица 23

## Расчетный состав глубинного флюида

Гидротермальная система	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Паужетская	$\frac{1042}{53,0}$	$\frac{104}{2,66}$	$\frac{60}{3,00}$	$\frac{5}{0,43}$	$\frac{0,6}{0,03}$
Большебанная	$\frac{73}{29,26}$	$\frac{146}{3,73}$	$\frac{55}{2,76}$	$\frac{5}{0,42}$	$\frac{0,33}{0,02}$
Паратунская (Верхний, Северный Нижний участки)	$\frac{655}{28,47}$	$\frac{33}{0,84}$	$\frac{287}{14,34}$	$\frac{7,4}{0,62}$	$\frac{—}{—}$

Примечание. Числитель — концентрация иона, мг/л; знаменатель — мг · экв.

Таблица 24

## Результаты расчетов состава глубинного флюида Гейзерной системы

Проба	T, °C	pH	Концентрация ионного состава, мг/л		
			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Кихпиничевские источники					
Пульсирующий источник	98	4,0	—	—	441,0
Конденсат пароводной смеси	—	2,5	—	27,4	27,9
Расчетный состав глубинного раствора	200	2,05	—	—	441,28
Верхнегейзерные источники					
Непрерывно действующий источник	98	7,6	—	48,8	115,0
Конденсат газопаровых струй	—	5,0	—	—	153,6
Расчетный состав глубинного раствора	200	6,17	—	263,9	176,5
Гейзерные источники					
Пульсирующий источник	98	7,6	48,8	—	192,0
Конденсат газопаровых струй	—	5,5	—	141,5	41,2
Расчетный состав глубинного раствора	200	6,17	—	241,0	208,5

насыщен обнаруженными на поверхности спонтанными и растворенными газами, соотношение между которыми конечно же сильно изменилось. Мы не имеем никаких сведений об интенсивности источника газовых компонентов на глубине, да и о природе самого источника не существует единого мнения. Поэтому в данной работе мы рассчитали содержание гидрокарбоната и хлора, поведение которых не столь сложно, как сульфат-иона.

В табл. 23 приведен усредненный (по всем нанесенным на диаграммы точкам) состав глубинных флюидов. Обращаясь к рис. 39, 40, можно считать, что воды Паужетского, Узон-Гейзерного и Большебанного месторождений могли быть сформированы из флюидов состава, близкого к приведенному в табл.23. Гораздо сложнее с Паратунским низкотемпературным месторождением (рис. 41). Если придерживаться принятых граничных условий формирования состава глубинного флюида в пределах одного водоносного горизонта, то он будет близок к пара-

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	T °, C	Глубина питающего горизонта, км
	122	131	1620	300,77	205	2
	2,54	2,53	45,63			
	1300	161	200	453,93	239	5,5
	27,10	2,64	5,63			
	1632	77	329	123,07	210	7,5
	34,00	1,26	9,27			

Концентрация ионного состава, мг/л

	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>3</sub>
Кихпиничевские источники								
—	25,0	131,0	16,0	12,2	5,0	2,4	—	—
153,0	1,5	6,0 95,4	6,4	6,1	1,4	—	—	—
16,6	25,04	132,01	16,1	12,27	7,41	—	—	—
Верхнегейзерные источники								
5,0	0,7	30,7	32,0	4,8	—	—	—	180
Следы	12,5	36,6	6,4	5,8	4,0	0,3	—	80
18,1	9,2	45,31	34,56	7,12	1,72	—	—	212,0
Гейзерные источники								
755,0	—	580,0	32,0	—	—	—	—	280,64
352,8	99,0	0,6 168,8	14,0	1,2	2,0	—	—	1,6
895,8	41,0	647,80	37	0,48	0,8	—	—	280,64

метрам, отраженным в табл. 23. Тогда следует полагать, что воды Среднего участка являются результатом ассимиляции холодными водами продуктов дегазации первоначального флюида. Исходя из значений градиентов температур в гидротермальных потоках и региональных геотермических градиентов, Ю.П. Трухин и В.В. Петрова [1976] показали, что выравнивание температур в региональном поле и в восходящих потоках гидротерм ( $t=130^{\circ}\text{C}$ ) произойдет на глубине около 3 км. Следовательно, эту глубину можно считать уровнем смешения холодных вод с конденсатами газов ( $t=140^{\circ}\text{C}$ , см. рис. 41) для Среднепаратунского участка. Тогда уровень формирования первоначального флюида, из которого образуются воды Верхнего, Нижнего и Северного участков, составляет около 7,0—7,5 км. Аналогичные расчеты указанных авторов для Большебанного месторождения показали, что температура  $230^{\circ}\text{C}$  будет достигнута на глубине 5,3—5,4 км. Следовательно, уровень формирования глубинного флюида ( $t=239^{\circ}\text{C}$ , см. табл. 23) этого

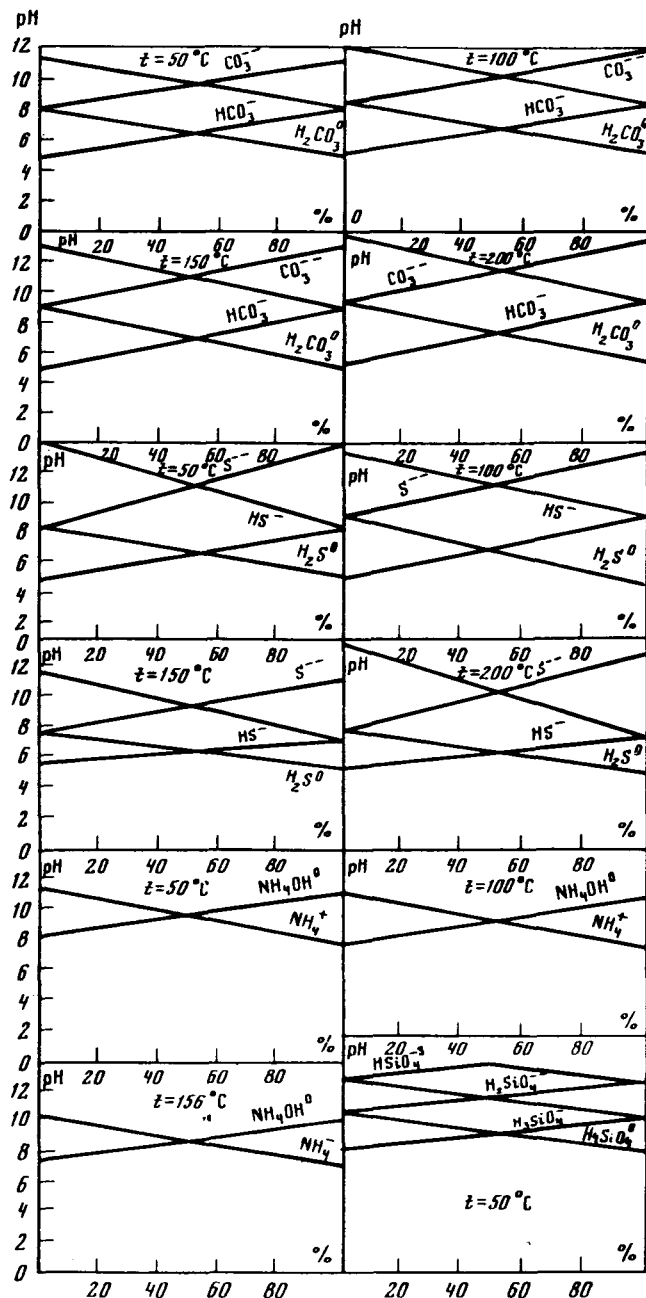


Рис. 42. Содержание различных ступеней диссоциантов в зависимости от температуры и кислотности—щелочности среды, % (по В.А. Ильину [1983])

месторождения в региональном плане находится на глубине около 5,5 км. Для Паужетского и Узон-Гейзерного районов таким уровнем, вероятно, будет глубина 2—3 км.

Из произведенных расчетов видно, что уровни формирования флюидов различных месторождений могут сильно отличаться. Однако совпадение результатов расчетов уровня формирования флюидов при принципиально различных под-



ходах вряд ли случайно. Вероятно, логично считать, что такой уровень обусловлен благоприятным сочетанием геотермических и геохимических факторов, установить же, какие из них являются причиной возникновения гидротермальной системы, чрезвычайно трудно. Тем не менее можно уверенно говорить, что геохимический облик глубинных растворов определяется не только их температурой, а мнение о едином составе глубинных высокотемпературных гидротерм как хлоридно-натриевом представляется малообоснованным. Видимо, правильное предполагать единый механизм возникновения гидротермальных систем с благоприятным сочетанием одних и тех же физико-химических, гидрологических и геотермических факторов. Импульсом для возникновения гидротермальной системы может послужить процесс внедрения эндогенного пара в водоносный горизонт, сопровождающийся большим экзотермическим эффектом [Ильин, 1977].

Генезис эндогенного пара может быть связан как с процессами регионального метаморфизма, магмообразованием на глубине [Кононов, Ильин, 1971], так и с подкоровыми процессами дегазации вещества мантии. Формирование же физико-химического облика растворов, выходящих на поверхность, целиком связано со спецификой вмещающих пород и реализацией условий подземного вскипания и смешения с водами близповерхностных горизонтов. При этом по мере миграции растворов к области разгрузки реализация условий вскипания и смешения может быть многоактной (Паратунская система), а интенсивность и масштабы различны для отдельных источников одного и того же месторождения. Такие расчеты суммированы на рис. 42 в виде диаграмм, где по оси ординат отложены процентные содержания различных форм, а по оси абсцисс — рН.

Используя эти диаграммы, а также полученные в результате полевых работ сведения по гидрохимии вод Гейзерного района и величинам газовых факторов, мы рассчитали возможный состав глубинного флюида (табл. 24). Интересным является то, что с глубиной может измениться гидрохимический облик вод. Так, сульфатно-гидрокарбонатные поверхностные воды Верхнегейзерного участка стали гидрокарбонатными на глубине. Другой важный вывод состоит в том, что состав глубинного флюида кальдеры Узон, установленный по этому методу, весьма близок к составу флюида Паужетской системы, полученному по методу диаграмм смешения. Вспомним, что при рассмотрении последнего предполагалось, что глубинный флюид этой системы, вероятно, близок по составу к флюиду Узон-Гейзерного района.

Следовательно, оба метода расчета состава глубинного флюида, очевидно, могут быть приняты и хорошо дополняют друг друга. Однако метод диаграмм смешения более прост в практике и дает больше информации о глубинном флюиде.

Сопоставляя результаты расчетов состава флюидов обоими методами, можно прийти к выводу, что состав высокохлоридных и высокотемпературных терм кальдеры Узон ближе к составу глубинного флюида, чем термы других участков Узон-Гейзерной системы. Вероятно, такие термы Узона менее смешаны и дегазированы, а следовательно, более представительны и перспективны на рудные компоненты и геотермальное тепло.

#### ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

В ходе исследований выявилось, что соотношение индуктивного и конвективного механизмов теплопередач в различных частях термальных площадей и на различной глубине определяется главным образом фазовыми переходами — вскипанием гидротерм по мере их подъема и последующей частичной конденсацией пара [Ильин, 1973]. Процесс фазовых переходов растворов чрезвычайно энергоемок и характеризуется скоростью, на несколько порядков большей, чем скорость химических реакций, поэтому является одним из важнейших механизмов трансформации глубинной энергии.

**Энергетический эффект фазовых переходов растворов.** Прежде чем перейти к количественной характеристике фазовых переходов растворов, кратко остановимся на энергетической сущности этого процесса и причинах, обуславливающих его возможность в областях разгрузки современных гидросистем. Сущность рассматриваемого процесса состоит не только в его энергоемкости, но и в значительном увеличении скорости теплообмена за счет повышенной по сравнению с водой миграционной способностью пара. Очевидно, такие свойства пара являются определяющими для теплового режима в зоне его конденсации. Количественная оценка фазовых переходов растворов открывает широкие возможности температурных экстраполяций в недрах гидротермальных систем, поскольку, как показал Дж. Сестини [Sestini, 1970], при данных температуре и давлении изоталпийно может испариться лишь определенная часть жидкости. Остальная же ее часть охлаждается и характеризуется меньшей энтальпией. Следовательно, зная количество образовавшегося пара, его энтальпию и давление насыщения, можно определять температуру и уровень испарения.

Верхняя граница зоны парообразования лежит на различных гипсометрических уровнях даже в пределах одной и той же гидротермальной системы. Так, на Паужетке и Горячем Пляже глубина ее варьирует в среднем от 120 до 200 м, а на Центральном термальном поле кальдеры Узон составляет первые десятки сантиметров—метры. По зонам тектонических разрывных нарушений кипящие воды часто выходят на поверхность. Важнейшая отличительная особенность рассматриваемого процесса в том, что в ходе его происходят трансформация и вынос глубинной энергии — затраты на кипение, частичное выделение при конденсации и выносе паром (струи и рассредоточенное выделение пара). При гидротермальном же преобразовании пород энергия необратимо затрачивается или выделяется в рамках этого процесса. Оценка энергетического эффекта фазовых переходов растворов в Гейзерной гидротермальной системе производилась при помощи конусов Аверьева и тепломеров по методике, описанной в работе В.А. Ильина [1977]. Сходимость результатов измерений обоими методами составляла 15—25%.

Оценка интенсивности и энергетического эффекта конденсации пара произведена впервые в кальдере Узон и Долине Гейзеров прямыми методами. Для Центрального термального поля кальдеры Узон средняя величина интенсивности конденсации пара на глубине 40—60 см составила  $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что приводит к формированию теплового потока плотностью около  $500 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ .

Большие колебания интенсивности конденсации пара во времени обнаружены в Долине Гейзеров. В результате многочисленных наблюдений с помощью тепломеров (более 2000 замеров в 26 пунктах) установлено, что средняя интенсивность конденсации пара на активных площадках Долины Гейзеров близка к  $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Это приводит к формированию теплового потока плотностью около  $1600 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ .

По данным Дж. Сестини [Sestini, 1970], район Лардерелло (Италия) характеризуется на порядок большей величиной интенсивности конденсации пара.

На периферии активных площадок Долины Гейзеров интенсивность конденсации пара снижается до  $0,0141—0,0247 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Таким образом, в процессе конденсации пара происходит формирование теплового потока, на 2—3 порядка большего, чем фоновый кондуктивный теплоток Восточной вулканической зоны Камчатки.

Интенсивность переходов растворов в пар прямым методом у скв. Р-9 определяется на Узоне. Ее величина на глубине 40—60 см оценена в  $0,058 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что соответствует затратам энергии, равным около  $300 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Только около 17% этой энергии возвращается при конденсации пара, остальная часть выносится на поверхность.

Попробуем косвенно оценить интенсивность вскипания растворов в Долине

Гейзеров. Структура расчета такова: затраты энергии на кипение равны теплу конденсации пара плюс вынос тепла струями и рассредоточенным паром. Вынос тепла струями рассчитан по данным В.И. Кононова [1965] и равен  $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Модуль рассредоточенного парения в районе Главных Гейзеров определен нами величиной  $0,15 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и, на наш взгляд, должен быть уменьшен до  $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  при учете непарящих земель. Модуль конденсации пара, как показано, равен  $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Следовательно, интенсивность вскипания равна  $0,133 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что соответствует поглощению тепла в количестве не менее  $8000 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Только 10% этой величины возвращается при конденсации пара.

Аналогичные исследования в районе вулкана Менделеева (о-в Кунашир) показали [Ильин, 1977], что на Горячем Пляже за счет тепла конденсации формируется поток с  $860 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . По сравнению с Узон-Гейзерной системой максимальные и минимальные величины потоков здесь на порядок меньше. По-видимому, это следует объяснить отсутствием мощного слоя глин, что приводит к свободному выносу тепла паром.

На Северо-Восточном сольфатарном поле (о-в Кунашир) из-за интенсивной трещиноватости основной вынос осуществляется паровыми струями, тем не менее формирование потока за счет конденсации пара в некоторых точках достигает  $2700 \text{ мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Определить интенсивность вскипания гидротерм непосредственными методами нам не удалось, поскольку уровень фазовых переходов лежит на значительной глубине.

Таким образом, проведенные исследования характеризуют фазовые переходы растворов как один из мощных механизмов формирования кондуктивного теплопотока в пределах зон конденсации пара.

**Энергетический эффект преобразования пород в очагах разгрузки современных гидротермальных систем.** Предварительная оценка энергетического эффекта гидротермального преобразования пород показала, что возможны реакции как с выделением, так и с поглощением тепла [Ильин, 1973]. Очевидно, что окончательное заключение о суммарном значении величины энергетического эффекта возможно лишь при рассмотрении зональности пород в конкретных гидротермальных системах с учетом условий ее образования. С этой целью были проведены специальные полевые, лабораторные и теоретические исследования эффекта минералообразования в зоне разгрузки парогидротерм кальдеры Узон (Камчатка).

В пределах разбуренного интервала глубин сверху вниз выделено семь подзон [Ильин, 1977], названных по ведущим минералам, существование которых в зоне учитывалось при расчете суммарного энергетического эффекта: 1) опаловая; 2) рудная; 3) каолининовая; 4) гиббсит-каолининовая; 5) галлуазит-каолининовая; 6) монтмориллонит-каолининовая; 7) цеолит-каолинит-монтмориллонитовая. Указанные минеральные ассоциации в основном характеризуют зону аргиллизации, которая на большинстве месторождений современных гидротерм занимает самое верхнее положение. Основные минералы в названных ассоциациях — каолинит, монтмориллонит, поэтому мы выделяем две укрупненные зоны: преимущественной каолинизации и преимущественной монтмориллонитизации. Первая развивается выше уровня вскипания гидротерм, вторая — ниже. Выделение их, как будет показано, обосновано и термодинамически, поскольку они характеризуются противоположными по знаку тепловыми эффектами реакций.

Скорость реакций, согласно нашим экспериментальным исследованиям, оценена величинами  $10^{-8} - 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ . В расчетах с учетом конкретных концентраций ионов принят коэффициент скорости реакции  $10^{-9}$ . Зная его, объемный вес пород, интенсивность их изменения и мощность соответствующей зоны, можно найти итоговое значение теплового эффекта гидротермального преобразования в  $\text{мккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , которое удобно сопоставлять с величиной кондуктивного теплопотока.

В конечном счете определялся суммарный результат по каждой скважине (алгебраическое сложение эффектов зон, вскрытых скважиной), который сравнивался с величиной измеренных независимо кондуктивных теплопотерь через поверхность Земли в данном пункте. Подробное описание было опубликовано ранее [Ильин, 1977, 1983].

В приведенном анализе мы не учитывали тепловые эффекты девитрификации стекол и выпадения минералов из раствора. Согласно данным, суммированным А.Дж. Эллисом [1965], тепловые эффекты раскристаллизации кремнивого стекла в кварц и альбитового стекла в альбит составляют 83 и 46 кал/г соответственно. Нормальная теплота девитрификации при последующем изменении стекловатых ингимбритов и пемз составляет 75 кал/г. Последняя оценка близка к полученным нами величинам теплового эффекта реакции. Следовательно, недоучет возможной реализации этого процесса в рассматриваемом интервале глубин не может привести к ошибке, большей, чем двукратная. Результаты ряда работ [Власов, 1965, 1971; Власов, Василевский, 1959; Василевский, Ротман, 1965] позволяют составить картину изменения пород Срединного хребта Камчатки (область недавней гидротермальной деятельности). В верхнем ярусе ( $N_2-Q$ ) широко развита формация серных кварцито-пропилитов (рис. 43). Зональность этой формации вполне сопоставима с зональностью, описанной С.И. Набоко [1963] для вулкана Эбеко (Серное кольцо), с зональностью алунитовых месторождений района Угусу в Японии (Ш. Ивао, 1965 г.), низкотемпературных месторождений золота и серебра.

Зональность измененных пород юга Срединного хребта Камчатки во многих чертах сходна с зональностью пород в областях разгрузки современных гидротерм. С глубиной кварциты сменяются алунитами, каолинитами, серицитолитами и пропилитами. Такой порядок смены подзон (до серицитово́й) отмечен для Центральной термоаномалии кальдеры Узон и Северо-Восточного сольфатарного поля вулкана Менделеева.

Сходную зональность описали Р.Д. Харвей и К.И. Виталиано [Hurvey, Vitaliano, 1964] для округа Гольдфильд (Невада), где в направлении от рудных тел наблюдается смена зон с алунином, кварцем, каолинитом, монтмориллонитом, минералами пропилитовой ассоциации. На золото-серебряном месторождении Касуга (Япония) вторичные кварциты с глубиной сменяются алунитами и пропилитами. Ряд примеров по месторождениям во вторичных кварцитах подробно рассмотрен в работах Н.И. Наковника [1964, 1965] и других авторов. Очевидно, можно сделать вывод, что наблюдаемое сходство колонок измененных пород не случайно и указывает на единый механизм их образования.

Гидротермально-измененные породы второго структурного яруса ( $Pg_3-N_1^2$ ) представлены пропилитами, самой глубокой зоной, вскрытой на современных месторождениях гидротерм (см. рис. 43). Большое сходство с метасоматической колонкой Срединного хребта Камчатки во втором ярусе обнаруживают среднетемпературные гидротермальные рудные месторождения более древнего возраста.

В третьем структурном ярусе ( $Cr_1-Pg_1$ ) Срединного хребта Камчатки развиты ортоклазовые метасоматиты. Фрагменты этой ассоциации как указание на высокую температуру недр развиты во всех современных гидротермальных системах. Кварц-адуляровая ассоциация обнаружена в кальдере Узон, хотя глубина изучения здесь невелика. Очевидно, она может быть обнаружена и в Долине Гейзеров (Камчатка).

Сопоставление колонок измененных пород современных, молодых и древних гидротермальных систем выявляет их значительное сходство. Следовательно, закономерности, установленные на молодых и древних месторождениях, применимы и к современным. Эти закономерности проявляются в следующем [Власов, Василевский, 1959]: 1) в перемещении компонентов из центральных и глубинных зон в боковые и обогащении периферических зон рудными компо-

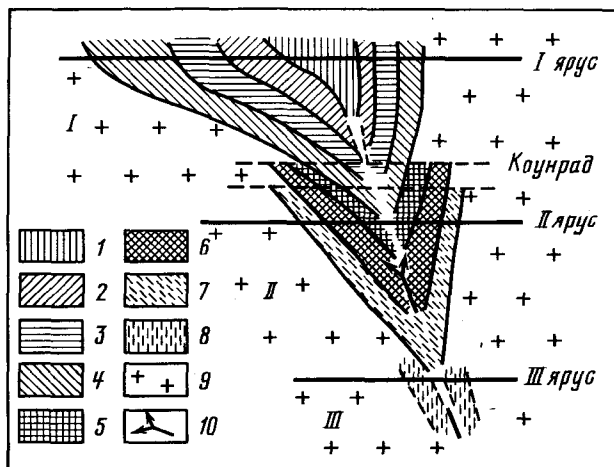


Рис. 43. Обобщенная схема зональности гидротермально измененных пород Срединного хребта Камчатки (по Г.М. Власову, М.М. Василевскому [1959])

1 — серые кварциты и алуниты; 2 — то же с Hg, Sb, As; 3 — каолиновые кварциты с Hg, Sb, As; 4 — серицитовые кварциты с Au; 5 — серицитолиты и гидрослюдистые породы с Au, Ag; 6 — хлорито-серицитовые пропилиты с полиметаллами; 7 — эпидот-актинолитовые пропилиты с Mo, Cu; 8 — ортоклазовые метасоматиты с Cu; 9 — неизменные породы; 10 — направление движения растворов. I — кварциты, II — пропилиты, III — ортоклазовые метасоматиты

нентами; 2) в выклинивании на глубину верхних зон и увеличении мощности зоны пропилитизации; 3) в качественном и количественном изменении рудных веществ с глубиной (см. рис. 43).

Указанные закономерности частично уже подтверждены исследованиями на современных месторождениях, но изучение их связано с большими трудностями, обусловленными недостаточной эродированностью. Тем не менее видно, что измененные породы области разгрузки современных гидротермальных систем в сопоставлении с измененными породами молодых и древних месторождений представляют собой результат развития процессов в близповерхностных (до гипабиссальных) условиях. По В.А. Жарикову [1959], формация вторичных кварцитов отвечает субвулканическим условиям, а пропилитов — гипабиссальным.

Горизонтальная зональность, характерная для молодых и древних месторождений, в областях разгрузки современных гидротерм проявлена очень слабо. Вероятно, это связано со слабой эродированностью районов и незаконченностью гидротермального процесса. Требуется объяснения и порядок смены зон, при котором на периферии выходит пропилитовая зона — самая глубинная и, очевидно, самая высокотемпературная. Такая зональность, возможно, обуславливается последовательным наложением на высокотемпературную зону все более низкотемпературных. Этот механизм может быть связан с постепенным затуханием гидротермального процесса. Г.М. Власов [1971] объясняет образование такой зональности уменьшением глубины магматического очага и как следствие этого появлением над пропилитами вторичных кварцитов.

Указанные закономерности смены метасоматических зон с глубиной и к периферии должны наблюдаться и в современных гидротермальных системах. Площадное развитие зон, возможно, связано также с влиянием инфильтрационных вод атмосферного происхождения.

На основании описанных фактов можно составить сводную колонку измененных пород, в которой верхнее положение занимают приповерхностные зоны окварцевания, алунитизации и аргиллизации, а нижнее — зона пропилитизации, характеризующая субвулканические и, возможно, гипабиссальные условия,

где расположены корни современных гидротермальных систем. Такая колонка может быть использована для расчета теплового баланса гидротермальных систем. Указаны пути трансформации энергии, учет которых составляет структуру энергетического баланса гидротермальной системы. Расчет заключается в последовательном суммировании энергетических эффектов отдельных процессов, характеризующих ту или иную зону. В результате получается величина теплового потока, подводимого к корням гидротермальной системы.

В настоящее время невозможно точно составить энергетический баланс системы, поскольку многие пути трансформации глубинной энергии изучены недостаточно.

Так, известны границы гидротермальных систем и распространение минералогических зон на глубину и по площади, но недостаточны сведения о распределении по глубине кондуктивного и конвективного тепловых потоков. На рис. 30 показаны фактические сведения о распределении кондуктивного и "хемогенного" потоков от центра к периферии Центральной термоаномалии кальдеры Узон. По аналогии с этими данными построены предполагаемые кривые распределения кондуктивного и конвективного потоков в пределах гидротермальных систем (рис. 44). Граница системы, вероятно, должна проводиться по фоновому и кондуктивному потоку в том месте, где конвективный поток равен нулю.

Расчет глубинных температур показал, что в недрах современных гидротермальных систем на уровне их теплового питания господствуют температуры порядка 200°C и более, поэтому нами произведены оценки энергетических эффектов реакций для повышенных температур и давлений. Расчет производился по методу, рекомендованному в работе Г.Б. Наумова и др. [1971]. Для энтальпии  $\Delta H_T$  зависимость от температуры определяется уравнением

$$\Delta H_T = \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} + x,$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  — коэффициенты в уравнении теплоемкости ( $\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$ ) берутся из справочника:  $\Delta = H_{298,15} - \Delta a(298,15) - 1/2\Delta b(298,15)^2 + \Delta c(298,15)^{-1}$ ;  $T$  — абсолютная температура.

Зависимость величины энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры выразится уравнением

$$\Delta G_T = x + (\Delta a - y)T - \Delta a \ln T - 1/2\Delta bT^{-2} - 1/2\Delta cT^{-1},$$

где  $y = \Delta S_{298,15} - \Delta a \ln 298,15 - \Delta b(298,15) + 1/2\Delta c(298,15)^2$ ;  $\Delta S_{298,15}$  — изменение энтропии при стандартных условиях.

Изменение энергии Гиббса от давления при данной температуре  $\Delta G_T^P = \Delta G_T + \int_1^P \Delta V dP$ , где  $\Delta V$  изменение объема в ходе реакции. Изменение давления

во всех случаях взято равным 200 атм, что примерно соответствует давлению насыщенного пара в близкритической области (предполагалось, что в гидротермальной области флюид ближе по своим свойствам к жидкости, чем к газу).

Для каолинитовой и монтмориллонитовой подзон изменение теплового эффекта незначительно. Для других подзон в приведенные ранее данные внесены коррективы и дальнейшие расчеты проведены вновь. Глубина корней гидротермальных систем принята согласно приведенным выше оценкам и оставлена прежней лишь для Вайракея (Новая Зеландия) и вулкана Менделеева (из-за отсутствия необходимых данных). Вероятно, это не внесет существенной ошибки в конечные расчеты, поскольку принятая глубина укладывается в определенный нами интервал (2—8 км).

При оценке теплового эффекта гидротермального изменения пород за основу принята модель, приведенная в табл. 26, причем до пропилитовой зоны расчет производился с учетом реальной зональности. Применялась следующая формула:

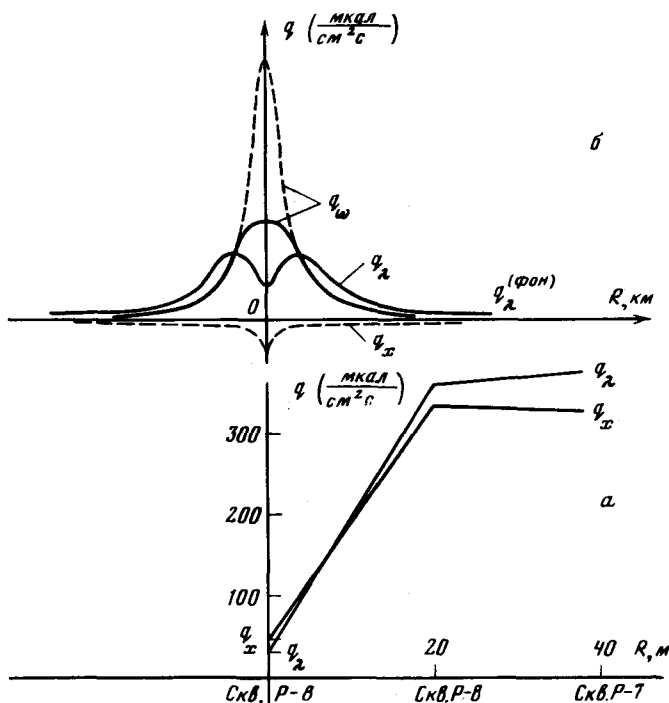


Рис. 44. Распространение составляющих теплового потока в современных гидротермальных системах *a* — фактически полученные для участка Узонской термоаномалии; *б* — гипотетические для гидротермальной системы в целом;  $q$  — кондуктивный поток;  $q_w$  — конвективный поток;  $q_x$  — теплохимических взаимодействий;  $t$  96°С (скв. P-8);  $t$  45°С (скв. P-6);  $t$  20°С (скв. P-7)

$q_x = \Delta H d h n / \tau$ , где  $q_x$  — "хемогенная" энергия;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции;  $d$  — объемный вес;  $h$  — мощность зоны (подзоны);  $n$  — интенсивность развития гидротермальных минералов;  $\tau$  — время развития гидротермального процесса. Расчеты произведены для Вайракейской и Паужетской гидротермальных систем, вулкана Менделеева (СССР) и др. Для Узон-Гейзерной гидротермальной системы нет достаточных данных для подобных расчетов, предполагалось, что тепловой эффект минералообразования в ней аналогичен Паужетской и Вайракейской системам. Основанием для такого предположения послужил одинаковый их возраст, а также тот факт, что независимые расчеты для Паужетской и Вайракейской гидротермальных систем показали близкие величины интенсивности поглощения глубинного тепла за счет процессов минералообразования — 44,76 и 48,76 мкал/(см<sup>2</sup>·с) соответственно. С учетом этого для Узон-Гейзерной гидротермальной системы средняя величина равна 46,76 мкал/(см<sup>2</sup>·с).

Анализируя данные табл. 25, приходим к выводу, что в системе вулкана Менделеева, имеющей возраст в 2,5 раза меньший, чем в трех остальных, интенсивность поглощения тепла за счет гидротермального изменения пород в 2—3 раза больше. Такая корреляция еще раз подтверждает правомочность нашего предположения, что одновозрастные системы должны характеризоваться примерно одинаковой интенсивностью поглощения тепла.

Структура трансформации энергии в ходе гидротермальной деятельности (табл. 25) позволяет сделать некоторые общие выводы: 1) интенсивность кондуктивного выноса тепла в современных гидротермальных системах варьирует в изученных нами системах от 3 до 30%, в среднем составляя 15% от мощности подводимого к корням системы потока тепла; 2) конвективный вынос (паро-

Таблица 25

Соотношение некоторых энергетических характеристик современных гидротермальных систем

Система	Площадь, км <sup>2</sup>	Возраст, $\mu \cdot 10^3$ лет	Тепловой эффект, $\mu \cdot 10^3$ ккал/с	
			кондуктивного потока	разгрузки парогидротерм
СССР				
Паужетская	15	10	5,9	25,0
Узон-Гейзерная	120	10	31,5	134,0
Вулкан Менделеева	6	4	1,8	15,5
Большебанная	45,8	150	28,8	17,5
Паратунская	86	250	17	56,5
Новая Зеландия				
Вайракейская	20	10	2,8	69,7

гидротермы 20—60, в среднем 40%; скрытая разгрузка 2,6—14, в среднем 10%; рассредоточенное парение 2—24, в среднем 15%) в суммарном выражении достигает 65%; 3) поглощение тепла в недрах системы при физико-химическом изменении пород составляет 9—36, в среднем ~20%. Сейчас нами рассчитано лишь шесть систем, но уже очевидно, что соотношения между статьями трансформации энергии в недрах системы и в области ее разгрузки изменяются в пределах ошибки, допустимой для такого рода расчетов (5—10%). Ценность подобных исследований состоит в том, что они позволяют по мощности поверхностной разгрузки оценить энергетические перспективы месторождения термальных вод уже на стадии предварительной разведки без значительных затрат людских и материальных ресурсов. Кроме того, как будет показано, появляется реальная возможность сопоставления энергетического потенциала современных гидротермальных систем с другими геологическими процессами.

В этом направлении мы предприняли попытку установить математическую зависимость между интенсивностью теплового питания  $W$  современных гидротермальных систем и их возрастом  $\tau$ :

$$W = 600 - 0,025 / 10^{(\tau - 4000)/\tau} \quad \tau,$$

где  $W$  в мккал/(см<sup>2</sup>·с),  $\tau$  — в годах. Формула справедлива в интервале 0—200 тыс. лет.

Расчеты по ней дают следующие интенсивности теплового питания гидротермальных систем (мккал/(см<sup>2</sup>·с): вулкана Менделеева — 500, Вайракейской — 537,5, Большебанной — 184,3, что довольно близко к приведенным в табл. 26 расчетным данным и с учетом большой неопределенности в установлении объема системы на данном этапе исследований вполне приемлемо. Эта формула позволяет уточнить и вероятные значения величин скрытой разгрузки гидротерм (наиболее подверженных ошибке) для Узон-Гейзерной системы (~18 тыс. ккал/с). Интересно и близкое совпадение начальной величины теплового питания современных гидротермальных систем — 600 мккал/(см<sup>2</sup>·с) с аналогичной величиной для большинства существующих вулканов — 800 мккал/(см<sup>2</sup>·с). Последнее наводит на мысль о близкой генетической связи процессов, но остаются вопросы: является ли вулканизм результатом дальнейшего накопления энергии и развивается ли он вслед за гидротермальной деятельностью, или гидротермальная активность является следствием падения тепловой активности недр? По-видимому, энергетические оценки и сопоставления позволяют в будущем ответить на эти вопросы в отдельных случаях однозначно, хотя теоретически возможны системы,



Тепловой эффект, $\mu 10^3$ ккал/с			Мощность, км	Интенсивность теплового питания корней систем, $\mu 10^{-6}$ ккал/см <sup>2</sup>
скрытой разгрузки	рассредоточенного парения	изменения пород		
СССР				
8,0	13,8	5,21	2,0	384,00
33,5	108,0	51,0	5,0	298,00
3,1	0,6	8,14	3,0	485,60
6,0	4,58	29,22	5,5	187,77
14,1	8,60	45,90	7,5	147,00
Новая Зеландия				
3,0	27,0	13,89	5,0	581,95

формирующиеся по тому или другому механизму. На наш взгляд, первый механизм распространен более широко, второй же чаще связан с глубинным магматизмом, в частности в районе акваторий.

Предлагаемая схема структуры энергетического взаимодействия геологических процессов охватывает лишь малую их часть, но, на наш взгляд, отражает сущность проблемы — взаимоотношение между экзогенными и эндогенными источниками энергии. Гидротермальный процесс развивается под воздействием обоих типов энергии (рис. 45). Под экзогенной энергией имеется в виду энергия, которую несут в себе воды, проникающие по нисходящей ветви в недра гидротермальной системы, и их первоначальная минеральная нагрузка в этой ветви. Эндогенным является тепло, нагревающее воды глубинной циркуляции, а также тепло минеральной нагрузки в восходящей ветви. При этом нельзя отрицать, что часть вод и растворенных в них компонентов являются ювенильными или мобилизованными под действием внутреннего тепла и высоких давлений, существующих на уровне корней гидротермальных систем и(или) в подкоровых глубинах. И хотя трудно указать на какой-либо один источник энергии, ответственный за генезис гидротермальных систем, приуроченность их к областям современного вулканизма и(или) тектонической активизации свидетельствует в пользу эндогенного происхождения (хотя бы в отношении тепла).

Однако этот вывод нельзя без оговорок переносить на все гидротермальные системы, а решение этого вопроса ставит другие. Каково происхождение тепла? Является ли источником тепла магматический очаг или подкоровые процессы? Какие процессы приводят к образованию магм? Ответ на эти и другие вопросы требует количественного подхода к предложенной нами качественной схеме энергетического баланса некоторых геологических процессов. При этом количественные соотношения с течением времени будут меняться, а качественная структура вряд ли может измениться в своей основе, если первоначально проблема была поставлена правильно, т.е. достаточно широко охватывала уже известные процессы и источники энергии. Конечно, нет гарантии, что на определенном этапе не будет открыт новый источник энергии и новые процессы, как это было в свое время с радиоактивностью. Но и в этом случае источник должен быть отнесен либо к эндогенным, либо к экзогенным, новые процессы лишь расширят структуру и, возможно, изменят количественные соотношения внутри нее.

В составленной нами схеме гидротермального процесса (см. рис. 45) охвачены все существующие механизмы формирования системы, однако для конкретной системы роль этих механизмов будет различна и, возможно, ряд косвенных

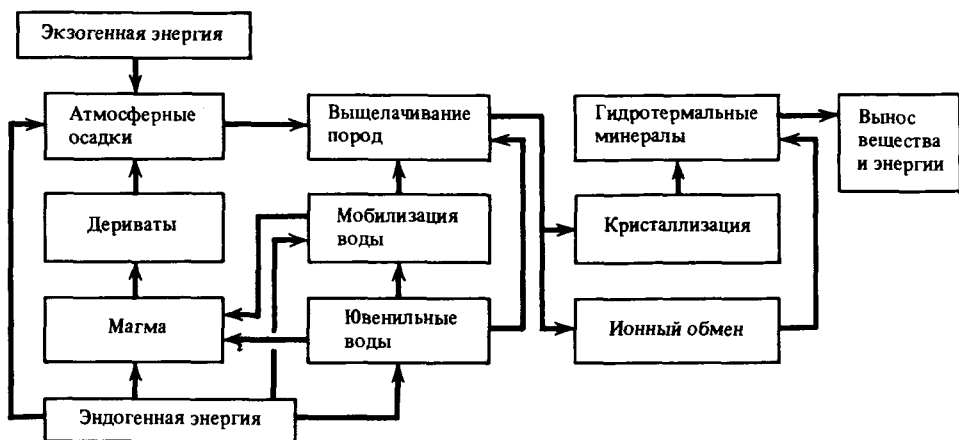


Рис. 45. Энергетическая схема гидротермального процесса

признаков позволит отбросить некоторые из них. Невозможность составления единой схемы еще не означает, что не нужна сама схема. Предложенная нами методика исследования энергетического баланса современных гидротермальных систем позволяет оценить такие процессы, которые нельзя измерить непосредственно, например энергозатраты на магмообразование и мобилизацию вод.

Всегда имеется возможность изучить состав атмосферных осадков, их количество, вынос тепла и вещества разгружающимися водами и гидротермальные изменения вмещающих пород. Тогда по методу гидрохимических геотермометров и диаграмм смещения можно оценить глубину и температуру водоносного горизонта, а также составить представление о динамике формирования самой системы и доле глубинного флюида. В этом случае не важно, какого генезиса флюид (магматического, ювенильного или метаморфического). Если же есть определенные указания на тот или иной механизм его формирования, то можно составить конкретную схему формирования данной гидротермальной системы и оценить роль каждого механизма. Например, перенесем данные для Вайракея из табл. 26 на рис. 45 (при этом нас не интересует генезис, т.е. левую часть рисунка не затрагиваем). Тогда устанавливаем, что к корням системы подводится энергия  $116,4 \cdot 10^3$  ккал/с. При гидротермальном изменении пород поглощается энергия  $14,69 \cdot 10^3$  ккал/с, а в поверхностной зоне при минералообразовании выделяется  $0,79 \cdot 10^3$  ккал/с. Таким образом, в результате гидротермального процесса в системе поглощается энергия  $13,9 \cdot 10^3$  ккал/с, остальная часть подведенного тепла ( $102,5 \cdot 10^3$  ккал/с) выносятся на поверхность кондуктивным путем.

Если сведения о системе достаточно полные, то можно развить и генетическую часть схемы. Например, по изотопам гелия установлено присутствие ювенильной составляющей в количестве 25%. Из этого следует, что интенсивность поступления его при теплосодержании 680 ккал/кг должна быть около 2 кг/(км<sup>2</sup>·с). Задача усложняется, если предположить, что другая часть тепла привносится дериватами магматического очага или мобилизованными водами. Таким же образом оценивается интенсивность их поступления. Следовательно, предложенная схема (см. рис. 45) может рассматриваться как модель энергетической структуры гидротермальной системы, в которой каждая статья баланса может быть рассчитана по данным, получаемым при изучении поверхностных проявлений. Эти данные должны отражать: 1) количество и гидрохимический облик атмосферных осадков и разгружающихся растворов; 2) химический состав и физические свойства (объемный вес, пористость и т.п.) неизменных и измененных вмещающих пород; 3) газовый фактор; 4) гелиевое изотопное отношение; 5) тепло-

содержания разгружающихся вод. Получение всех этих данных (кроме 4), не представляет особого труда и не связано с дорогостоящим бурением.

Далее, на основе применения описанных методов рассчитывается глубина формирования и температура корней системы, что при известной площади позволяет рассчитать объем изменяющихся пород и масштабы перемещающегося вещества. По формуле [Ильин, 1983] оценивается мощность теплового питания (если возраст не более 200 тыс. лет) и определяются статьи расхода энергии: кондуктивный вынос — 15%, поглощение в недрах системы — 20%, остальное выносится конвективным путем. Для суждения о генезисе системы нужен анализ геолого-тектонической обстановки, геофизических и изотопных данных. Расчет ведется от простого, доступного, к сложному, как это показано на примере Вайракея.

В связи с составленным энергетическим балансом современных гидротермальных систем было бы интересно оценить энергетический потенциал их в глобальном масштабе. Однако неизвестна достоверная мощность разгрузки гидротерм на дне акваторий, и поэтому используем для расчета приведенную выше весьма приблизительную оценку. По Б.Г. Поляку (1966 г.), конвективный вынос тепла при разгрузке гидротерм на континентах составляет  $7,16 \cdot 10^{17}$  кал/год. По нашим данным, разгрузка гидротерм на дне акваторий равна  $42 \cdot 10^{17}$  кал/год. В таком случае к корням современных гидротермальных систем Мира подводится около  $8,0 \cdot 10^{18}$  кал/год тепла, из которого  $1,6 \cdot 10^{18}$  кал/год поглощается при изменении пород гидротермами. Процессы гидротермальной деятельности по мощности сопоставимы с региональным метаморфизмом. Такая сопоставимость энергетического потенциала гидротермальной деятельности с более грандиозным по масштабам геологическим явлением достигается, вероятно, за счет более высокой скорости химических реакций гидротермального преобразования пород.

Глубинный динамотермальный метаморфизм захватывает огромные объемы пород под континентами и "сдвоенных поясов" областей современной активности, которые, на наш взгляд, являются переходной ступенью к дальнейшей континентализации. В этом смысле локальный гидротермальный процесс исторически сменяется региональным (сдвоенные пояса) и глобальным метаморфизмом, а активные структуры с корой океанического и переходного типов — пассивными (в будущем) структурами с корой континентального типа, эволюционирующими к платформе. В этом же направлении отмечается тенденция к замедлению скорости геохимических реакций, уменьшению роли эндогенной энергии в преобразовании структуры при увеличении вклада осадочного процесса.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЕЩЕСТВА ЛИТОСФЕРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ ЗЕМНОЙ КОРЫ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

Характер расчетов, направленных на выявление химической эволюции геосфер Земли, во многом определяется точкой зрения на начальные этапы ее формирования, в частности ответом на вопрос — формировалась ли она из гомогенного материала или из гетерогенного? Авторы выбрали последний вариант, согласно которому в центральных частях планеты накапливаются наиболее тугоплавкие компоненты. Однако известно, что такие компоненты не всегда являются самыми тяжелыми. Следовательно, уже на самых ранних этапах эволюции тела Земли в гравитационном поле могли появиться предпосылки для возникновения неустойчивости, разрядка которой должна была привести к плотностной и соответственно химической дифференциации.

Именно гетерогенный вариант создает условия для реализации механизма химико-плотностной дифференциации, который является ведущим в истории преобразования современного облика внутренних оболочек, известных нам по геофизическим данным. Согласно этому варианту, последними конденсировались углистые хондриты, которые и слагали внешние части Земли. Это подтверждается поразительным сходством изотопного состава ряда элементов коры и углистых хондритов.

Для эффективной работы механизма химико-плотностной дифференциации одной гравитационной неустойчивости, однако, недостаточно. Этому способствовало также тепло аккреции, приливного трения в системе Земля—Луна и распада радиоактивных элементов, понизившее вязкость вещества до предела, необходимого для возникновения конвекции, которая постепенно охватила отдельные области от границы ядра до верхней мантии. На возможность проявления этого механизма могут указывать факты оболочечного строения Земли и увеличения плотности вещества с глубиной.

Применительно к поставленной задаче необходимо выяснить последовательность проявления других важных в геологическом и геохимическом отношении механизмов дифференциации, а именно тектонического, магматического и осадочного. Они столь тесно переплетаются между собой, что причинно-следственная связь скрыта от нас результатом комплексного воздействия на геологический объект. Данное обстоятельство иногда порождает неверные представления. Для термодинамики важны начальные и конечные состояния, а для геологии и геохимии необходимо знать последовательность событий, которая является основой любой логической теории.

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Гравитационное воздействие реализуется в притяжении, следовательно, первыми проявятся тектонические напряжения сжатия, направленные к центру планеты. Это приведет к метаморфизму глубоких ее частей, к перекристаллизации и уплотнению при относительно низких температурах и отсутствии воды. Нагревание вещества, в свою очередь, приведет к его дегазации, выделению легколетучей фракции и миграции ее к поверхности. Данный этап эволюции планеты уже определяет зачатки пневматолитовой стадии гидротермального процесса. Вместе с тем конвекционный перенос тепла усиливает темпы разогрева недр Земли, продвигает границы метаморфизма к поверхности, изменяет характер самого метаморфизма, результаты которого становятся близкими к тем, что обнаруживаются у древних пород.

В описываемый период времени —  $(5,0-4,5) \cdot 10^9$  лет — температура поверхности земного шара была отрицательной и составляла  $-43 \div -73$  °С. Следовательно, летучие не могли покинуть недра и формировали подземную атмосферу. Исходя из состава углистых хондритов можно думать, что в ней в первую очередь присутствовали  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и  $H_2O$ , а в результате реакции  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$  концентрация последних двух должна была увеличиваться быстрее. Поскольку вблизи поверхности неизбежна конденсация, происходило формирование подземной гидросферы — экрана, снижающего потери тепла в космос и способствующего увеличению темпов нагрева самой Земли.

На поверхности в это время идет интенсивное физическое выветривание пород при большой амплитуде суточных колебаний температур под воздействием солнечного излучения. Отсутствие атмосферы, гидросферы и биосферы тормозит интенсивное геохимическое перераспределение вещества. Можно предполагать, что наиболее благоприятные условия для возникновения первых живых организмов создались именно в подземных условиях, в породах, насыщенных газами и водой, куда не проникали губительные ультрафиолетовые лучи, где существовали стабильные и оптимальные ( $\sim 40^\circ C$ ) температуры. Вместе с атмосферой и гидросферой по мере разогрева Земли граница биосферы продвигалась к поверхности и, наконец, вышла за ее пределы. Очевидно, в этот момент возникновения праатмосферы, прагидросферы и, по-видимому, прабиосферы на поверхности возникает система атмосфера—гидросфера—биосфера—горные породы, являющаяся буферной в отношении многих геохимических равновесий (карбонатного, силикатного, фосфатного и др.). С этого времени существенную роль начинает играть водно-осадочный процесс, что немаловажно с точки зрения развития дальнейших термогеохимических событий. Продолжающаяся дегазация недр дает новые порции гидротермальных растворов, преобразующих вмещающие породы, пополняющих массы атмосферы и гидросферы и в конечном счете снижающих температуры плавления многих минералов, что рано или поздно приведет к образованию магматических очагов. Если исходить из аналогии с современным этапом развития, то можно считать, что максимальная вулканическая деятельность была приурочена к дну водоемов, ниже которого происходило накопление энергии за счет высокой теплоемкости воды и осадков. Дно водоема должно остывать медленнее, чем окружающие породы, поскольку теплопроводность осадков значительно меньше (например, по сравнению с перидотитами — в 30 раз). Именно здесь, вероятно, начала формироваться первая земная кора в виде отдельных ядер (вулканов) или их цепочек, постепенно разрастаясь в стороны и увеличивая свою мощность.

Нами показан лишь прогрессивный ход событий, укладывающийся в рамки следующей последовательности: гравитационное сжатие—глубинный метаморфизм—нагрев и дегазация—примитивный гидротермальный процесс—тектоническая и метаморфическая дифференциация вещества — формирование атмосферы, гидросферы и биосферы(?)—нормальная осадочная дифференциация вещества — первичный гидротермальный процесс—возникновение магматических очагов и миграция их по прогретым флюидами каналам—вулканизм—сложный гидротермальный процесс — зачатки первичной земной коры.

Между указанными процессами существуют и обратные связи, как положительные, соответствующие приведенной схеме, так и отрицательные, усложняющие ее. Так, современный гидротермальный процесс ставят в зависимость от магматизма, что далеко не всегда отвечает реальному ходу событий.

На данном уровне знаний в работе принимается упрощенная схема формирования земной коры, в которой постулируется всеобщая связь геосфер. Эта связь рассматривается только в отношении земной коры и литосферы. Роль отдельных механизмов дифференциации вещества в формировании других геосфер будет иной. Но отмеченная связь существует всегда. Такой подход га-

Таблица 26

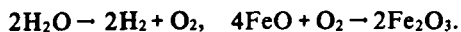
Магматическая дифференциация и эволюция вещества океанического сегмента, %

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Тип и масса породы, л · 10 <sup>15</sup> г/год
<b>Начальный этап</b>											
<b>Первый вариант</b>											
21,74	0,07	1,59	—	22,86	15,24	1,18	0,71	0,12	17,31	19,17	Углистые хондриты С-1; химический анализ
11,61	0,04	0,85	—	12,21	8,14	0,63	0,38	0,06	9,24	10,24	Пересчет на массу, 53,4
44,53	0,60	5,76	4,71	9,21	24,26	5,61	0,80	0,35	0,15	3,56	Выплавленные дунит-перидотиты, 99,54%
4,99	0,07	0,65	0,53	1,03	2,77	0,63	0,08	0,03	0,02	0,40	Масса дунит-перидотитов, 11,2
6,62	-0,03	0,20	-0,53	11,18	5,37	0	0,30	0,03	9,22	9,84	Остаток в мантии после плавления: 42,76-0,56=42,20
27,81	0,08	2,15	—	26,24	19,46	1,66	0,63	0,05	9,10	12,86	Углистые хондриты С-2; химический анализ
14,85	0,04	1,15	—	14,01	10,39	0,89	0,34	0,03	4,83	6,87	Пересчет на массу, 53,4
4,99	0,07	0,65	0,53	1,03	2,77	0,63	0,08	0,03	0,02	0,40	Масса выплавленных дунит-перидотитов 11,2
-9,86	-0,03	0,50	-0,53	12,98	7,62	0,26	0,26	0	4,81	6,47	Остаток в мантии после плавления: 42,76-0,56=42,20
<b>Второй вариант</b>											
5,05	0,02	0,52	0,05	0,85	4,27	0,35	0,05	0	0,02	0,02	Пиролит, выплавленный из хондрита С-1; 11,2
6,56	0,02	0,33	-0,05	11,36	3,87	0,28	0,33	0,06	9,22	10,22	Остаток в мантии: 42,25-0,05=42,20
9,80	0,02	0,63	-0,05	13,16	6,12	0,54	0,29	0,03	4,81	6,85	Остаток в мантии при выплавлении пиролитов из хондрита С-2: 42,25-0,05=42,20
<b>Средний этап</b>											
23,78	0,33	3,07	2,52	4,97	13,10	3,00	0,43	0,20	0,10	1,90	Дунит-перидотиты, 53,4
5,05	0,02	0,52	0,05	0,85	4,27	0,35	0,05	0	0,02	0,02	Выплавленный из них пиролит, 11,2
18,73	0,31	2,55	2,47	4,12	8,83	2,65	0,38	0,20	0,08	1,08	Остаток в мантии, 42,2
<b>Современный этап</b>											
24,10	0,10	2,40	0,30	4,00	20,30	1,70	0,20	0,10	0,10	0,10	Пиролит (по Рингвуду), 53,4
5,57	0,16	1,72	0,29	0,90	0,90	1,25	0,29	0,02	—	0,10	Толетовые базальты, 11,2
18,53	-0,06	0,68	0,01	3,10	19,40	0,45	-0,09	0,08	0,10	0	Остаток в мантии после плавления (близко к дунит-перидотитам)

рантирует возможность применения ко всем геосферам метода, сущность которого состоит в том, что геологические круговороты, в ходе которых формируется та или иная геосфера, не замкнуты, а связаны между собой таким образом, что начало одного круговорота есть конец другого, проявляющегося на большей глубине, а конец этого рассматриваемого круговорота является началом следующего, более поверхностного. Например, литосферный круговорот начинается с мантийного (астеносферного) уровня, а заканчивается на земной поверхности, где начинается уже географический круговорот, охватывающий атмосферу, гидросферу, биосферу.

Особая роль в формировании коры отводится магматизму — вулканизму как наиболее мощному и эффективному фактору тепломассопереноса. Согласно принятому варианту, первые расплавы будут формироваться на основе углистых хондритов, первоначально слагавших внешние части Земли. Здесь мы не обсуждаем проблемы источников тепла, постулируя их, так как магматизм — реальное явление прошлых лет и современности. Расчет произведен исходя из современной мощности вулканизма рифтовых зон срединно-океанических хребтов, равной  $1,12 \cdot 10^{16}$  г/год.

Согласно закону действующих масс, для выплавления такого количества лав должно прореагировать  $5,34 \cdot 10^{16}$  г/год первичного вещества углистых хондритов, что соответствует примерно 20% плавления. Рассчитано два варианта (С-1 и С-2) хондритов с выплавлением дунит-перидотитов, из которых следует, что Ti должен быть привнесен из глубоких недр, где он действительно существует в большом количестве, следовательно, необходима мощная конвекция. Она обеспечивается по крайней мере в отношении Ti дегазацией недр.  $Fe^{3+}$  не привносится (табл. 26), а появляется в результате окисления  $Fe^{2+}$  при разложении воды при температуре плавления:



По-видимому, не случайно гидротермы рифтовых зон содержат водород (о-в Исландия) и отлагают железистые корки (Галапагосские острова). Согласно расчету, при принятой интенсивности вулканизма окисляется  $0,477 \cdot 10^{15}$  г/год  $Fe^{2+}$  и разлагается  $0,0596 \cdot 10^{15}$  г/год  $H_2O$ , при этом  $0,053 \cdot 10^{15}$  г/год  $O_2$  расходуется на процесс окисления железа. Часть водорода выносится гидротермами, а другая реагирует с углистым веществом хондритов, образуя метан. Не исключено, что воды разлагаются в значительно большей степени, чем следует из балансовых расчетов. Тогда избыточный кислород частично реагирует с углистым веществом, особенно на рассматриваемом этапе, а частично поступает в атмосферу.

В случае выплавления пиролитов из того же вещества (см. табл. 26) не требуется привнос Ti, а масштабы разложения воды и окисления железа на порядок меньше. Отвергать этот вариант, по-видимому, нецелесообразно, и он, вероятно, типичен для аномально прогретых участков, где есть возможность проявляться более полной магматической дифференциации. По поводу последней существует множество возражений, поэтому второй вариант оставляется для особых условий. Прогрессивный ход событий обеспечивает переплавление дунит-перидотитов с образованием пиролита. Это происходит в областях мощного прогибания, где первые лавы легли на выветрелые углистые хондриты, покрывшись затем продуктами нового выветривания и свежими порциями лав. Этот этап условно назван средним. Выплавленный пиролит покрывает ранее образовавшиеся лавы и продукты выветривания, а из него в результате последующего погружения выплавляются толеитовые базальты, столь характерные для рифтовых зон срединных океанических хребтов. Остаток после плавления (см. табл. 26) практически "сухой", что согласуется с представлениями многих петрологов.

Из модели следует, что современная океаническая кора не аналог древней.

Она прошла по крайней мере дифференциацию через дунит-перидотиты и пиролиты, а вот вещество верхней мантии (нижней части литосферы), по-видимому, аналог древней коры. В ходе дифференциации оно погружалось, обедняясь рядом компонентов, выносимых на поверхность, в атмосферу, гидросферу и частично используемыми биосферой или концентрируемыми в рудных скоплениях. Эти компоненты можно представить из анализа древнейших руд:  $2,2 \cdot 10^9$  лет назад вынос U и Th превышал современный в 9 раз, Au, Cu, Pb и сопрождающих их металлов — в 7 раз.

Весьма интенсивный вынос был характерен для K (в 3,3 раза),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca, Na (в 2,3—2,5 раза). Концентрация кремнезема и щелочей в осадочных бассейнах в ходе следующего круговорота, очевидно, способствовала появлению на Земле полигенных кислых магм, что сказалось мощной вспышкой гранитизации в раннем протерозое ( $\sim 1,8 \cdot 10^9$  лет). Это явление уникально, поскольку в таких масштабах больше никогда не наблюдалось в истории Земли.

Рассмотренные процессы сформировали кору, сходную с современной океанической. Покрывала ли она всю поверхность планеты мощным слоем — трудно сказать, но то, что она была достаточно пластичной, доказываетеся пологой, спокойной, изометричной в очертаниях складчатостью, характерной для древнейших структур. Трудно предположить, что в то время существовала глобальная система океанических рифтов, поскольку по физическим свойствам кора не могла быть резко анизотропной. Тем не менее сформированные плиты продолжали расти и, следовательно, непременно должны были столкнуться.

Рассмотрим некоторые динамические обстановки в местах соприкосновения первичных плит.

1. *Первичные зоны субдукции и сопряженные с ними островные дуги.* В этой обстановке менее мощная плита надвигается на более мощную и жесткую, коробится, дробится. Состав плит близок, но возникновение зон дробления обеспечивает доступ глубинного флюида и магм к поверхности, что вносит коррективы в геохимию. Вклад магматической, гидротермальной, метаморфической и осадочной дифференциации в состав поднятой и опущенной плит различен, что сказывается в будущей эволюции.

2. *Активные окраины.* В этом случае на периферии менее мощной и ослабленной плиты закладывается зона субдукции с падением в сторону другой плиты.

3. *Пассивные окраины.* Плиты близки по физическим параметрам, следовательно, формируются складчато-разрывные зоны с принципиально иным магматизмом или полным его отсутствием.

Рассмотрим процессы в зонах субдукции, где, по современным представлениям, происходит переработка океанической коры в континентальную. Существование зон субдукции оспаривается некоторыми исследователями, но реальность их, по крайней мере для Тихоокеанского сегмента, очевидна. Положим, что именно в этих зонах возникают те различия, которые заставили геологов выделять кору океанического и континентального типов. Последняя по составу кислее и более гетерогенна по строению. Астеносфера значительно приближена к океанической коре и глубже погружена под континентальной.

Как следует из сказанного выше, океаническая кора могла выплавиться из первичного вещества при доминирующей роли магматической дифференциации. Образование же континентальной коры немислимо без других механизмов. В отдельности они подробно рассмотрены ранее [Тимофеев и др., 1981]. Недавно была предпринята попытка связать все механизмы дифференциации в едином круговороте [Ильин, Щербаков, 1984]. Рассмотрим еще один вариант, в основу которого положено то обстоятельство, что если раньше количественная сторона теории тектоники литосферных плит опиралась лишь на данные по их скорости и направлению движения, то теперь, на наш взгляд, можно оперировать и массами вещества, сбалансированными в круговороте.



Океаническая кора рождается в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов и расширяется (испытывает спрединг) в сторону континентов. В активных зонах континентальных окраин и активных дуг, сопряженных с зонами субдукции, происходит поглощение океанической коры, вместе с которой в зону поглощения (субдукции) затягиваются и осадки. В результате метаморфизма такого смешанного вещества и его частичного плавления образуются эклогиты и происходит излияние в островных дугах известково-щелочных магм (андезитов). Для наглядности можно представить два конвейера, ленты которых движутся навстречу друг другу. Первый конвейер доставляет в океан терригенные осадки с континентов за счет воздействия экзогенной энергии (солнечной), второй — поддвигает океаническую кору под континент, движущей силой здесь является уже эндогенная энергия (вероятнее всего, конвективные потоки в веществе астеносферы).

С континентов и островных дуг в Мировой океан выносятся  $2,83 \cdot 10^{16}$  г/год терригенного и растворенного вещества. При такой интенсивности денудации и при наличии прогибающихся областей, в которых накапливаются осадки, вся земная кора была бы уничтожена за 1 млрд лет. Однако этого не произошло, следовательно, существует определенный круговорот вещества.

Интенсивность излияния толеитовых базальтов срединно-океанических хребтов составляет  $1,12 \cdot 10^{16}$  г/год. Другие конкретные оценки неизвестны, хотя, по мнению некоторых, эта оценка занижена. В данной работе она принята за основу.

Древнейшие породы имеют возраст 3,80—3,87 млрд лет, следовательно, не будет большой ошибкой, если принять возраст земной коры за 4 млрд лет. Тогда, предположив, что скорость роста коры в этом интервале времени не претерпевала значительных изменений, оценим ее в  $0,71 \cdot 10^{16}$  г/год (масса  $2,84 \cdot 10^{25}$  г). Ясно, что это усредненная величина и она не дает представления о динамике роста коры во времени, не отражает интервалов спокойствия между геотектоническими циклами и других факторов, важных с точки зрения истории геолого-тектонического развития. Пренебрежение всем этим вынужденное и может быть оправдано тем, что для нас важна масса коры и время, за которые она образовалась. Другое серьезное возражение основано на том, что 4—3 млрд лет назад, вероятнее всего, не существовали структуры типа зон субдукции и спрединга. Подобный механизм стал действовать с протерозоя (2,6 млрд лет), когда возникли типичные геосинклинали, а континенты не уступали по площади современным.

Основываясь на том, что скорость роста коры составляет  $0,71 \cdot 10^{16}$  г/год, а поступление "ювенильного" вещества в зонах спрединга —  $1,12 \cdot 10^{16}$  г/год, можно рассчитать, что  $0,41 \cdot 10^{16}$  г/год вещества должно поглощаться в зонах субдукции. Поскольку в районах островных дуг выносятся  $0,28 \cdot 10^{16}$  г/год андезитов, в зоне субдукции преобразуется не менее  $0,69 \cdot 10^{16}$  г/год смешанного вещества.

По мере своего погружения это вещество метаморфизуется до эклогитовой фации ( $0,41 \cdot 10^{16}$  г/год) и частично плавится (табл. 27). Эклогиты, будучи плотнее вещества астеносферы, опускаются в верхнюю мантию, а расплав, как менее плотный, выжимается вверх, обеспечивая андезитовый (островные дуги) и андезито-базальтовый (активные окраины) магматизм и гидротермальную (сопряженную) активность.

Мы рассчитали различные варианты геохимической дифференциации. Как видно из табл. 27, все они близки, но последний имеет меньшие расхождения в балансе привноса-выноса и поэтому в соответствии с принципом минимума затрат энергии представляется более вероятным. Геохимические расчеты указывают на необходимость признания взаимодействия коры и мантии, выражающегося в обмене веществом. Результатом его является дифференциация вещества в зоне контакта кора—верхняя мантия.

Современные гидротермальные системы "вулканического типа" в большинстве

Т а б л и ц а 27

Геохимическая дифференциация вещества в зоне субдукции, %

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Порода ( $\mu \cdot 10^{16}$ г/год)
0,273	0,008	0,085	0,014	0,044	0,001	0,043	0,062	0,014	0,001	—	0,005	Океанические базальты (0,55)
0,217	0,003	0,064	0,028	0,003	0,002	0,017	0,013	0,005	0,011	0,010	0,027	Глубоководные глины (0,40)
0,490	0,011	0,149	0,042	0,047	0,003	0,060	0,075	0,019	0,012	0,010	0,032	Вещество зоны субдукции (0,95)
0,166	0,002	0,049	0,009	0,010	—	0,008	0,017	0,010	0,005	0,001	0,003	Андезиты островных дуг (0,28)
0,324	0,009	0,100	0,033	0,037	0,003	0,052	0,058	0,009	0,007	0,009	0,029	Остаточное после выплавки андезитов вещество (0,6)
0,298	0,004	0,039	0,032	0,062	0,001	0,163	0,038	0,006	0,002	0,001	0,024	Эклогиты, опускающиеся в мантию (0,6)
0,026	0,005	0,061	0,001	0,025	0,002	0,111	0,020	0,003	0,005	0,008	0,005	Баланс привноса—выноса вещества $\pm 0,136$

Примечание. Fe и Mg могут быть заимствованы из морской воды, способной глубоко проникать в зоны субдукции по разломам, или частично привноситься флюидами вследствие дегазации мантии, а частично — континентальными водами глубокой циркуляции, для которых зоны субдукции служат глобальной дренажной системой.

приурочены к фронтальным и центральным частям островных дуг и активных окраин [Пампура, 1985], т.е. у них обнаруживается пространственная связь с зонами субдукции. Расчеты (см. табл. 27) не позволяют отрицать и вероятность генетической связи, по крайней мере для водной составляющей.

Таким образом, можно предполагать, что в процессе эволюции гидротермальной системы метаморфический теплоноситель (начальная стадия) сменяется метаморфогенно-магматическим (средняя) и магматическим (конечная). При этом интенсивность конвективного выноса тепла гидротермальной системой растёт, достигает максимума, а затем падает, хотя начальная температура глубинного теплоносителя до момента остывания закристаллизовавшегося магматического очага прогрессивно увеличивается. Эта идеальная схема развития процессов может осложняться влиянием местных факторов — тектонических, гидрогеохимических, в том числе смешением вод, их вскипанием и др., которые затушевывают реальную картину. Для расшифровки ее необходимо изучение изотопных отношений присутствующих в гидротермах микрокомпонентов ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , и др.), нередко являющихся индикаторами геотектонических обстановок формирования флюидов.

В настоящее время пространственную и генетическую связи можно показать лишь качественно. Также уместительно представляется опережение во времени гидротермальным процессом магматического. Первый — более длительный и монотонно затухающий — охватывает все стадии развития магматического очага — от его возникновения (накопление флюидов, снижение температуры плавления пород) через зрелую стадию (излияние лав по каналам миграции флюидов как наиболее ослабленным и прогретым зонам) до кристаллизации и остывания на глубине. Гидротермальный процесс по количеству факторов, влияющих на динамику и химизм его развития, значительно сложнее вулканического. С этим, видимо, связана неудовлетворительность классификаций современных гидротерм.

Принципы взаимодействия различных механизмов дифференциации вещества при образовании земной коры сведены в схему (рис. 46). Рассмотрим ее.

При гипергенезе разрушается  $2,96 \cdot 10^{16}$  г/год пород, из них  $0,13 \cdot 10^{16}$  г/год остается на континенте; приплюсуем  $0,28 \cdot 10^{16}$  г/год лав островных дуг и активных окраин. Остальные  $2,83 \cdot 10^{16}$  г/год выносятся в океан в виде взвеси и растворенного вещества, из них  $0,296 \cdot 10^{16}$  г/год поглощаются в зоне субдукции, остальная же часть подвергается диагенезу и катагенезу, а на большей глубине, возможно, и начальному метагенезу (Прикаспийская впадина).

В зонах спрединга из  $1,12 \cdot 10^{16}$  г/год "ювенильных" лав при раздвигании коры поглощается  $0,394 \cdot 10^{16}$  г/год. Таким образом, в зоне субдукции подвергается дифференциации  $(0,296 - 0,394) \cdot 10^{16}$  г/год вещества, дающего  $0,18 \cdot 10^{16}$  г/год лав и  $0,41 \cdot 10^{16}$  г/год эклогитов, погружающихся в мантию. Баланс вещества земной коры (континентального и океанического типов) и мантии приведен в верхней и нижней клетках ( $\pm 0,71 \cdot 10^{16}$  г/год; см. рис. 46). Связь гидротермального процесса с мантией предположительна (пунктир) и количественно на схеме не представлена. На поверхности континентальной коры в круговороте участвует  $0,41 \cdot 10^{16}$  г/год вулканогенно-терригенного вещества. Природа этого вещества вторична ( $0,13 \cdot 10^{16}$  г/год — остаток вещества, образующегося в ходе выветривания,  $0,28 \cdot 10^{16}$  г/год — лавы из зоны субдукции). Такова же масса погружающихся в мантию метаморфических эклогитов.

И второе — земная кора растёт с поверхности за счет дериватов глубинной химико-плотностной дифференциации вещества. Поступившее на поверхность вещество проходит несколько этапов дифференциации, направленной на разделение его не только по плотности, но и по кислотности.

Действительно, в схеме углистые хондрит — дунит — перидотит — пиролит — толеитовый базальт (океаническая кора) — гранодиорит (спедный по кислотности

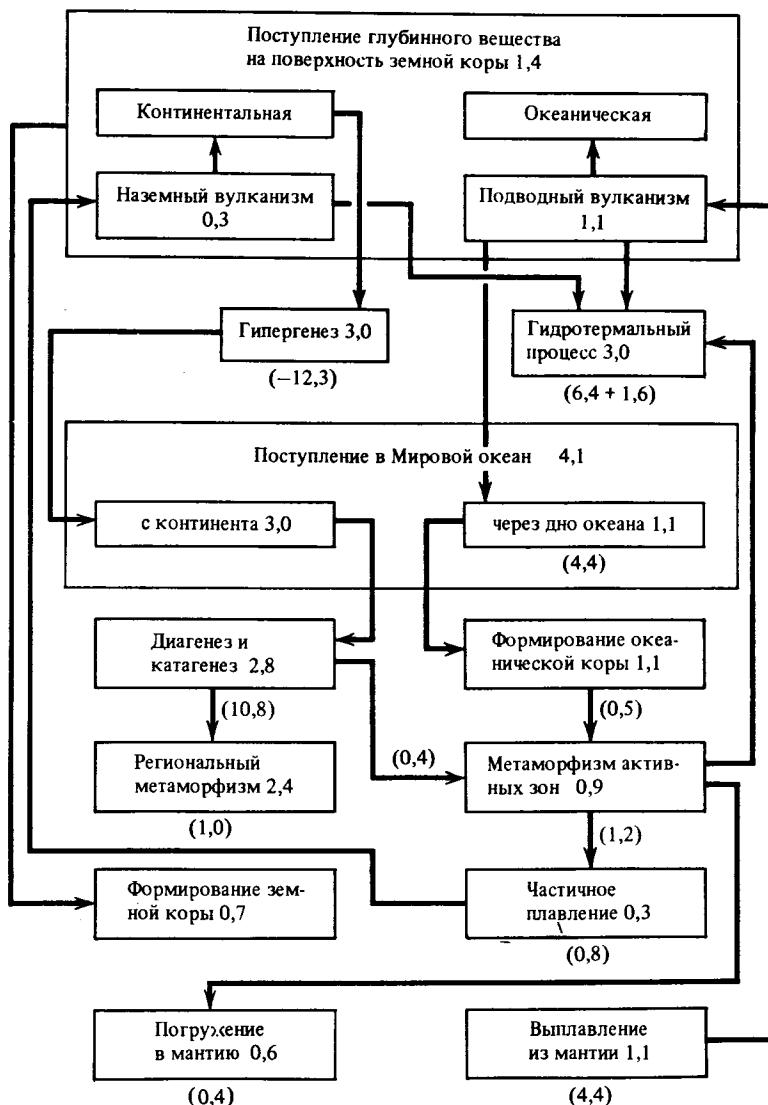


Рис. 46. Круговорот вещества в процессе формирования земной коры

Цифры без скобок — количество трансформационного вещества,  $10^{16}$  г/год, в скобках — затраты энергии,  $10^{18}$  кал/год

состав континентальной коры) каждый последующий тип пород (продукт этапа дифференциации) залегают на предыдущем. Следовательно, эта схема может являться петрохимической моделью раздифференцированной Земли, которая отражает результаты проявления сменяющихся различных этапов (механизмов) дифференциации.

Согласно этой модели, океанический тип коры образовался лишь вследствие воздействия эндогенных механизмов (магматическая дифференциация), а континентальный — эндогенных и экзогенных. Описанная модель хорошо согласуется с современными представлениями о составе верхней мантии, которая под континентами раздифференцирована на большую глубину. Получают удовлетворительное объяснение и предполагаемые неоднородности состава мантии в вертикальном и горизонтальном направлениях.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ РАЗВИТИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Энергетика гипергенеза оценена П.П. Тимофеевым, А.В. Щербаковым, В.А. Ильиным [1981] по процессу дезинтеграции вещества на земной поверхности под воздействием солнечного излучения величиной  $(71 \div 107) \cdot 10^{17}$  кал/год (в среднем  $89 \cdot 10^{17}$  кал/год). Вулканизм и гидротермальные процессы обеспечиваются эндогенной энергией. Вынос внутренней энергии оценен по теплоемкости лав и равен  $\sim 52 \cdot 10^{17}$  кал/год. Из этого количества энергии подавляющая часть выносится на дне акваторий. Оценка энергетики гидротермального процесса осуществлена В.А. Ильиным [1977, 1983] — на дне океана и в активных зонах современного вулканизма выносится  $64 \cdot 10^{17}$  кал/год, а  $16 \cdot 10^{17}$  кал/год поглощается при изменении вмещающих пород.

Таким образом, на поверхность земной коры (на континентах и в акваториях) конвективно выносится  $116 \cdot 10^{17}$  кал/год тепла эндогенного происхождения. На этом расход ее не кончается, метаморфизм до фации эклогитов требует поглощения  $32,2 \cdot 10^{17}$  кал/год, а нагрев эклогитов до температуры астеносферы — еще  $8,2 \cdot 10^{17}$  кал/год. Следовательно, поглощение энергии при гидротермальном процессе, метаморфизме и нагреве опускающихся эклогитов составляет  $56,4 \cdot 10^{17}$  кал/год. Эта энергия является резервом будущих круговоротов вещества, часть эндогенной энергии поглощается при поддвиге холодной плиты, ее изгибе и дроблении в зоне субдукции.

Исходя из вертикальной скорости погружения плит, принятой 1 см/год, модуля упругости их вещества при пределе пластичности около  $(0,5—1,0) \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>, средней длины зон поддвига (4000 км) и средней мощности плит (5 км) по формуле определим затраты энергии на пластические и разрывные деформации, которые составят  $(0,24—0,48) \cdot 10^{18}$  кал/год, или в среднем  $3,6 \cdot 10^{17}$  кал/год. По мнению исследователей зон поддвига и требований теории механики плит, примерно такое же количество энергии рассеивается при трении в ходе относительного перемещения плит. В пределах точности расчетов (10%) затраты энергии на тектонику зон субдукции можно принять равными в среднем  $7,2 \cdot 10^{17}$  кал/год. При этом не учитывается разрядка напряжений типа глубокофокусных землетрясений.

Энергозатраты тепла в зоне субдукции включают в себя: метаморфизм пород до стадии эклогитов —  $32,2 \cdot 10^{17}$  кал/год; частичное их плавление с образованием андезитов и андезито-базальтов островных дуг и активных окраин ( $8,0 \cdot 10^{17}$  кал/год), а также примитивных толеитовых базальтов срединно-океанических хребтов ( $44,0 \cdot 10^{17}$  кал/год) — в сумме на плавление  $52,0 \cdot 10^{17}$  кал/год. Очевидно, не меньшие масштабы имеет экструзивная и интрузивная деятельность, учесть которую не представляется возможным из-за отсутствия корректного фактического материала. Гидротермальный процесс активных областей океанов ( $64,0 \cdot 10^{17}$  кал/год) и континентов ( $16,0 \cdot 10^{17}$  кал/год) требует  $80,0 \cdot 10^{17}$  кал/год, при этом в гидротермально-измененных породах в скрытой форме аккумулируется энергия в количестве  $16,0 \cdot 10^{17}$  кал/год. Тектонические явления и рассеяние тепла трением характеризуются затратой  $7,2 \cdot 10^{17}$  кал/год.

Таким образом, в зону субдукции должно поступить не менее  $171,4 \cdot 10^{17}$  кал/год. Частично  $(7,1 \div 10,7) \cdot 10^{18}$  кал/год это может быть энергия свободных поверхностей минералов из терригенных осадков, которая выделится при метаморфизме, другая часть (видимо, на порядок меньше) обеспечивается при разложении органического вещества, поступившего в осадок.

Можно сделать вывод, что подавляющая часть энергии тем или иным путем должна поступить из мантии. Она составляет не менее  $160 \cdot 10^{17}$  кал/год, а если учесть еще кондуктивные теплотери Земли ( $2000 \cdot 10^{17}$  кал/год), то к подошве земной коры из внутренних резервов энергии мантии должно подводиться не менее  $2160 \cdot 10^{17}$  кал/год. Конвективным путем (вулканизм, гидротермы), как видно

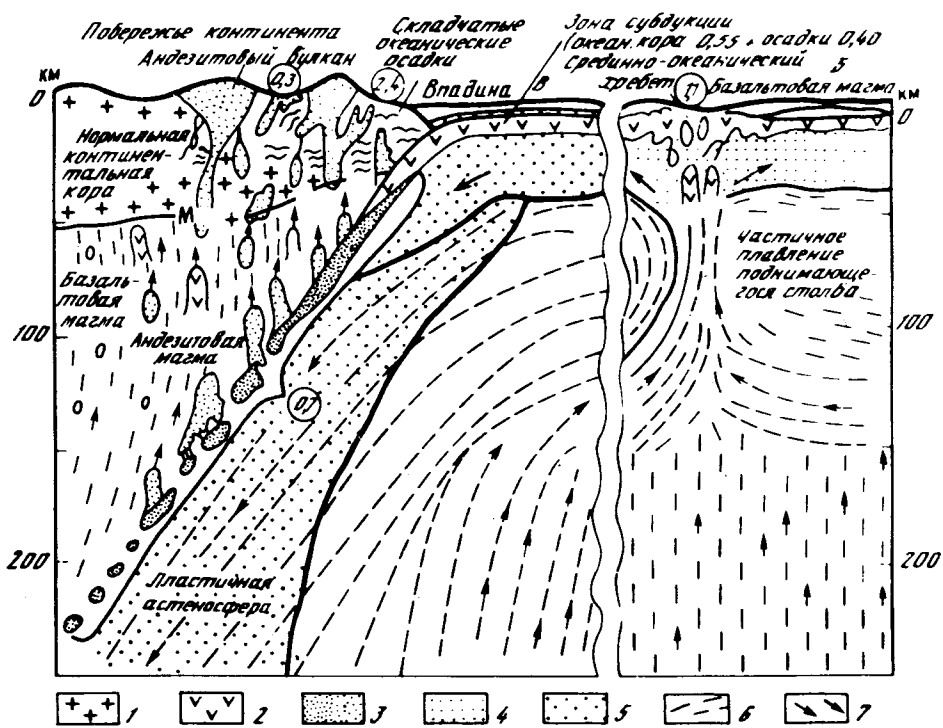


Рис. 47. Схема строения земной коры и астеносферы

1 — метаморфизованные осадки и магматические породы; 2 — океанические базальты; 3 — эфлогиты; 4 — андезиты; 5 — породы основания литосферы; 6 — породы мантии; 7 — направление движения вещества. Цифры в кружках — количество вещества,  $10^{16}$  г/год (по В.А. Ильину, А.В. Шербакову [1984])

из схемы (рис. 47), на поверхность земной коры в целом выносится  $116 \cdot 10^{17}$  кал/год, при этом подавляющая часть ( $95,2 \cdot 10^{17}$  кал/год) — в океаническом секторе. "Застревает" в коре около  $16 \cdot 10^{17}$  кал/год, или 1,86% от общих кондуктивных теплопотерь Земли — это "плата" за изменения пород, вмещающих гидротермы. Активные площади локальны и составляют не более 1% от суммарной поверхности Земли.

Составленная схема дает возможность сделать предварительное заключение.

1. На поверхности континентального сегмента коры отношение сохраняющихся осадков к поступающему вулканогенному материалу примерно равно 1:2, на океаническом же сегменте оно сменяется на обратное, а в целом для коры отвечает 2,12. Отношение площади океанического и континентального сегментов равно 2,43, а сносимого терригенного материала в океан к поступающему из недр вулканогенному — 2,02 (только к подводному — 2,52). Рассчитанная масса выветриваемого материала (2,96) относится к поступающему вулканизму (1,4), как 2,12:1. Если бы такое же примерно соотношение имели глубинный (интрузивный) магматизм с вулканизмом, то можно было бы уточнить энергетический баланс земной коры и перейти к балансу энергии мантии и ядра.

2. Конвективный вынос тепла в континентальном сегменте примерно в 4,6 раза меньше, чем в океаническом. По удельному выносу в пределах точности расчетов получаются те же цифры. Сомнительно, чтобы такая организация была типична для всего интервала времени эволюции Земли. Она, как предполагает и В.И. Вернадский, могла установиться на определенном этапе, например, с момента четкого разделения

поверхности Земли на океанический и континентальной сегменты. По-видимому, именно к этому событию приурочен расцвет гранитообразования. Трудно себе представить, чтобы граниты образовались путем только магматической дифференциации ультраосновных пород. Образование гранитов как крайних членов в ряду дифференциации глубинного вещества требует, очевидно, участия еще и механизмов гидротермальной, метаморфической, осадочной и биохимической дифференциации. Такое представление дает возможность подойти к оценке энергетики Земли в целом, положив в основу ее развития комплексный механизм дифференциации, а не один магматизм. При этом особую роль приобретает живое вещество, энергетические законы развития которого иные, чем у неживого.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. На основе существующих представлений о геологии континентов и дна океанов создана схема эволюции состава вещества от первичных углистых хондритов через дунит-перидотиты, пиролит к толеситовым базальтам (зоны спрединга) и от последних к андезитам с участием процессов поверхностного выветривания и переноса образующихся осадков в зоны субдукции.

2. Зоны спрединга, где зарождается кора океанического типа, являются одновременно и зонами максимального оттока эндогенной энергии конвективным путем (вулканизм, гидротермальная деятельность). В энергетике зон субдукции, где формируется кора переходного и континентального типов, принимает участие и экзогенная составляющая, представленная свободной поверхностной энергией осадков и скрытой энергией органического вещества.

3. Вещество, подстилающее современную земную кору (и литосферу в целом), вероятно, является аналогом древней земной коры, погруженной на разную глубину под континентами и океанами вследствие различной роли в этих сегментах тектонической, гидротермальной, метаморфической, магматической и биохимической дифференциации.

4. В рифтовых зонах срединно-океанических хребтов преобладают механизмы магматической и гидротермальной дифференциации, сменяющиеся к зонам субдукции и континентам механизмами тектонической, метаморфической дифференциации; в том же направлении увеличивается вклад экзогенной энергии в процессе формирования земной коры и литосферы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ эмпирических данных и литературных обобщений по энергетике осадочных процессов позволил сделать некоторые выводы о глобальных и генетических закономерностях формирования и преобразования осадочных и вулканогенно-осадочных толщ пород под влиянием энергетических факторов как экзогенного, так и эндогенного происхождения. С точки зрения системного анализа осадочный процесс реализуется в динамической системе, охватывающей наружные геосферы (атмосферу, гидросферу и литосферу), при непосредственном участии живого вещества и продуктов его деятельности в ходе поверхностного и литосферного круговоротов вещества и энергии.

При изучении природных процессов в области осадочного минерало- и породообразования и в смежных с ней разделах знаний: о мобилизации исходных веществ, их переносе и осаждении в водной среде, последующем преобразовании осадков в горные породы и полезные ископаемые — встает вопрос об источниках энергии и факторах ее трансформации на различных этапах и стадиях развития осадочной оболочки Земли. К основным энергетическим факторам, определяющим развитие осадочного процесса, относятся: тепло, поступающее от Солнца и генерируемое внутри осадочных и вулканогенно-осадочных пород; механическая работа (перемещение в гравитационном поле и статические нагрузки); химические процессы (тепловой эффект химических реакций), возникающие в результате миграции вещества и его седиментации в конечных водоемах стока; энергия живого вещества (химическая энергия преобразованного живым веществом солнечного излучения, внутренняя энергия биофильных элементов, биохимическая энергия растений и роющих животных, физико-химическое воздействие микроорганизмов и др.); тепловая энергия, освобождающаяся при радиоактивном распаде U, Th и K ( $4 \cdot 10^{20}$  кал/год).

Энергия других эндогенных источников тепла (гравитация, высвобождение и затрата литогенного тепла при тектогенезе и др.) не принимается во внимание из-за большой сложности их расчетов. Теоретические расчеты тепловой модели Земли увязываются в конечном итоге с региональными тепловыми потоками, составляющими  $2,3 \cdot 10^{20}$  кал/год. Экстраполяция температуры на глубину производится исходя из априорных представлений о единственности источника эндогенного тепла — радиоактивном распаде.

Любой геологический процесс немислим без обмена масс и энергий. Применительно к осадочному процессу такой обмен происходит в жидкой, газовой и твердой средах. Масса становится генератором энергии лишь тогда, когда попадает в среду, в которой она энергетически неустойчива. Для условий поверхности Земли такая ситуация возникает в гравитационном поле, в поле воздействия электромагнитного излучения (космический и солнечный потоки) или в ионизированных газодонных средах. Гравитационное поле формировало облик всех оболочек Земли, солнечная радиация — ее верхнюю оболочку (осадочную).



Аккумуляция и передача солнечной энергии через осадочный процесс в недрах Земли осуществляются разными путями: путем захоронения в зоне осадкообразования растительных и животных остатков, которые в конечном итоге преобразуются в уголь, нефть, битумы, торф и другие горючие вещества; путем приповерхностной диспергации колоссальной массы монолитных пород в грубо- и тонкодисперсные системы; путем захвата солнечной энергии кристаллическими решетками некоторых минералов в процессе их гипергенной перестройки (например, переход алюминия из четверной координации в шестерную). Осадочную толщу пород следует рассматривать как носитель огромных запасов аккумулированной солнечной энергии, которую получила Земля на протяжении ее длительной геологической истории.

Вещество, проработанное гипергенными процессами в результате разрушения массивных коренных пород, осадочных отложений, почв и органических остатков, поступает с континентов в бассейн седиментации путем переноса в водной, воздушной и ледовой средах. Можно выделить три основных источника мобилизации исходного вещества: 1) магматические (граниты, гранодиориты) и осадочные (глины, песчаники, карбонаты) породы континентальных блоков и океанических окраин; 2) вулканические породы (андезиты и базальты), поступающие с островов; 3) базальты дна океана.

Основной механизм накопления масс вещества в океанических бассейнах — гравитационный (для твердого вещества). Два других механизма — хемогенный и биогенный — связаны с химическим стоком преимущественно карбонатного вещества и кремнезема.

Энергетический эффект переноса и седиментации вещества в конечных водоемах стока достигается либо силой гравитации, либо силами, направленными против нее. Сопоставления современных данных по массе вещества, поступающего в бассейн седиментации Мирового океана с континентов ( $2,83 \cdot 10^{16}$  г/год) и через дно океанов ( $1,2 \cdot 10^{16}$  г/год), позволили обнаружить существенный дисбаланс. В то же время расчеты потенциальной энергии показали, что в целом земная кора близка к изостатическому равновесию.

В работе приведен только минимум имеющихся в литературе сведений по геоэнергетической роли живого вещества, что сделано впервые для литологической специализации. Этот раздел науки требует дальнейшей разработки. Можно ожидать, что в итоге будут сделаны выводы о большой роли выщелачивания горных пород в верхней части литосферы и прояснится проблема баланса окисления-восстановления, а следовательно, и нижней границы биосферы.

На стадиях диагенеза и катагенеза впервые выявлены два энергоемких процесса, выполнена их количественная оценка. Первый из них — выделение физически связанных вод в подвижное состояние, что соответствует образованию все более маловодных минералов; второй — слипание частиц (адгезия). Оба процесса противоположны по тепловому эффекту.

Суммируя результаты расчетов, можно выделить ряд вероятных границ, связанных с кардинальным изменением направленности и интенсивности преобразования вещества литосферы в области перехода океанического типа коры в континентальный. Граница между зоной диагенеза и катагенеза может быть рассчитана термодинамическими методами по переходу рыхлосвязанных вод в подвижное состояние. В глобальном плане она находится на глубине 1,5—2 км, чаще всего отвечая "главной фазе нефтеобразования". Нижняя граница зоны катагенеза лежит на глубине 6 км, ниже которой нефтеобразование в природных условиях пока не отмечается.

Уровень глубиной 16 км отвечает границе удаления физически связанных вод и, видимо, нижней границе метагенеза, или начальному метаморфизму. Ниже находится область регионального метаморфизма, где при характерных для переходных областей термодинамических условиях могут быть реализованы

преобразования типа фаций: зеленосланцевой (до 20 км), амфиболитовой (до 23 км), гранулитовой (до 30 км). Нижняя граница последней по условиям совпадает с экспериментальной линией плавления базальта (глубина около 40 км) и знаменует начало переходной, гранулит-эклогитовой зоны. Приведенные нами реакции, к сожалению, не характеризуют эту зону. По существующим представлениям это — граница между "гранитным" и "базальтовым" сейсмическими слоями. О ее природе можно судить по данным Кольской сверхглубокой скважины, где отчетливо выявляется зона разуплотнения, обязанная своим возникновением повышенной трещиноватости пород, заполненных минерализованными газоводными растворами. Вероятно, такие зоны не могут быть выдержаны в глобальном плане, они реальны только для стабильных структур, в то время как в подвижных областях должны фиксироваться как зоны аномального пластического давления. Ниже гранулит-эклогитовой переходной зоны, согласно расчетам, преобладают процессы эклогитизации. Хорошо экспериментально изучена эклогитизация базальтов, а полученные термодинамические параметры соответствуют таковым низов зоны перехода от океана к континенту и верхней мантии. Химический состав пород, видимо, тоже близок к базальтам, представляя собой либо корни вулканических камер, сложенные дериватами основной и средней магм, либо интрузивные аналоги базальтов, не достигшие поверхности.

На основании термодинамического расчета и разработанного метода оценки давления флюида подтверждена гипотеза о метаморфической природе "гранитной" и "базальтовой" сейсмических оболочек, конкретизировано положение метаморфических фаций в разрезе литосферы. Показано, что метаморфические процессы сопровождаются поглощением эндогенной энергии, составляющей первые проценты от конвективных теплопотерь Земли на современном этапе.

По приведенным данным исследований можно составить петрохимическую модель земной коры и ее геохимической эволюции в ходе эрозии поднятых блоков и преобразования вещества — в опущенных. Впервые появляется возможность соединить региональные и генетические закономерности осадочного процесса с темпами вулканизма-магматизма и тектоники, показать реальную геохимическую эволюцию литосферы и предсказать дальнейшую ее направленность.

Для корректного выполнения такой работы необходимы специальные исследования геоэнергетической роли живого вещества. Здесь впервые предпринята попытка осветить картину эволюции углерода через трофические цепи организмов, преобразование биогенного вещества к физико-химическим процессам и конечным продуктам (горючим ископаемым, продуктам распада органики и другим соединениям углерода). При всей гипотетичности схемы отвергнуть ее невозможно, и если эклогиты действительно опускаются на значительные глубины в мантию, то сохранившиеся в них реликты карбонатно-углистого вещества с большой вероятностью могут преобразоваться в алмазы.

Впервые приведена модель массово-энергетического баланса земной коры. Ценность ее не столько в количественных оценках, сколько в доказательстве обмена коры с мантией как неотъемлемого элемента развития земной коры и мантии. Такой обмен представляется реальным и для нижележащих геосфер, следовательно, есть все основания описывать и оценивать Землю в целом как совокупность взаимокompенсированных геосферных круговоротов вещества и энергии. Такой подход еще не получил должного признания по той причине, что до настоящего времени отсутствуют прямые факты поступления вещества в мантию. Однако по имеющимся оценкам продукты вулканизма по своим масштабам за историю Земли превышают массу земной коры. При этом не учитывалась интрузивная деятельность и возможность наращивания коры снизу.

В соответствии со структурой энергетики земной коры конвективный вынос эндогенного тепла составляет 5—6% от общих теплопотерь Земли. Приведена также оценка экзогенной составляющей, высвобождаемой из органического вещества в количестве <1% и в виде энергии свободных поверхностей при литификации осадка.

Если конвективный вынос эндогенного тепла, как правило, сосредоточен в локальных структурах и играет заметную роль в их энергетическом балансе (вулканические аппараты, области разгрузки современных гидротермальных и газовых систем), то экзогенная энергия рассеивается и лишь в редких случаях (подземное горение углей, торфов, серы, битумов и др.) формирует локальные экзотермические аномалии. Совершенно особо следует рассматривать роль экзогенной энергии в существовании и эволюции живого вещества. Эта энергия является движущей и организующей силой массообмена, которая и концентрируется в основном в почвенном слое нашей планеты.

## ЛИТЕРАТУРА

- Айзекс Д.Д.* Природа в жизни океана // *Океан*. М.: Мир, 1971. С. 99—122.
- Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеониздат, 1966. 296 с.
- Алиев Ф.С.* К вопросу о диагенезе глинистых пород Бакинского архипелага // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127, № 6. С. 1263—1264.
- Амосов Г.А.* Диагенетические потери органического вещества и статистика // Тр. ВНИГРИ. 1978. Вып. 400. С. 36—42.
- Артюшков Е.В.* Гравитационная конвекция в недрах Земли // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1968. № 9. С. 3—17.
- Архангельский А.Д.* Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных горных пород // Бюл. МОИП. Отд. геол. Н.С. 1936. Т. 5, № 3/4. С. 199—280.
- Базилевич Н.И.* Биохимия Земли и функциональные модели обменных процессов природных экосистем // Тр. Биогеохим. лаб. 1979. Т. 17. С. 55—74.
- Балицкий В.С.* и др. Формы растворения кремнезема // Тр. VIII совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971. С. 91—102.
- Белов Н.В.* Геохимические аккумуляторы // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1952. Вып. 7. С. 73—80.
- Белоусов В.В.* Земная кора и верхняя мантия материков. М.: Наука, 1966. 176 с.
- Беус А.А.* Геохимия литосферы. М.: Недра, 1972. 296 с.
- Боганик Н.С.* К определению значения радиогенного тепла в современном тепловом режиме земной коры // Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972. С. 90—94.
- Богоров В.Г.* Жизнь океана // За тайнами Нептуна. М.: Мысль, 1976. С. 226—277.
- Будыко М.И., Берлянд Т.Г., Ефимова Н.А.* и др. Тепловой баланс Земли. Л.: Гидрометеониздат, 1978. 41 с.
- Валишко М.Г.* Закономерности формирования месторождений солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 213 с.
- Василевский М.М., Ротман В.К.* Мезокайнозойские вулканогенно-рудные формации Охотско-Ниппонской геосинклинальной области // Рудоносность вулканогенных формаций. М.: Недра, 1965. С. 35—43.
- Вернадский В.И.* История минералов земной коры. М.: Госгеохимиздат, 1933. Т. 2: История природных вод. Ч. 1. 340 с.
- Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 4. 652 с.
- Винклер Г.* Генезис метаморфических пород. М.: Недра, 1979. 247 с.
- Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
- Виноградов А.П., Ярошевский А.А., Ильин Н.П.* Физико-химическая модель разделения элементов в процессе дифференциации вещества мантии // Геохимия. 1970. № 4. С. 13—20.
- Власов Г.М.* О двух типах гидротермальной аргиллизации // Геология рудных месторождений. 1965. Т. 7, № 5. С. 50—56.
- Власов Г.М.* Геологические аспекты проблемы геотермии // Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971. С. 68—75.
- Власов Г.М., Василевский М.М.* Генезис и взаимоотношения вторичных кварцитов и пропилитов Среднего Камчатского хребта // Проблемы вулканизма. М.: Наука, 1959. С. 319—323.
- Вовк И.Ф.* Проблемы радиогенной метаморфизации природных вод и горных пород // Литология и полез. ископаемые. 1974. № 1. С. 86—95.
- Вовк И.Ф.* Радиолит подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 231 с.
- Вовк И.Ф.* Радиолит подземных вод как механизм геохимического превращения энергии радиоактивного распада в осадочных породах // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 4. С. 34—43.
- Вознесенский А.И.* Седименто- и литогенез олигоценовых отложений Приаралья. М.: Наука, 1978. 132 с.
- Войткевич Г.В.* Проблемы радиогеологии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 352 с.
- Вульфсон В.И.* Химические процессы в морях и океанах. М.: Наука, 1966. 213 с.
- Гавриленко Е.С., Дерпгольц В.Ф.* Глубинная гидросфера Земли. Киев: Наук. думка, 1971. 172 с.
- Гаврусевич Б.А.* Основы общей геохимии. М.: Недра, 1968. 228 с.
- Гапеев А.А.* Твердые горючие ископаемые. М.: Госгеолтехиздат, 1949. 336 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Гаррелс Р.М., Маккензи Д.* Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974. 272 с.

- Гзовский М.В., Михайлова А.В. Энергетика тектонических процессов // Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972. С. 120—137.
- Гинзбург И.И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 300 с.
- Гозель Ж. Геотермия. М.: Мир, 1978. 171 с.
- Гольберг Е., Алаер Л. Атомы, звезды и туманность. М.: Гостехиздат, 1948. 211 с.
- Гольд Т. Происхождение природного газа и нефти // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1986. Т 31, N 5. С. 67—76.
- Гуцало Л.К. Радиолиз воды как источник свободного кислорода в подземной гидросфере // Геохимия, 1971. N 12. С. 1473—1481.
- Дажо Р. Основы экологии. М.: Прогресс, 1975. 416 с.
- Дворов В.И. Энергетика прибрежного гипергенеза и диагенеза осадков // Литология и полез. ископаемые. 1981. N 4. С. 44—57.
- Дерпгольц В.Ф. Вода во Вселенной. Л.: Недра, 1971. 224 с.
- Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В. Развитие в Сибири учения о метаморфизме // Геология и геофизика. 1977. N 11. С. 109—114.
- Докучаев В.В. О зональности в минеральном царстве // Зап. Санкт-Петербург. геогр. о-ва. 1899. Ч. 37. С. 145—158.
- Дольников В.А., Зверев В.П. Энергетический эффект термической аномалии Янгантау // Литология и полез. ископаемые. 1981. N 4. С. 26—33.
- Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара // ИГЕМ АН СССР. 1959. Вып. 14. С. 26—40.
- Жемчужников Ю.А. Петрографическая типизация гумусовых углей СССР // Тр. XVII сес. МГК. М.: Изд-во АН СССР, 1939. Т. 1. С. 335—341.
- Заварзин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. М.: Наука, 1972. 192 с.
- Зверев В.П. Энергетика гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза. М.: Наука, 1983. 135 с.
- Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Наука, 1987. 184 с.
- Зеленов К.К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 216 с.
- Зубин М.И., Мелекесцев И.В. Четвертичные кальдеры Камчатки // Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971. С. 68—80.
- Зюсс Э. Происхождение Альп. 1875. 213 с.
- Иванов В.В. Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 1965. 53 с.
- Иваишв П.В. Значение биологических факторов в выветривании пород и минералов // Биогеохимия зоны гипергенеза. М.: Наука, 1971. С. 30—50.
- Ильин В.А. Исследование энергетики геохимических процессов в областях разгрузки современных гидротерм // Изв. вузов. Геология и разведка. 1973. N 10. С. 18—23.
- Ильин В.А. Исследование энергетического баланса современных гидротермальных систем. М.: Наука, 1977. 106 с.
- Ильин В.А. Энергетика современных гидротермальных систем. М.: Наука, 1983. 136 с.
- Ильин В.А., Щербаков А.В. Геохимия и энергетика круговорота вещества при формировании земной коры в активных структурах Мирового океана // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, N 5. С. 1184—1189.
- Казыцын Ю.В. Метасоматоз в земной коре. Л.: Недра, 1979. 208 с.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
- Кедров Б.М., Ильин В.А., Щербаков А.В. Методология исследований проблемы энергетики Земли // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, N 3. С. 680—683.
- Керн Р., Вайсброт А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
- Кононов В.И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М.: Наука, 1965. 147 с.
- Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983. 216 с.
- Кононов В.И., Ильин В.А. О состоянии и поведении воды в земных недрах в связи с процессами метаморфизма // Значение структурных особенностей воды и воды растворов для геологической интерпретации. М.: ВИМС. 1971. С. 35—65.
- Копорулин В.И. Условия накопления и литогенез нижнемеловых отложений Зырянской впадины. М.: Наука, 1979. 180 с.
- Коржинский Д.С. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1955. N 1. С. 52—64.
- Коржинский Д.С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах // Геология руд. месторождений. 1965. N 5. С. 3—12.
- Коссовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 191 с. (Тр. ГИН; Вып. 63).
- Коссовская А.Г. Проблемы минералогии // Литология в исследованиях Геологического института. М.: Наука, 1980. С. 118—158.
- Коссовская А.Г., Шутлов В.Д. Фации регионального эпигенеза и метагенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1963. N 7. С. 3—18.
- Кропоткин П.Н. Основные проблемы энергетики тектонических процессов // Там же. 1948. N 5. С. 89—104.
- Кудельский А.В., Бурак В.М. Газовый режим Припятского прогиба. Минск: Наука и техника, 1982. 173 с.
- Кузнецов С.И. Изучение возможности современного образования метана в газонефтеносных фациях района Саратова и Бугуруслана // Микробиология. 1950. Т. 19, N 3. С. 21—27.
- Кузнецов С.И., Каравайко Г.И. Роль микро-

- организмов в геохимических процессах передвижения элементов в земной коре // *Тр. Биогеохим. лаб.* 1979. Т. 17. С. 91—100.
- Ларин В. Н.* Гипотеза изначально гидридной Земли. М.: Недра, 1980. 216 с.
- Лебедев В. И.* О природе экзотермических эффектов каолина // *Докл. АН СССР.* 1953. Т. 89, N 2. С. 335—338.
- Лебедев В. И.* О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1954. N 4, С. 50—74.
- Левин Б. Ю., Маева С. В., Сафронов В. С.* Термическая история Земли и родственных ей планет // *Энергетика геологических и геофизических процессов.* М.: Наука, 1972. С. 38—51.
- Лисицин А. П.* Процессы океанической седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
- Лисицин А. П.* Вклад эндогенного вещества в океаническую седиментацию // *Литология на новом этапе развития геологических знаний.* М.: Наука, 1981. С. 20—44.
- Ломоносов М. В.* О слоях земных. СПб., 1750. 211 с.
- Лукашевич И. Д.* Неорганическая жизнь Земли. СПб., 1911. Ч. I—III.
- Львович М. И.* Круговорот воды и водные ресурсы // *Круговорот воды.* М.: Знание, 1966. 113 с.
- Любимова Е. А.* Термика Земли и Луны. М.: Наука, 1968. 278 с.
- Магницкий В. А.* Основы физики Земли. М.: Геодезиздат. 1953. 290 с.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических пород. М.: Наука, 1965. 327 с.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 200 с.
- Менард Г. У.* Геология дна Тихого океана. М.: Мир, 1966. 275 с.
- Молчанов В. И.* Генерация водорода в литогенезе. Новосибирск: Наука, 1981. 144 с.
- Монин А. С., Романкевич Е. А.* Проблемы биогеохимии Мирового океана // *Тр. Биогеохим. лаб.* 1979. Т. 17. С. 74—84.
- Монюшко М. А.* О связывании воды морскими глинистыми отложениями // *Глины, их минералогия и практическое значение.* М.: Наука, 1970. С. 194—196.
- Набоко С. И.* Вулканические эксгальции и продукты их реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 304 с.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 168 с.
- Назаркин Л. А.* Влияние темпа седиментации и эрозийных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1979. 336 с.
- Наковник Н. И.* Вторичные кварциты и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М.: Недра, 1964. 350 с.
- Наковник Н. И.* Вулканогенно-метасоматическая формация вторичных кварцитов СССР и полезные ископаемые, связанные с ней // *Рудоносность вулканогенных формаций.* М.: Недра, 1965. С. 35—44.
- Наливкин Д. В.* Учение о фациях. Л.: ОНТИ, 1934. 208 с.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
- Овчинников А. М.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
- Огильви Н. А.* Вопросы теории геотемпературных полей в приложении к геотермическим методам разведки подземных вод // *Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли.* М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 51—85.
- Пампура В. Д.* Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1985. 152 с.
- Панюков П. Н.* Об энергетике геологических процессов: Тез. докл. // *Бюл. МОИП. Отд. геол.* Н.С. 1953. Т. 28, N 4. С. 101—102.
- Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.
- Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 424 с.
- Перельман А. И.* Геохимические аспекты энергетики стратисферы // *Литология и полез. ископаемые.* 1981. N 4. С. 142—146.
- Перельман А. И.* Изучая геохимию... (О методологии науки). М.: Наука, 1987. 152 с.
- Петров В. В., Макрыгина В. А.* Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, 1975. 342 с.
- Пилипенко Г. Ф.* Геотермический режим и ресурсы термальных газов горы Янгантау в Башкирии // *Геотермические исследования и использование тепла Земли.* М.: Наука, 1966. С. 304—312.
- Поляк Б. Г., Кропоткин П. Н., Макаренко Ф. А.* Основные проблемы геознергетики // *Энергетика геологических и геофизических процессов.* М.: Наука, 1972. С. 7—26.
- Пресс Ф.* Гравитационная неустойчивость литосферы // *Сила тяжести и техника.* М.: Мир, 1976. С. 29—38.
- Пустовалов Л. В.* Петрография осадочных пород. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1940. Ч. 1. 475 с.
- Пустовалов Л. В.* Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение // *О вторичных изменениях осадочных пород.* М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 3—52.
- Пустовалов Л. В.* О состоянии и основных направлениях дальнейшего развития геологической науки // *Сов. геология.* 1964. N 8. С. 3—35.
- Ревердатто В. В.* К вопросу об ионном замещении (катионном обмене) при процессах щелочного метасоматоза // *Геохимия.* 1964. N 8. С. 763—776.
- Ронов А. Б., Гирин Ю. П.* Осадочная дифференциация в платформенных и геосинклинальных бассейнах // *Там же.* 1968. N 7. С. 763—776.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А.* Новая модель хи-

- мического строения земной коры // Там же. 1976. N 12. С. 1763—1795.
- Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И.* К вопросу о форме нахождения кремнезема в водных растворах // Там же. 1968. N 8. С. 957—961.
- Сауков А.А.* Геохимия. М.: Наука, 1966. 487 с.
- Скопинцев Б.А.* Некоторые результаты изучения органического вещества в морских водах // Современные осадки морей и океанов. М., 1961. С. 285—291.
- Скопинцев Б.А.* О балансе органического углерода в водах Мирового океана // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174, N 6. С. 1417—1420.
- Смирнов С.И.* Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1971. 220 с.
- Смирнов Я.Б.* Земной тепловой поток и проблемы энергетики геосинклинали // Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1982. С. 52—74.
- Смирнов Я.Б.* Геотермическая карта Северной Евразии и методы анализа термической структуры литосферы. М.: ГИН АН СССР, 1986. 180 с.
- Смолдинг Д.Б.* Конвективный массоперенос: Пер. с англ. М.: Энергия, 1965. 318 с.
- Смыслов А.А., Моисеев У.И., Чадович Т.З.* Тепловой режим и радиоактивность Земли. Л.: Недра, 1979. 192 с.
- Соболев В.С.* Строение верхней мантии и способы образования магмы. М.: Наука, 1973. 34 с.
- Сорохтин О.Г.* Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974. 182 с.
- Стадников Г.Л.* Происхождение углей и нефти. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.
- Страхов Н.М.* К вопросу об общей теории осадочного процесса // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1950. N 4. С. 103—146.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Гостеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанического литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.
- Тимофеев П.П.* Юрская угленосная формация Южной Сибири. М.: Наука, 1970. 208 с.
- Тимофеев П.П.* Советская литология и пути ее развития // Литология на новом этапе развития геологических знаний. М.: Наука, 1981. С. 6—20.
- Тимофеев П.П.* Роль литологии в развитии геологической науки // Будущее геологической науки. М.: Наука, 1985. С. 17—25.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н.* Эволюция бассейнов седиментации в истории Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. N 7. С. 10—34.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н., Зверев В.П.* Эволюция массы природных вод Земли и осадочный процесс // Докл. АН СССР. 1983. Т. 288, N 2. С. 444—447.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы гидрогеохимии литогенеза. Литология и полез. ископаемые. 1972. N 2. С. 32—43.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Энергетические аспекты осадочного процесса // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, N 5. С. 1166—1169.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы энергетики осадочного процесса // Литология и полез. ископаемые. 1979. N 1. С. 3—22.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы энергетики гипергенных процессов // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, N 3. С. 184—188.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В., Ильин В.А.* Энергетика гипергенеза // Литология и полез. ископаемые. 1981. N 4. С. 3—25.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В., Ильин В.А.* Энергетический анализ процессов регионального метаморфизма // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284, N 3. С. 694—698.
- Тихонов А.Н., Любимова Е.А., Власов В.К.* Об эволюции зон плавления в термической истории Земли // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186, N 2. С. 313—315.
- Тихонов А.Н., Любимова Е.А., Власов В.К.* Радиоактивная энергия и процессы расплавления в недрах Земли // Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972. С. 27—38.
- Трухин Ю.П., Петрова В.В.* Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976. 178 с.
- Тугаринов А.И., Войткевич Г.В.* Докембрийская геохронология материков. М.: Недра, 1966. 120 с.
- Ферсман А.Е.* Геохимия // Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 1. 413 с.
- Ферхуген Дж.* Распределение температур и тепловой поток при региональном метаморфизме // Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 17—23.
- Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов: Пер. с нем. М.: Мир, 1967. 113 с.
- Хитаров Н.И., Кусков О.П.* Энергетика земного ядра. М.: Наука, 1978. 49 с.
- Хитаров Н.И., Пугин В.А.* Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия. 1966. N 7. С. 22—28.
- Холодов В.Н.* Ванадий: (Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах). М.: Наука, 1968. 245 с.
- Холодов В.Н.* Постседиментационные преобразования в эллизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). М.: Наука, 1983. 152 с.
- Чирков А.М., Барabanov Л.Н., Башарина Л.А., Зеленов К.К.* Состояние некоторых вулканов летом 1970 г. // Бюл. вулканол. станции. 1972. N 48. С. 33—39.
- Шатский Н.С.* Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей // Совершенствование по осадочным породам. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Вып. 2. С. 101—113.
- Шатский Н.С.* Парагенезы осадочных и вулканогенных пород и формации // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1960. N 5. С. 3—23.
- Швец В.М.* Органическое вещество подземных вод. М.: Недра, 1973. 191 с.
- Швецов П.Ф.* К обоснованию литификационной гипотезы происхождения некоторых положительных геотермических аномалий // Геотермические исследования и использование тепла Земли. М.: Наука, 1966. С. 67—73.

- Шеецов П. Ф.** Геотермические условия мезозойско-кайнозойских нефтеносных бассейнов. М.: Наука, 1974. 130 с.
- Штернберг А. А.** Состояние воды в связи с проблемами глубинного минералообразования // Геохимия. 1962. N 5. С. 313—321.
- Штильмарк В. В.** Экзогенная термальная аномалия горы Янгантау в Западном Приуралье. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 86 с.
- Шубин В. Н., Фрунзе Т. А., Шаранин Ю. И.** Кинетические исследования в импульсном радиолизе. М.: Наука, 1974. 216 с.
- Щербаков А. В.** Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере // Сов. геология. 1956. N 56. С. 72—82.
- Щербаков А. В.** Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
- Щербаков А. В.** Генетические типы фациально-гидрогеохимических сред и их роль в процессах минералообразования // Изв. вузов. Геология и разведка. 1977. N 10. С. 74—79.
- Щербаков А. В.** Сероводород в подземных водах // Природа. 1980а. N 2. С. 43—50.
- Щербаков А. В.** Геохимические особенности газовой оболочки Земли // Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1980б. С. 68—74.
- Щербаков А. В., Дворов В. И.** Энергетика и гидрогеохимия осадочного процесса // Литология на новом этапе развития геологических процессов. М.: Наука, 1981. С. 211—227.
- Щербаков А. В., Козлова Н. Д.** Распространенность водорода в подземных флюидах и связь аномально высоких его содержаний с глубинными разломами на территории СССР // Геотектоника. 1986. N 2. С. 56—67.
- Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н.** Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 235 с.
- Щербина В. В.** Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.
- Шукарев С. А.** Состав земной коры и рассеяние микроэлементов в горных породах и почвах в свете современной химии высоких температур // Химия в естественных науках. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. С. 13—40.
- Эллис А. Дж.** Геохимия гидротерм вулканических районов // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 167—179.
- Энеев Т. М.** Новое в проблеме формирования солнечной планетной системы: Тез. докл. // Проблемы движения и структурообразования в коре и верхней мантии. М.: ТАСС, 1983. С. 3—4.
- Эрлих Э. Н.** Современная структура и четвертичный вулканизм западной части Тихоокеанского кольца. Новосибирск: Наука, 1973. 180 с.
- Arnorsson S. U. N.** Underground temperatures in hydrothermal areas in Iceland as deduced from the silica content of the thermal water // UN symp. on the develop. and util. of geothermal resources. Pisa, 1970. Vol. 13. P. 16—20.
- Banwell C. F.** Physics of the New Zealand thermal area // N.Z. Dep. Sci. Industr. Res. Bull. 1957. Vol. 123. P. 13—19.
- Bödvarsson G.** Exploration and exploitation of natural heat in Iceland // Bull. Volcanol. 1960. Vol. 23. P. 22—28.
- Bödvarsson G.** Physical characteristics of natural heat resources in Iceland // UN conf. new sources energy. Rome, 1961. P. 513—541.
- Burst J. F.** Diagenesis of gulf coast clay sediments and its possible relation to petroleum migration // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1969. Vol. 53, N 1. P. 73—93.
- Ellis A. J., Mahon W. J.** Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. Pt 2 // Geochim. et cosmochim. acta. 1967. Vol. 31. P. 118—127.
- Escola P.** On the principles of metamorpher Gesteine // Die Entstehung der Gesteine. B., 1939.
- Fournier R. O., Rowe J. J.** Estimation of underground temperatures from silica content of water from hot spring and wet steam fields // Amer. J. Sci. 1966. Vol. 264, N 9. P. 215—231.
- Fournier R. O., Truesdell A. H.** An empirical Na—K—Ca geothermometer for natural waters // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. Vol. 37, N 5. P. 1255—1275.
- Frank E. U.** Über kritisches Wasser als Elektrolytische // Angew. Chem. 1969a. N 10. S. 309.
- Frank E. U.** Über kritisches Wasser als Elektrische Lösungsmittel // Ibid. 1969b. 1973. N 10. S. 309—312.
- Goto K. J.** States of silica in aqueous solution. 2. Solubility of amorphous silica // J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. 1955. Vol. 76. P. 413—424.
- Hurvey R. D., Vitaliano C. J.** Woll rock alteration in the Goldfield district, Nevada // J. Geol. 1964. Vol. 72. P. 564—579.
- Keep C. E., Ward H. L.** Drilling against high rock pressures with particular references to operations conducted in the Khaur field // Inst. Petrol. Geol. J. 1934. Vol. 20. P. 26—41.
- Keller W. D.** Diagenesis in clay minerals — a review // Clays and Clay minerals. N.Y.: Macmillan, 1963. P. 136—157.
- Morgan P.** The thermal structure and thermal evolution of the continental lithosphere // Physics and chemistry of the Earth. Pergamon press, 1984. P. 107—193.
- Morrey G. W., Hesselgesser J. M.** The solubility of some minerals in superheated steam of high pressures // Econ. Geol. 1951. Vol. 46. P. 137—145.
- Moses P. L.** Geothermal gradients // World Oil. 1961. Vol. 152, N 6. P. 79—82.
- Okamoto G. et al.** Properties of silica in water // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. Vol. 12, N 1/2. P. 315—321.
- Olphen V.** Clay-organic complexes and the retention of hydrocarbons by sour rocks // Proc. Intern. clay conf. N.Y.: Macmillan, 1963a. Vol. 1. P. 307—317.
- Olphen V.** Compaction of clay sediments in the range of molecular particle distances // Clays and Clay Miner. 1963b. Vol. 13. P. 178—187.
- Paces T.** Letters of the editor: A systematic deviation from Na—K—Ca geothermometer below 75° and above 10<sup>-4</sup> atm P<sub>CO<sub>2</sub></sub> // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol. 39. P. 541—544.
- Powers M. C.** Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1967. Vol. 51, N 7. P. 1240—1254.



- Sestini G.* Supercating of geothermal steam // UN symp. of the develop. and util. of geothermal resources. Piza, 1970. Vol. 2, pt 1. P. 170—182.
- Siever R.J.* Silica solubility 0—200°C and diagenesis of siliceous sediments // *J. Geol.* 1962. Vol. 70, N 1. P. 313—321.
- Skempton A.W.* Notes on the compressibility of clays // *Quart. J. Geol. Soc. London*, 1944. Vol. 100, pt 2. P. 119—135.
- Steiner A., Econ D.* Hydrothermal rock alteration at Wairakey, New Zealand // *Econ. Geol.* 1953. Vol. 48. P. 211—218.
- Tardy Y.* Géochemie des alteration études des orenes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strassburg, 1969. 200 p.
- Wallace C.A.* Diagenetic replacement of feldspar by quartz in the Unita Mountain Group, Utah, and its geochemical implications // *J. Sediment. Petrol.* 1976. Vol. 46, N 4. P. 847—861.
- Welham J.K., Craig H.* Methane and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluid // *Geophys. Res. Lett.* 1979. Vol. 6, N 11. P. 829—831.
- White D.E.* Thermal waters of volcanic origin // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1957. Vol. 68. P. 513—534.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Введение .....	5
Часть первая	
ОСНОВЫ ЭНЕРГЕТИКИ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА .....	8
Глава первая	
История проблемы "Энергетика осадочного процесса", ее состояние и пути развития .....	8
Предпосылки изучения энергетики осадочного процесса .....	8
Задачи развития исследований по энергетике осадочного процесса .....	12
Глава вторая	
Методология исследования энергетики Земли .....	13
Энергетически противоположные процессы на Земле .....	13
Комплексный подход к составлению общей структуры энергетического баланса .....	16
Глава третья	
Геохимические зоны литосферы и их газогидрогеохимические особенности .....	22
Общие вопросы фациального анализа .....	22
Основные черты геохимической зональности .....	23
Глава четвертая	
Активные факторы энергообмена в системе литосфера—гидросфера—биосфера—атмосфера—космос .....	33
Основные источники тепловой энергии .....	33
Энергетические аспекты геосфер и космоса .....	39
Часть вторая	
ЭНЕРГЕТИКА ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ .....	55
Глава пятая	
Энергетика процессов в зоне гипергенеза .....	56
Основные параметры зоны гипергенеза .....	56
Энергетика миграции вещества в зоне гипергенеза .....	71
Механизм трансформации солнечной энергии и методы энергетической оценки .....	80
Оценка энергетических эффектов основных гипергенных процессов .....	92
Глава шестая	
Энергетика процессов в зоне седиментогенеза .....	107
Источники и механизмы переноса масс вещества .....	108
Оценка энергетических эффектов деструкции органического вещества в Мировом океане .....	111
Оценка энергетического эффекта переноса и седиментации вещества .....	113
Некоторые аспекты эволюции Мирового океана .....	115
Часть третья	
ЭНЕРГЕТИКА ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ .....	120
Глава седьмая	
Энергетика процессов в зонах диагенеза и катагенеза .....	121
Классификация осадков по признаку их энергетической значимости .....	122
Факторы процессов диагенеза и катагенеза .....	125

Границы выделения связанных вод в подвижное состояние .....	126
Оценка энергетического эффекта .....	131
<b>Глава восьмая</b>	
<b>Энергетика процессов в зонах метазенеза и регионального метаморфизма .....</b>	<b>137</b>
Метаморфические породы и факторы процессов метаморфизма .....	137
Метаморфические фации и реакции .....	139
Методика оценки давления воды при метаморфизме .....	141
Оценка энергетического эффекта процесса метаморфизма .....	143
<b>Глава девятая</b>	
<b>Энергетика современного гидротермального процесса .....</b>	<b>149</b>
Основные черты современных гидротермальных систем .....	149
Оценка термодинамических параметров и химического состава гидротерм в недрах систем .....	153
Оценка надежности количественных геотермометров .....	158
Глубинные температуры в современных гидротермальных системах Камчатки .....	159
Оценка энергетического эффекта гидротермального процесса .....	169
<b>Глава десятая</b>	
<b>Геохимическая эволюция вещества литосферы и энергетики земной коры на современном этапе развития .....</b>	<b>180</b>
Особенности формирования земной коры .....	180
Энергетические черты развития земной коры .....	189
<b>Заключение .....</b>	<b>192</b>
<b>Литература .....</b>	<b>196</b>

Научное издание

**Тимофеев Петр Петрович,  
Щербяков Александр Васильевич,  
Ильин Вадим Александрович**

**ЭНЕРГЕТИКА  
ОСАДОЧНОГО  
ПРОЦЕССА**

*Труды, вып. 418*

*Утверждено к печати  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Геологическим институтом АН СССР*

Художественный редактор *И. Ю. Нестерова*  
Технический редактор *Л. Н. Богданова*  
Корректор *Л. М. Сахарова*

Набор выполнен в издательстве  
на электронной фотонаборной системе

ИБ N 39820

Подписано к печати 08.06.89. Т — 00190  
Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная N 1  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 16,9 Усл.кр.-отт. 17,2  
Уч.-изд.л. 19,4. Тираж 750 экз.  
Тип. зак. 1704. Цена 3р. 90к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12