



ISSN 0024-497X

ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

4

1981

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

СОДЕРЖАНИЕ

Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Общий обзор проблемы «Энергетика осадочного процесса»	3
Тимофеев П. П., Щербаков А. В., Ильин В. А. Энергетика гипергенеза	5
Лебедев В. И. К вопросу об энергетике осадочного процесса и метаморфогенеза	18
Дольников В. А., Зверев В. П. Энергетический эффект термической аномалии Янгантау	26
Вовк И. Ф. Радиолит подземных вод как механизм геохимического превращения энергии радиоактивного распада в осадочных породах	34
Дворов В. И. Энергетика прибрежного гипергенеза и диагенеза осадков	44
Назаркин Л. А. Темп седиментации как энергетический фактор литогенеза	58
Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н. Использование физико-химического моделирования для изучения взаимодействий в системе вода — порода и гидродинамические условия его приложения к реальным гидрогеохимическим процессам	72
Михайлов Б. М., Бронева В. А., Одокий Б. Н., Селиверстов Ю. П., Теняков В. А., Якушев В. М., Богатырев Б. А. Латеритные покровы современной тропической зоны Земли	85
Черняховский А. Г., Макарова О. В., Градусов Б. П., Крылов А. Г. К изучению природы ритмически построенных плиоцен-плейстоценовых толщ молассовой формации Таджикской депрессии	101
Николаева И. В., Матюнина Н. С. Сравнительный гранулометрический анализ зерен глауконита и вмещающих пород	114
Перес Ф. С. О закономерностях концентрации цеолитов в осадочных толщах верхнего мела Молдавской ССР	124

Краткие сообщения

Швецов П. Ф. Еще раз о литогенных источниках внутриземного тепла	139
Перельман А. И. Геохимические аспекты энергетики стратисферы	142

Хроника

Яншин А. Л., Ильин А. В. Третья Международная конференция по фосфоритам	147
---	-----

LITHOLOGY and MINERAL RESOURCES

4

JULY — AUGUST

1981

CONTENTS

<i>Timofeev P. P., Shcherbakov A. V.</i> General review of the problems «Energetics of sedimentary process»	3
<i>Timofeev P. P., Shcherbakov A. V., Iljin V. A.</i> Energetics of hypergenesis	5
<i>Lebedev V. I.</i> On energetics of sedimentary process and metamorphogenesis	18
<i>Dol'nikov V. A., Zverev V. P.</i> Energetic effect of the Yangantau thermal anomaly	26
<i>Vovk I. F.</i> Radiolysis of underground waters as mechanism of geochemical transformation of radioactive decay energy in sedimentary rocks	34
<i>Dvorov V. I.</i> Energetics of near-shore hypergenesis and diagenesis of sediments	44
<i>Nazarkin L. A.</i> Sedimentation rate as an energetic factor of lithogenesis	58
<i>Krainov S. P., Ryzhenko B. N.</i> The use of physico-chemical modelling for studying interactions in the system «water-rock» and hydrodynamic conditions of its application to real hydrogeochemical processes	72
<i>Mikhailov B. M., Bronevoi V. A., Odokii B. N., Selivestrov Yu. P., Tenyakov V. A., Yakushev V. M., Bogatyrev B. A.</i> Lateritic covers of the Earth's recent tropical zone	85
<i>Chernyakhovsky A. G., Makarova O. V., Gradusov B. P., Krylov A. G.</i> On nature of rhythmically composed Pliocene-Pleistocene series of the molassic formation of the Tajik depression	101
<i>Nikolaeva I. V., Matyunina N. S.</i> Comparative granulometric analysis of glauconite grains and enclosing rocks	114
<i>Peres F. S.</i> On regularities of zeolite concentrations in Upper Cretaceous sedimentary deposits of the Moldavian SSR	124

Brief communications

<i>Shvetsov P. F.</i> Once again on lithogenic sources of intracrustal heat	139
<i>Perel'man A. I.</i> Geochemical aspects of stasisphere energetics	142

Chronicles

<i>Yanshin A. L., Iljin A. V.</i> III International Conference on Phosphorites	147
--	-----

УДК 550.41

ОБЩИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ «ЭНЕРГЕТИКА ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА»

ТИМОФЕЕВ П. П., ЩЕРБАКОВ А. В.

Дается краткий обзор статей, посвященных комплексному изучению осадочного процесса, подчеркивается их постановочный, а в отдельных случаях и спорный характер. Отмечается значение поднятых в статьях вопросов, требующих экспериментальных и теоретических разработок.

Важность проблемы комплексного изучения энергетики осадочного процесса не требует доказательств. Сейчас можно считать общепризнанной необходимость накопления знаний по этой проблеме для выявления источников и стоков энергии в процессе преобразования вещественного состава первичных осадков и горных пород. Подсчет энергетического баланса позволяет установить направленность и интенсивность процессов минерало- и породообразования, а также дать количественную оценку общего энергетического потенциала, контролирующего формирование и последующую геохимическую эволюцию минерального и органического состава осадочной оболочки Земли. Следует подчеркнуть, что явления, относящиеся к этой области, еще недостаточно изучены и работа находится в стадии становления. Пока проведено недостаточно экспериментальных и теоретических исследований, опираясь на которые можно было бы уверенно решать вопросы теории литогенеза осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Применяемые до настоящего времени в исследованиях литосферы методы, практически не учитывающие энергетические потенциалы и химическую кинетику, 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 в различных этажах земной коры и мантии.

Противоречивы суждения о природе основных источников энергии разнообразных геохимических процессов, протекающих внутри осадочных толщ, а также значимости этих источников в общем энергетическом балансе земной коры и для ее отдельных, различно развивающихся участков. Между тем накопленные обширные эмпирические материалы требуют систематизации, дальнейшего анализа и обобщения с привлечением новых гипотез, поскольку без этого невозможно как само развитие теории седименто- и литогенеза, так и решение ряда практических задач. Известно, что наука об энергетике земной коры имеет весьма небольшую историю и связана главным образом с фундаментальными работами В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, заложивших основы геоэнергетической теории. Общее состояние этой проблемы кратко изложено в статье П. П. Тимофеева, А. В. Щербакова «Проблема энергетики осадочного процесса» («Литология и полезные ископае-

мые», 1979, № 1). В статье также показана энергетическая роль кислородной атмосферы и подземной гидросферы как активных факторов разрядки потенциальной химической энергии, освещены основные направления и пути исследования энергетического баланса осадочного процесса.

После выхода указанной статьи в свет Междуведомственный литологический комитет АН СССР обратился к ведущим ученым страны с просьбой принять участие в обсуждении проблемных вопросов комплексного изучения энергетики осадочного процесса, первоочередных задач и методов исследования процессов образования и эволюции вещественного состава осадочных толщ под влиянием энергетических факторов как эндогенного, так и экзогенного происхождения. В результате в редакцию журнала «Литология и полезные ископаемые» поступил ряд статей, посвященных дискуссии об энергетических аспектах осадочного процесса и методам его исследований. Большая их часть посвящена общим вопросам изучения энергетики процессов гипергенеза, седименто- и литогенеза. Авторы статей освещают сложные вопросы изучения энергетики осадочного процесса, которые непосредственно связаны с минерало- и пороодообразованием, их изменением, а также формированием многих месторождений полезных ископаемых. В этих статьях сведены и систематизированы не только результаты исследований авторов. В них нашел отражение также богатый фактический материал, полученный в нашей стране за последние годы различными научными и производственными организациями. Не все затронутые в статьях вопросы могут считаться решенными. Многие из них выдвинуты в порядке постановки и требуют углубленного изучения.

Имеются дискуссионные вопросы, по которым высказаны разноречивые мнения. Так, например, нельзя безоговорочно принять точку зрения В. И. Лебедева об энергетике эндогенных процессов. Согласно предположению автора, солнечная энергия, поглощенная при процессах выветривания алюмосиликатов и отчасти других глубинных минералов, имеет решающее значение в энергетике земной коры. Освобождением этой энергии, по его мнению, можно объяснить развитие метаморфических, магматических и тектонических процессов. Признавая за В. И. Лебедевым заслугу в оригинальной постановке проблемы энергетики земной коры, следует отметить, что, к сожалению, автор этой гипотезы исходит только из кристаллохимических данных, не подтверждая свои положения хотя бы элементарным расчетом общего энергетического баланса и анализом механизма и физико-химической сущности эндогенных процессов, в частности регионального метаморфизма. Почти несовместимы представления П. Ф. Швецова и В. П. Зверева о литогенных источниках и стоках внутриземного тепла. Если для П. Ф. Швецова литогенное тепло в термогеохимическом режиме верхнего яруса литосферы несомненно, то В. П. Зверев отрицает его в широком проявлении.

Несомненно, что разносторонний подход к решению этих вопросов и творческая дискуссия по ним с учетом нового экспериментального и полевого фактического материала могут заложить в дальнейшем основы геоэнергетики и дать обоснованные критерии для познания процессов образования и эволюции минерального и органического вещества осадочной оболочки Земли.

Статьи, заказанные МЛК, но по техническим причинам не вошедшие в настоящую подборку, будут печататься в последующих номерах журнала с соответствующими ссылками.

ГИН АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
16.1.1981

УДК 550.41 : 551.3

ЭНЕРГЕТИКА ГИПЕРГЕНЕЗА

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

ВВЕДЕНИЕ

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 — 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 доля экзогенной энергии, вовлекаемой в геологический круговорот, 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.

В нашей стране и за рубежом за последние 10—15 лет накоплен огромный фактический материал по масштабам гипергенного процесса, однако правильное представление о его энергетике может быть получено лишь при комплексном подходе к анализу результатов физического и химического выветривания пород земной коры [8, 9]. При этом главная задача — выявление и количественная оценка основных видов и источников энергии, регулирующих интенсивность, скорость, направленность и масштабы гидрогеохимических и физико-химических процессов. Известно, что экзогенный процесс отличается от эндогенного 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 экзогенном процессе принимает активное участие живое органическое вещество, роль которого в геохимической миграции элементов (особенно в энергетике миграции) трудно переоценить.

Осадочный процесс включает в себя закономерно сменяющие друг друга в пространстве и времени стадии гипергенеза, седиментогенеза и литогенеза. 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 мы выделяем следующие три группы геохимических зон: 1) гипергенеза и седиментогенеза — с преобладающим влиянием лучистой энергии Солнца; 2) диагенеза и катагенеза — переходная; 3) метagenеза и регионального метаморфизма — с преимущественным влиянием внутренней энергии Земли. В настоящей работе будет рассмотрена лишь первая группа. Относительно доли лучистой энергии Солнца, участвующей в геологических процессах, у многих ученых на протяжении ряда лет

формировались различные взгляды. И это вполне оправдано, так как определить ее непосредственно пока не удастся в полной мере, а ошибка в 0,1% (точность актинометрических наблюдений) уже дает величину, сопоставимую с кондуктивными теплотермиями Земли. Тем не менее интересна гипотеза Н. В. Белова [4] и В. И. Лебедева [6] об аккумуляции солнечной энергии алюминием при его переходе из четверной координации (в минералах изверженных и метаморфических пород) в шестерную (в минералах осадочных пород).

Не обсуждая существа этой гипотезы и забегая вперед, укажем, что есть еще более мощные механизмы аккумуляции, а именно процессы дезинтеграции вещества и фотосинтез, идущий при непосредственном участии солнечной энергии. Н. В. Белов и В. И. Лебедев не рассматривают эти процессы, хотя известно, что глинистые минералы имеют диаметр частиц менее 0,001 мм. Такая дисперсность вещества есть свидетельство глубоко зашедшего процесса дезинтеграции, процесса первичного по отношению к предшествующей гидратации плагиоклазов, в результате которой возникают глинистые минералы. Это еще одно доказательство необходимости комплексного подхода к изучаемым явлениям, особенно с точки зрения их энергетики. Здесь уместно заметить, что энергия выделяется из системы в виде тепла лишь в том случае, если нет ее потребителей, когда это все же происходит, то неизбежно изменяются параметры состояния вещества, а следовательно, и направленность процессов. В этом плане и будут рассмотрены нами в статье энергетические аспекты осадочного процесса в зоне гипергенеза.

К зоне гипергенеза мы относим верхнюю часть земной коры, находящуюся под активным воздействием атмогенных и биогенных факторов. В ней миграция химических элементов происходит в газоводных средах при относительно низких температурах и давлениях. В этой зоне идут процессы мобилизации вещества за счет разрушения минералов и горных пород, а также переноса и осаждения его на участках аккумуляции в условиях воздействия солнечной энергии, воды, газов, растительного и животного мира. И хотя коэффициент полезного действия системы этих процессов в суточных, внутрисезонных и годовых энергообменных циклах мал, все же за геологические отрезки времени они совершают гигантскую работу, преобразующую не только состав и строение коренных пород земной поверхности, но также изменяющую внутреннюю энергию многих участков континентальных блоков и их океанических окраин.

Являясь частью геологической науки, энергетика гипергенных процессов широко применяет геологические и физико-химические методы изучения вещественного состава горных пород и газоводных растворов (в частности те, которые разработаны и применяются в литологии, минералогии и гидрогеохимии), приспособлявая их к решению своих задач. Энергетический анализ гипергенного процесса в таком объеме проведен впервые, что позволяет определить его место в энергетике земной коры. В частности, сделана попытка подойти к решению вопроса о соотношениях механизмов трансформации солнечной энергии и уточнить потенциальную энергию поступающего в бассейн седиментации ионного стока, в конечном счете энергию солнечных лучей.

МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ И МЕТОДЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ

Поток солнечной энергии ($0,757 \cdot 10^{17}$ Вт) падает на поверхность Земли и поглощается в соответствии с теплоемкостью физических тел. Вода, обладая самой высокой теплоемкостью, потребляет большую часть этой энергии. В результате повышается кинетическая энергия молекул и происходит испарение. Поскольку сумма испарения равна сум-

ме осадков, то это тепло возвращается атмосфере при конденсации влаги. Таким образом, физический процесс испарение — конденсация можно рассматривать как один из механизмов трансформации солнечной энергии. Здесь важно то, что в ходе этого процесса обеспечивается круговорот воды — мощный фактор перераспределения вещества и энергии. Гораздо сложнее механизм воздействия солнечного потока на твердое вещество. В отличие от воды оно гетерогенно, а различные минералы обладают разными коэффициентами теплового расширения. В результате суточных и сезонных колебаний температуры порода начинает испытывать механическое воздействие со стороны составляющих ее минералов и тем большее, чем больше амплитуда этих колебаний. В конечном счете, когда превышает предел прочности, в породе возникает микротрещиноватость. Начинается процесс разрушения — дезинтеграции породы, обнажаются новые поверхности, при этом совершается работа с поглощением солнечной энергии.

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 объеме. 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 ω , σ — удельная объемная и поверхностная энергии; V_1 — объем, S_1 — площадь свободной поверхности. В этом случае полная энергия минерала (породы) $E = E_{об} + E_{пов} = \omega V_1 + \sigma S_1$ (1). При дезинтеграции изменяется объем и площадь свободной поверхности (V_2 и S_2), что можно выразить следующим уравнением:

$$\omega V_1 + \sigma S_1 + E_{дез} = \omega V_2 + \sigma S_2. \quad (2)$$

Тогда работа дезинтеграции будет равна

$$E_{дез} = \omega (V_2 - V_1) + \sigma (S_2 - S_1) = \omega \Delta V + \sigma \Delta S. \quad (3)$$

Исследование этого уравнения с полной очевидностью 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 мм³, а площадь 24 мм². Будем последовательно уменьшать диаметр частиц вдвое, тогда 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. 1. Очевидно, что при делении частиц до размеров глинистой фракции (менее 0,001 мм) общая площадь свободной поверхности увеличивалась более чем в 2000 раз. Соответственно изменились поверхностная и объемная энергии. Не удивительно поэтому, что мелкие частицы более подвержены растворению, ведь объемная энергия частицы перешла в поверхностную и повысилась реакционная способность — частица становится химически неустойчивой. Следовательно, для породы диспергация частиц при дезинтеграции является мощным фактором формирования химической их неустойчивости. Таким образом выясняется разносторонняя роль теплового воздействия солнечных лучей на твердую фазу: во-первых, механическое разрушение породы, во-вторых, повышение общего запаса активной энергии в продуктах выветривания и способности их к перемещению, в-третьих, как следствие, формирование ее химической неустойчивости.

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 ²	Объем частицы, мм ³	Площадь свободной поверхности 1 г породы, мм ² /г
Пески	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	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^4$
Супеси	$3,3 \cdot 10^4$	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	$3,072 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^5$
Суглинки	$1,6 \cdot 10^7$	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	$2,457 \cdot 10^4$	$7,45 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^6$
Глины	$8,5 \cdot 10^9$	0,0009	$4,915 \cdot 10^4$	$9,31 \cdot 10^{-10}$	$2,36 \cdot 10^6$
	$6,8 \cdot 10^{10}$	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	$7,864 \cdot 10^5$	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$3,78 \cdot 10^7$

В силу постоянно действующего круговорота воды в поверхностных условиях нашей планеты необходимо рассмотреть процесс смачивания. Подавляющее большинство пород смачивается, т. е. обладает свойством удерживать на своей поверхности определенное количество воды. Выше мы указывали на энергетическую 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. В свою очередь, образовавшиеся 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 выделяющегося тепла, видимо, отражает разницу в величинах энергий связей, а движущей силой является тепло конденсации воды на активных центрах.

Таким образом, смачивание — процесс образования физически связанных вод. Количество таких вод неодинаково и особенно велико у тонкодисперсных пород. Наиболее прочносвязанные воды образуются вблизи координационно ненасыщенных ионов кристаллической решетки (Si и Al), в пределе достигая монослоя, что по экспериментальным данным составляет $0,1 \omega_{\text{мг}}$ (максимальной гигроскопичности). Вода дальней гидратации (рыхлосвязанная, полислойная) образуется вблизи структурных групп (OH^-) и обменных катионов (Na, K, Ca и др.), не превышая по массе $0,9 \omega_{\text{мг}}$. В микрокапиллярах диаметром меньше $300 \text{ \AA}$ ($3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$) 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, достигая содержания, равного $\omega_{\text{об}} - \omega_{\text{ммв}}$ ($\omega_{\text{об}}$ — 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 энергии свободной поверхности, аккумулированной при дезинтеграции, в тепло, используемое при других процессах.

Согласно закону сохранения энергии процесс смачивания можно описать следующим уравнением:

$$\sigma(S_2 - S_1) + \omega(V_2 - V_1) = \sigma(S_3 - S_2) + \omega(V_3 - V_2) + E_{\text{смач.}} \quad (4)$$

В левой части — энергия дезинтеграции. Преобразуя уравнение, получаем

$$E_{\text{дез.}} - E_{\text{см}} = \sigma(S_3 - S_2) + \omega(V_3 - V_2). \quad (5)$$

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. 1). Тепло, выделенное при смачивании и аккумулированное связанной водой в объеме $V_3 - V_2$, увеличивает кинетическую энергию молекул последней, что при определенных условиях может привести либо к выходу частицы с поверхности кристалла в воду, либо, наоборот, к связыванию воды в структуре минерала. Третий возможный случай состоит в эквивалентном объеме частицы на протон или ион из раствора. В первом случае происходит выщелачивание (растворение), во втором — гидратация, в третьем — гидратация и метасоматоз. Какой из этих процессов будет развиваться, зависит от энергии связи частиц в кристалле, его кристаллохимической структуры и степени дисперсности твердой фазы. Последнее немало важно, поскольку, как видно из вышеописанного, от дисперсности будет зависеть количество связанной воды, а следовательно, и запас в ней активной энергии.

Кристаллохимические представления о структуре минералов позволили выделить ряды их устойчивости [7]. В ряду силикатов: оливин → гиперстен → авгит → роговая обманка → биотит → кварц и в ряду алюмосиликатов: Са-плагиоклаз → Са-На-плагиоклаз → На-Са-плагиоклаз → К-полевошпат → 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. Устойчивыми являются кварц и минералы группы глин. Чаще всего силикаты в зоне гипергенеза подвергаются гидролизу, т. е. частичному или полному химическому разложению. Алюмосиликаты замещаются гидрослюдами и минералами группы глин в силу близости их структуры. Последнее важно еще и потому, что плагиоклазы составляют около 60% массы земной коры. В зоне гипергенеза происходит перестройка алюминия из четверной координации (в глубинных минералах) в шестерную (в гидраргиллитовых слоях глинистых минералов) и затрачивается громадная по своим масштабам энергия. Глинистые минералы, оказавшись на большой глубине в условиях высоких температур и давления, начинают перекристаллизовываться, при этом должна выделяться аккумулированная энергия. Такова сущность гипотезы Н. В. Белова и В. И. Лебедева.

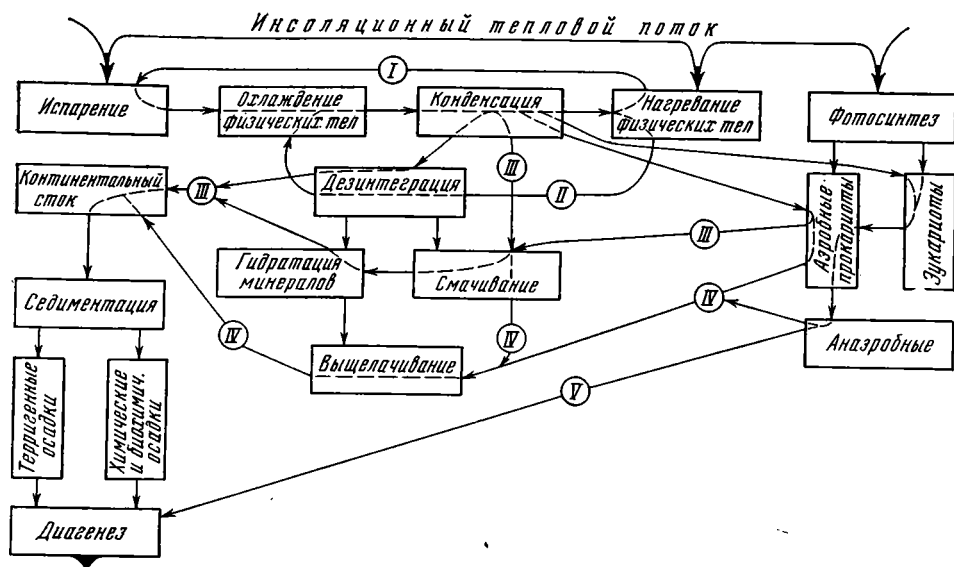
Вспомним, однако, что образованию глинистых минералов предшествуют дезинтеграция и смачивание, а процесс гидратации можно рас-

смачивать как предельный случай смачивания, когда физически прочно связанная вода монослоя переходит в химически связанную или идет протонный метасоматоз, сопряженный с привносом — выносом отдельных ионов. При образовании новой химической связи всегда получается выигрыш энергии. Изучая породы зоны гипергенеза, мы отмечаем, что максимальному изменению подвергаются изверженные и метаморфические породы, при этом наиболее неустойчивы пироксены и плагиоклазы. Осадочные породы подвержены главным образом физическому воздействию. Поэтому важно рассмотреть поведение пород первого класса и вскрыть закономерность процессов растворения — кристаллизации. Классический подход к минеральным изменениям в зоне гипергенеза по системе твердое вещество — растворение — образование в растворе нерастворимого вещества — выпадение последнего в осадок, по-видимому, неудовлетворителен, так как не может объяснить все наблюдаемые здесь закономерности. Во-первых, наблюдения показывают, что идет не простое растворение — кристаллизация, а замещение первичных минералов с полным сохранением их формы и объема. Обратим внимание на тот факт, что устойчивые минералы зоны гипергенеза состоят практически из тех же элементов, что и глубинные. Реакция начинается на контакте твердого вещества с водой.

В плагиоклазах и слюдах, по структуре близких к структуре глин, происходит вынос катионов, в первую очередь крупных ($\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe}$). Протон, внедряясь на их место в пространственной структуре, разделяет ее на слои из кремнекислородных тетраэдров и октаэдров гидрагиллита, 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 алюминия, 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 аккумулирована свободная энергия. Нет сомнения, что ее источником является внутренняя энергия минерала, выделенная на поверхность 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, а также поверхностный и подземный ионные стоки. Континентальный сток обеспечивает седиментацию во внутренних и океанических бассейнах (см. фигуру).

Следовательно, из всех рассмотренных процессов только дезинтеграция может активно аккумулировать солнечную энергию. Остальные гипергенные процессы в сущности являются механизмами ее трансформации из одного вида в другой. Рассмотренный механизм стал действовать с момента появления в геологической истории Земли гидросферы, при регулярном круговороте воды, обеспечившем концентрацию аккумулированной солнечной энергии в процессе седиментогенеза. С возникновением биосферы на первый план выдвигается фотосинтез как мощный фактор аккумуляции солнечной энергии. В свою очередь явление фотосинтеза как биологического процесса стало 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, т. е. в состоянии кажущегося покоя реакции продолжают идти, но разложение уравнивается синтезом. Однако следует иметь в виду, что для прохождения таких антагонистических процессов, как катаболизм и анаболизм, требуются определенные затраты энергии. Опыт показывает, что энергии, выделяющейся при катаболизме, как правило, не хватает для поддержания динамического равновесия с процессами анаболизма [5]. Источником



Механизмы трансформации, обусловленные периодическими колебаниями температуры: I — испарение и конденсация воды ($4,04 \cdot 10^{16}$ Вт); II — механическое разрушение пород ($n \cdot 10^{12}$ Вт). Длительные геологические циклы трансформации: III — сток взвешенного вещества ($8,42 \cdot 10^{11}$ Вт); IV — сток растворенного вещества ($5,4 \cdot 10^{11}$ Вт); V — остаточные продукты жизнедеятельности организмов ($3,7 \cdot 10^{11}$ Вт)

энергии этих процессов являются окислительно-восстановительные реакции, в основе которых лежит процесс переноса электрона от восстановителя к окислителю. С точки зрения физикохимии изменение свободной энергии таких реакций описывается уравнением $\Delta G = nFEh$, (6). В отличие от физико-химических стандартных условий в физиологических процессах $pH=7$, а не нулю [5], тогда $Eh=0,0434 \Delta G/n + 0,414$ (7), где Eh — окислительно-восстановительный потенциал, ΔG — изменения свободной энергии реакции, n — число электрохимических эквивалентов (электронов или атомов водорода), F — число Фарадея.

Таким образом, биосфера регулирует содержание в атмосфере основных газов (CO_2 , O_2 , N_2), участвует в процессах окисления-восстановления пород и руд и отмершего органического вещества. Кроме того, часть органического вещества захороняется с осадком, вследствие чего происходит непосредственная аккумуляция солнечной энергии, вовлекающейся в длительный геологический круговорот.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Границы зоны гипергенеза можно определить тем диапазоном, в котором возможно осуществление наиболее важных геохимических процессов. Тогда верхняя ее граница будет обусловлена высотой выбро-

сов вулканических газов и пыли (около 30 км), а нижняя — глубиной проникновения кислорода и биологических форм жизни. Мощность зоны гипергенеза на суше точно определить затруднительно — подзона окислительных процессов захватывает в среднем глубины до 200—300 м, а в таких артезианских бассейнах, как Закарпатский, Иртышский и Приташкентский, — до 1000 м и более. Ниже располагается подзона восстановления, связанная с процессами биохимического продуцирования H_2S . В Поволжье и Прикамье эта подзона распространена на глубинах от 100 м на севере и юге до 1000—3000 м на востоке [10].

Изменение температуры по амплитуде в различных точках поверхности Земли составляет $160^\circ C$ (от -75 до $+85^\circ$), однако для расчетов важно значение суточных колебаний, особенно контрастное для горных областей ($20^\circ C$). Изменение температуры не только влияет на скорость химических реакций, но и управляет круговоротом воды и летучих компонентов, а также регулирует биохимические процессы. Давление изменяется от 10^5 Па для земной поверхности до 10^8 Па в глубоких частях океана (в среднем $4 \cdot 10^7$ Па). В породах давление проявляется не столько своим непосредственным влиянием на выщелачиваемость и растворимость пород, сколько способностью удерживать в водных растворах определенное количество компонентов. Высокое давление препятствует процессу выделения летучих соединений. Сильно пониженное давление, наоборот, вызывает быстрое выделение летучих компонентов (CO_2 , O_2 , H_2S , H_2 , CH_4 и др.).

Кислотность — щелочность (pH) среды может меняться в широких пределах от 1 до 12, но обычно в интервале 4—9, а в морской воде в интервале 7—9. Кислотность — щелочность зависит от температуры, состава растворенных веществ и деятельности микроорганизмов, регулирующих уровень CO_2 , O_2 , H_2S в растворе. В результате деятельности микроорганизмов образуются органические кислоты, существенным образом влияющие на pH среды. Окислительно-восстановительный потенциал Eh — важнейшая характеристика для разделения зоны гипергенеза на подзоны окисления и восстановления. В пределах литосферы с глубиной уменьшается содержание свободного кислорода, в соответствии с этим Eh увеличивается с $+850$ мв (окисление сульфидов) до -450 мв (восстановление серы бактериями).

Условия обводненности наряду с климатическими условиями и рельефом являются важнейшим фактором преобразования и миграции вещества в зоне гипергенеза. При отсутствии воды (пустыни) происходит лишь физическое преобразование вещества. В условиях же избыточного увлажнения (тропики) и расчлененного рельефа наблюдается вынос легкоподвижных компонентов (щелочей) и органического вещества. Мощные коры выветривания формируются при благоприятном сочетании этих факторов — теплый и влажный климат, замедленный гидрологический режим, наличие более или менее ровных участков рельефа, развитая растительность. Дисперсность среды является важным параметром интенсивности химических реакций (см. табл. 1). Так, при диаметре частиц менее 10^{-3} мм не встречаются кварц, полевые шпаты и другие глубинные минералы. Диаметр 10^{-4} — 10^{-6} мм — область коллоидов, а при диаметре менее 10^{-6} мм ($10 \text{ \AA}$) — область истинных растворов. Высшая степень диспергации вещества достигается именно в зоне гипергенеза. Очевидно, что при достижении частицами диаметра менее 10^{-3} мм дальнейшая диспергация идет в основном химическим путем, активность же веществ будет определяться их поверхностной энергией.

С действием поверхностных сил связано явление адсорбции. Площадь удельной поверхности у коллоидов и глин в 1000 раз больше, чем у кристаллов, отсюда особая роль их в зоне гипергенеза, особенно в процессах ионного обмена и гидролиза. К образованию коллоидных ча-

стищ склонны большинство органических веществ, кремнезем, железо и алюминий. Образованию коллоидов способствует повышенная температура и увлажненность (тропики), слабокислая и слабощелочная среда при малой концентрации раствора — именно те условия, которые господствуют в зоне гипергенеза. Наличие гумуса в речных водах препятствует коагуляции коллоидов, т. е. обеспечивает транспорт вещества в океан, где при встрече с морской водой происходит коагуляция и образование илов. Особая роль принадлежит коллоидам при почвообразовании, они составляют наиболее важную часть почвы, способную поглощать катионы из раствора и удерживать их, т. е. создавать питательную среду для растений.

Особо следует отметить взаимосвязь и взаимовлияние друг на друга рассмотренных параметров в зоне гипергенеза. Так, с увеличением температуры увеличивается рН растворов, уменьшается содержание растворенных газов, смещается карбонатное равновесие в океане. Однако океан отличается от суши относительной устойчивостью параметров, что способствовало возникновению и эволюции биосферы. Океан является буферной системой в отношении карбонатного, фосфорного, кремнеземного и других равновесий. Ход гипергенных процессов в океане и на суше различается и тем, что в океане вмещающей средой служит вода, а на суше — твердая фаза той или иной степени диспергенности. Поскольку вода гомогенна, то и процессы в ней идут с относительно постоянной скоростью. Дисперсность твердой фазы — весьма изменчивая характеристика, поэтому вмещающая среда суши гетерогенна, а скорость идущих процессов должна определяться для каждой природной обстановки отдельно.

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА И ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

При оценке гипергенного процесса в первую очередь возникает вопрос об источнике энергии, который рассматривается как причина, вызывающая и поддерживающая ход того или иного процесса. К основным определяющим процессам энергетических систем в зоне гипергенеза относятся — дезинтеграция, фотосинтез, выщелачивание, гидратация, смачивание, окисление, восстановление и др. Прогрессирующее развитие гипергенного процесса обеспечивается поглощением и трансформацией того или иного количества энергии Солнца как постоянно действующего источника. Раз происходит поглощение энергии Солнца, то естественно идет накопление ее Землей. Однако из этого не следует делать далеко идущих выводов о разогреве Земли, поскольку работа, совершенная под воздействием солнечного излучения, приводит к образованию качественно новых форм движения материи на другом энергетическом уровне. Так, 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 непосредственного измерения энергии, аккумулирующейся или трансформирующейся в ходе многих важных 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. Для зоны гипергенеза эти затраты обеспечиваются энергией солнечного излучения. Энергетический подход при изучении гипергенных процессов является наиболее комплексным, так как он основывается на интеграции знаний смежных наук геохимии, биологии, физики и др.

Соотношение уровней энергообмена основных гипергенных процессов

Размеры частиц, см	Энергетические системы	Основные процессы	Общий энергетический потенциал, Вт
10^{-8}	Атомы, ионы и молекулы	Выщелачивание (растворение)	$n \cdot 10^{11}$
10^{-7}	Коллоиды	Гидратация минералов (химически связанные воды)	$n \cdot 10^{11}$
10^{-6}	Молекулы белков		
10^{-5}	Глины	Смачивание (физически связанные воды)	$n \cdot 10^{11}$
10^{-4}	Клетки		
10^{-3}	Суглинки		$n \cdot 10^{11}$
10^{-2}	Организмы	Дезинтеграция	$n \cdot 10^{12}$
10^{-1}	Супеси		
	Пески		
	Гравий		
10^0	Щебенка		
10^1	Валуны	Фотосинтез	$n \cdot 10^{12}$
10^2	Поверхность Земли	Эндогенный поток тепла	$n \cdot 10^{13}$
10^8	Биосфера	Круговорот влаги	$n \cdot 10^{16}$
10^9	Атмосфера	Поток солнечного тепла	$n \cdot 10^{17}$
10^{22}	Галактика		

В первом приближении мы ограничились лишь теми связями, которые в энергетическом выражении укладываются в диапазон 10^{16} — 10^{19} Вт ($10^{13 \pm 3}$ — эндогенные теплотери Земли). Например, нами не рассмотрены эффекты трения в коллекторах при подземном стоке, эффекты окисления сульфидных руд и другие, которые в глобальном плане выходят за этот интервал. Такой подход позволил нам в общей системе процессов зоны гипергенеза выделить ряд механизмов трансформации солнечной энергии (табл. 2).

Круговорот влаги, охватывающий практически все области поверхности Земли, находится под активным воздействием солнечной радиации. В основе его лежит процесс испарения — конденсации, в который вовлекается (исходя из равенства масс осадков и испарения) около $4,046 \cdot 10^{16}$ Вт солнечного тепла, т. е. величина весьма близкая к альбедо на границе Земли с Космосом ($5,38 \cdot 10^{16}$). Повторяясь из года в год, этот процесс является источником и движущей силой других процессов, стоящих ниже по энергетическому уровню. Дезинтеграция охватывает верхнюю часть поверхности континентов, где механическое разрушение пород наиболее интенсивно. В ходе этого процесса образуются новые поверхности, которые обладают избыточной свободной энергией и, следовательно, повышенной скрытой активностью. Поверхностный слой твердых тел, взаимодействуя с окружающей средой и внутренними слоями, трансформирует вещество и энергию. В настоящее время можно только приблизительно оценить энергию дезинтеграции, так как отсутствуют данные об объемах пород различного типа (изверженные, метаморфические и осадочные), подвергающихся ежегодно диспергированию. Свободная энергия вновь образовавшихся поверхностей разрыва горных пород [11, 12] находится в пределах от $1,000 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² (песчаник) до $6,195 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² (кварцит), в среднем ее можно принять за близкую к величине $4,18 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² (гранит, мрамор, $5,316 \cdot 10^{-4}$ Дж/см², кварц $3,001 \cdot 10^{-4}$ Дж/см²). Следовательно, для оценки необходимо определить, насколько увеличивается площадь свободной поверхности разрушающихся пород.

Обращаясь к табл. 1, мы видим, что 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. $S_{\text{дез}} = 3 \cdot 10^4 S_{\text{нач}}$. Принимая вынос взвешенного вещества в океан равным $(2-3) \cdot 10^{16}$ г/год, по методу Барта получаем общую массу выветрившихся пород равной $(2,37-3,55) \cdot 10^{16}$ г. Если это породы типа базальтов с $S_{\text{пов}} = 10^2$ см²/г, то приращение площади свободной поверхности составит $S_{\text{дез}} = 10^2 \cdot 3 \cdot 10^4 (2,37-3,55) \cdot 10^{16} = (7,11-10,65) \cdot 10^{22}$, см²/год. Тогда, согласно принятой выше величине энергии образования новой свободной поверхности и формуле (3) $E_{\text{дез}} = 9,45 \cdot 10^{11} - 1,42 \cdot 10^{12}$, Вт. Эта оценка приближенна, но она необходима для дальнейших сопоставлений. Для более точных расчетов рекомендуем следующую методику. По эмпирическим данным, энергия свободных поверхностей карбонатов и слабоцементированных кремнистых пород будет иметь порядок $n \cdot 10^{-5}$ Дж/см²; энергия пород, состоящих из листовых и цепочечных силикатов, — $n \cdot 10^{-4}$ Дж/см², а из островных и кольцевых — $n \cdot 10^{-3}$ Дж/см². Величины же площади их свободной поверхности соответственно равны $n \cdot 10^2$; $n \cdot 10^3$; $n \cdot 10^4$; $n \cdot 10^6$; $n \cdot 10 - n \cdot 10^2$ см²/г. Зная минеральный состав и объемы пород, разрушающихся в том или другом регионе, можно оценить энергетические затраты на этот процесс.

Формирование механического стока усложнено физико-химическими и химическими взаимодействиями на границе свободная поверхность породы — вода. Вероятно, скрытая энергия будет складываться из энергии свободных поверхностей пород и энергии воды. Определение последней затруднительно. Однако мы можем оценить долю энергии, которая переводится в неработоспособное состояние (неактивную форму) в процессе смачивания (физически связанные воды) и гидратации минералов (химически связанные воды). Направленность процессов в системе свободная поверхность породы — вода главным образом зависит 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. Теплота смачивания становится ощутимой при размерах частиц менее 10^{-3} мм и может достигать величины 335 Дж/г. Тогда исходя из массы взвешенного вещества, выносимого в Мировой океан ($3 \cdot 10^{16}$ г/год), теплоту смачивания можно оценить $3,13 \cdot 10^{11}$ Вт.

Известно, что при вхождении одного моля H_2O в структуру минерала (гидратация) выделяется около 38 кДж (2100 Дж/г) тепла [9]. Принимая среднее количество химически связанной воды в глинистых частицах равным 10% по массе, т. е. 10^8 г/с, получим величину гидратации минералов равную $(1,3-2,0) \cdot 10^{11}$ Вт тепла. Суммируя энергии смачивания и гидратации, получаем $5,3 \cdot 10^{11}$ Вт, величину, составляющую 40% от энергии дезинтеграции. Остальная же часть этой энергии поступает в скрытой форме в виде континентального механического стока в бассейны седиментации. Наряду с неорганическим материалом сюда попадает и органический, но его очень мало и большую роль играют органические коллоиды, которые вместе с глинистыми частицами составляют устойчивые дисперсные системы. В связи с этим необходимо кратко рассмотреть энергетику фотосинтеза.

Аккумуляция солнечного тепла при фотосинтезе ни у кого не вызывает сомнения, однако относительно ее величины мнения исследователей расходятся. Наиболее приемлемы данные Шмидта из Скрипсовского института (по Д. Д. Айзексу [2]), по которым количество чистой энергии составляет (в Вт): фотосинтеза на суше $3,6 \cdot 10^{13}$; фотосинтеза на море $2,4 \cdot 10^{13}$; используемой травоядными $5,0 \cdot 10^{12}$ и используемой

морскими растительноядными $3,6 \cdot 10^{12}$. Из этих данных следует, что остаточный запас энергии при фотосинтезе $5,1 \cdot 10^{13}$ Вт. Близкую величину мы получили с учетом коэффициента полезного действия фотосинтеза и годовой производительности сухой массы органического вещества — $2,6 \cdot 10^{13}$ Вт. Однако нас интересует величина энергии, захороняющейся ежегодно с органическим веществом. Почвенная фауна с микроорганизмами перерабатывает до 80% опада, а положительный баланс биогеоценоза достигается за счет массы растущих деревьев, желудей и др. Тогда можно думать, что энергетический эффект переработки органического вещества на месте не менее $(4,14—2,12) \cdot 10^{13}$ Вт. В активный же круговорот поступает не более $(0,92—0,5) \cdot 10^{13}$ Вт. Эта величина сопоставима с эндогенными теплотерями Земли. По данным Л. А. Назаркина [7], в океанических осадках захороняется $3,67 \cdot 10^8$ г/с органического вещества, что эквивалентно $4,31 \cdot 10^{11}$ Вт солнечного тепла. По-видимому, такая цифра, характеризующая аккумуляцию солнечного тепла, более приемлема, так как она сопоставима с мощностью рассмотренных выше процессов. Из этой величины в механический сток поступает, согласно нашим расчетам, не более $0,33 \cdot 10^{11}$ Вт. Таким образом, скрытые запасы солнечной энергии механического стока составляют величину порядка $8,42 \cdot 10^{11}$ Вт.

Химический сток формируется в полном 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 [1], ионный сток в Мировой океан равен 10^8 г/с. Скрытую химическую энергию этого стока мы оценивали на основе энергии гидратации индивидуальных ионов. Согласно расчетам, она равна не менее $2,6 \cdot 10^{10}$ Вт. Реки выносят в Мировой океан около $0,6 \cdot 10^7$ г/с коллоидов, которые состоят из продуктов разрушения и полимеризации органического вещества. Энергетика образования органических коллоидов изучена еще слабо, однако можно думать, что это тоже энергетический процесс. 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. $(2,38—2,78) \cdot 10^{10}$ Вт. Как мы видим, энергетический эффект сопоставим с выщелачиванием. Представляется, что мы недооценили эффект выщелачивания, который может быть увеличен при учете подземного стока в океан, а также поверхностного стока в бессточные бассейны до $6,63 \cdot 10^{10}$ Вт и более.

Согласно нашим расчетам, при гидратации минералов и смачивании должно выделяться $5,17 \cdot 10^{11}$ Вт, а с учетом формирования органо-минеральных комплексов и коллоидов $5,4 \cdot 10^{11}$ Вт тепла, которое может и, по-видимому, должно быть использовано при выщелачивании и гидролизе неорганических веществ. Тем не менее такая ошибка может быть отнесена за счет увеличения энергетического эффекта в условиях открытой системы, хотя вполне возможно, что масштабы подземного стока, экстраполированные по отрывочным данным, на самом деле на порядок больше. Таким образом, исходя из балансовых расчетов скрытая энергия поступающего в бассейн седиментации ионного стока может быть оценена величиной $5,4 \cdot 10^{11}$ Вт. Обращаясь к схеме (см. фигуру) мы видим, что в бассейн седиментации с растворимым веществом поверхностного и подземного континентальных стоков поступает $0,54 \cdot 10^{12}$ Вт скрытой энергии, которая может рассматриваться как движущая сила осадкообразования. Цикл непосредственного захоронения органического вещества в осадках Мирового океана, масштабы которого целиком обусловлены деятельностью морских организмов, поддается учету. Скрытая энергия этого цикла в соответствии с балансовыми расчетами оценена нами в $3,11 \cdot 10^{11}$ Вт, что составляет 26%

скрытой энергии континентального стока и 2% общей энергии ($1,76 \cdot 10^{12}$ Вт) захороняющихся осадков.

Рассматривая циклы трансформации энергии, мы видим, что при переходе ко второму и последующим циклам масштабы обрабатываемой энергии снижаются на четыре порядка, оставаясь близкими к величине эндогенных теплопотерь Земли. В этом можно видеть преимущественное влияние на первый цикл галактических (внешних) факторов, причем длительность цикла тем меньше, чем больше масштабы задействованной в нем энергии. Действительно, согласно нашим расчетам, обновление влаги в атмосфере происходит в среднем в год 36 раз, воды в реках 30 раз, почвенная влага обновляется 1 раз, а подземные воды активной зоны полностью обмениваются 3 раза в 1000 лет. Первый цикл полностью обратим, все остальные связаны с длительными геологическими процессами через седиментацию. В заключение следует еще раз подчеркнуть, что основной движущей силой и источником энергии гипергенного процесса является солнечное излучение. За счет солнечной энергии происходит, с одной стороны, раздробление массивных коренных пород и превращение их в дисперсные системы, в частности в повсеместно распространенные тонкодисперсные глинистые породы с огромным запасом поверхностной энергии, с другой — скопление органического вещества с его скрытыми запасами энергии. Наиболее интенсивно процессы идут на границах раздела сред, т. е. в местах сгущения вещества и свободной энергии, градиент которых и служит движущей силой. Можно говорить лишь о динамическом равновесии как в органической, так и в неорганической природе, для поддержания которого необходима затрата определенного количества энергии. Для зоны гипергенеза источником этой энергии является солнечное излучение, равное $n \cdot 10^{19}$ Вт, т. е. 0,00 $n\%$ от излучения, достигающего поверхности Земли. Хотя эта величина мала, она сопоставима с эндогенным тепловым потоком Земли.

Литература

1. Алексин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1953, с. 296.
2. Айзекс Д. Д. Природа жизни в океане.— В кн.: Океан. М.: Мир, 1971, с. 99—122.
3. Базилиевич Н. Н. Биохимия Земли и функциональные модели обменных процессов природных экосистем.— Тр. биохим. лаборатории. М.: Наука, 1979, т. 17, с. 55—74.
4. Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы.— Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1952, вып. 7, с. 73—80.
5. Брода Э. Эволюция биоэнергетических процессов. М.: Мир, 1978, с. 260.
6. Лебедев В. И. О природе экзотермических эффектов каолина.— Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 2, с. 335—338.
7. Назаркин Л. А. Влияние тепла седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1979, с. 336.
8. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Энергетические аспекты осадочного процесса.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1166—1169.
9. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблема энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—23.
10. Щербаков А. В. Сероводород в подземных водах.— Природа, 1980, № 2, с. 43—49.
11. Meade R. N. Geol. Surv. Prof., Papers., 1964, p. 336—347.
12. Friedman M., Handin J., Alani G. Fracture-Surface Energy of Rocks. Int.— J. Rosk. Mech. Min. Sci., 1972, v. 9, p. 224—240.

ГИН АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
16.I.1981

УДК 550.41:551.3

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГЕТИКЕ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА И МЕТАМОРФОГЕНЕЗА

ЛЕБЕДЕВ В. И.

В статье рассматривается проблема алюмосиликатов как аккумуляторов энергии и обсуждаются общие вопросы энергетики стратисферы.

В «Литологии и полезных ископаемых» № 1 за 1979 г. опубликована статья П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова «Проблема энергетики осадочного процесса». Статья открывает номер и имеет объем, намного превышающий обычный для наших журналов. Это обстоятельство указывает на то значение, которое придается редакцией вопросам, освещаемым в статье. И можно лишь приветствовать авторов и редколлегия за постановку и обсуждение проблемы энергетики геохимических процессов, которая довольно широко дискутировалась четверть века назад [1, 6, 10, 11 и др.] в связи с выдвинутой гипотезой о возможности аккумуляции солнечной энергии кристаллическим веществом Земли [7, 8, 10, 12, 30] и роли геохимических аккумуляторов [1, 12]. Эти представления получили положительный отклик в ряде исследований [17—19, 21, 27]. Однако они все же не стали общепринятыми и не играют в геологических исследованиях той роли, на которую можно было рассчитывать. Частично причиной этого является их критика Д. С. Коржинским [6], ответ на которую [11], как ясно из рассматриваемой статьи, остался незамеченным¹. И вот П. П. Тимофеев и А. В. Щербаков вновь обращаются к этой фундаментальной для геологических наук проблеме, несколько суженно сформулированной в заголовке статьи, но более широко обсуждаемой в тексте, в той же части, где рассматриваются вопросы метаморфизма осадочных образований, что требует соответствующего и обстоятельного анализа.

После ряда общих положений авторы сравнительно подробно рассматривают вопрос о потенциальных источниках энергии, выделяя две группы таких источников: эндогенную — тепло радиоактивного распада — и экзогенную — главным образом солнечную радиацию (с. 4). При рассмотрении эндогенных источников и приводимых данных по

¹ За время нахождения данной статьи в редакции появились две публикации, решительно поддерживающие гипотезу аккумуляции. В монографии Л. А. Назаркина [15, с. 180—182] не только излагается суть гипотезы, но, что важно, отмечается: «Гипотеза о геохимической аккумуляции солнечной энергии, к сожалению, не нашла должной поддержки и развития у исследователей, занимающихся проблемами энергетики геологических процессов. Мнение Д. С. Коржинского (1955) о несостоятельности ее термодинамической основы, как это ни странно, для них оказалось достаточно, чтобы не вникать ни в суть аргументации ответа В. И. Лебедева (1956) на замечания Д. С. Коржинского, ни в результаты дальнейшей разработки гипотезы (Лебедев, 1957, 1964; Лебедев, Силицын, 1968; Горшков, 1975)». В учебном пособии для высшей школы «Геохимия» А. И. Перельман [20] также излагает гипотезу аккумуляции, называя ее гипотезой геохимических аккумуляторов, и отмечает, что эта гипотеза «еще не стала теорией, ее проверка затрудняется сложностью эксперимента» (с. 399).

радиоактивному распаду нельзя не согласиться с критическим отношением авторов, отмечающих как недостаток отсутствие в современной литературе учета других источников, в частности тектогенеза, физико-химических процессов литогенеза и др., и необъяснимость существования тождественной величины теплового потока из недр в $6,3 \cdot 10^{-8}$ Дж/см² как для материков, так и для океанов, хотя известно, что 70% радиоактивных элементов приурочено к кислым породам². Достоинством и замечание, что в области урансодержащих месторождений геотермический градиент не повышен.

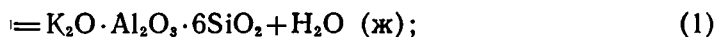
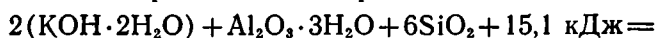
При рассмотрении экзогенных источников основное внимание фиксируется на роли солнечной радиации, которая поступает на Землю в количестве $1,7 \cdot 10^{17}$ Вт, что в 5000 раз больше, чем дают эндогенные источники. Затем отмечается не только определяющая роль радиации в развитии жизни на Земле, но и ее аккумуляция и передача «через осадочный процесс в недра Земли, осуществляющийся разными путями» [17, 21, 27] — путем захоронения органических остатков, образующих уголь, нефть, битумы и другие горючие вещества, путем диспергации колоссальных масс вещества и «путем захвата энергии кристаллическими решетками некоторых минералов в процессе их гипергенной перестройки (например, переход алюминия из четверной координации в шестерную согласно с представлениями В. И. Лебедева и Н. В. Белова)». Отмечая имевшую место критику Д. С. Коржинским [6] представлений В. И. Лебедева [8, 10] и Н. В. Белова [1], авторы статьи указывают, что Д. С. Коржинский 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 итоге солнечных лучей» (с. 5).

Далее подробно рассматриваются энергетика атмосферы, гидросферы, литосферы, взаимодействие вещества этих сфер и роль в них солнечной энергии. Особого внимания заслуживают рассмотрение энергетики литосферы (с. 8—11) и раздел «Энергетические аспекты осадочного процесса в зонах различного геохимического режима» (с. 12—19). Авторы разделяют литосферу континентального типа на три «подчиненных оболочки»: осадочную толщу до 7,5 км; толщу гранитоидных пород от 15 до 40 км и толщу базальтовых пород. В отношении осадочной толщи они справедливо утверждают: «По своей природе эта толща является основным носителем огромных запасов солнечной энергии, аккумулярованной органическим и минеральным веществом на поверхности Земли в процессе осадкообразования» (с. 9). Это утверждение подкрепляется описанием ряда конкретных примеров преобразования, происходящих в осадочном веществе, — гидратации, дегидратации, окисления, в том числе и описанием четырех термических аномалий: Янгантау на востоке Башкирии (источник горячих сухих газов и водных паров, поступающих из глинисто-мергелистой толщи), угольного месторождения Фан-Ягноб в долине Зеравшана, Кузнецкого каменноугольного бассейна и северного Криворожья. В большинстве случаев тепло в этих аномалиях развивается за счет окислительно-восстановительных процессов.

² В весьма обстоятельном исследовании, появившемся в конце 1979 г., А. А. Смылова, У. Н. Моисеенко и Т. З. Гидович «Тепловой режим и радиоактивность Земли» показано, что тепловой поток на материках и дне океанов неодинаков и (вопреки ожиданиям по радиоактивности слагающих их пород) под океанами он в среднем выше $5,92 \pm 0,22 \cdot 10^{-2}$ Вт/м², а на континентах $5,52 \pm 0,20 \cdot 10^{-2}$ Вт/м². В этом же исследовании наряду с радиоактивным источником энергии в недрах Земли отмечается значительная роль захороненной солнечной энергии и вероятность освобождения аккумулятивной «первичной энергии Земли в минералах или других вещественных парагенезисах глубинных зон» — гравитационной или другой по происхождению.

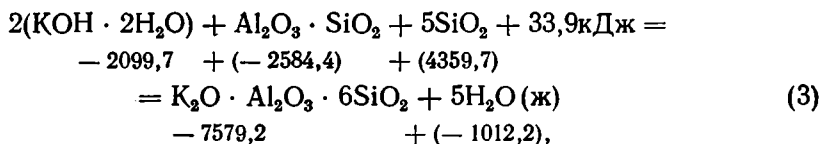
Однако далее, заявляя, что «наиболее глубокие преобразования осадочных пород происходят на стадии их метаморфизма», и отмечая, что в процессе регионального метаморфизма при температурах 100—250°С возникают минеральные ассоциации, относящиеся к метаморфической фации зеленых сланцев (при 250—400°С к эпидот-амфиболитовой, при 400—600° к амфиболитовой и т. д.), авторы неожиданно утверждают: «Эндотермический эффект реакции регионального метаморфизма варьирует от 16,3 до 1096,7 Дж/г. Продолжительность составляет 10⁶—10⁷ лет» (с. 11). Доказательств этих утверждений не приводится, если не считать ссылки на контактовый метаморфизм кремнистых известняков, идущий с поглощением тепла от 2218 до 707,4 Дж/т (с. 11). Последнее естественно, ведь контактовый метаморфизм вызывается прямым воздействием внедрившихся магм. Правда, далее идет описание Паужетского месторождения парагидротерм, увязываемое с таблицей на с. 11, где приводятся реакции каолинитизации, цеолитизации и мусковитизации с тепловым (ΔН) эффектом. Но, во-первых, прямо в сколько-нибудь заметной мере обратные процессы вряд ли имеют место. Во-вторых, эффекты, рассчитанные по данным справочника И. К. Карпова и др. [5], приводимые в таблице на с. 11, без предварительно аргументированного согласования выбранных исходных значений ΔН скорее будут неверными. Суть в том, что в этом справочнике для ортоклаза приводятся четыре значения ΔН (от —3831,8 до —4049,5 кДж), а для каолинита — даже шесть (от —4019,4 до —4120,6 кДж). Ясно, что значение термического эффекта реакции будет зависеть в первую очередь от выбора соответствующих цифр. Поэтому надежнее использовать справочники, где согласование в возможной мере проведено. В частности, таким справочником, хотя, видимо, и не безупречным, но, во всяком случае, более современным, является справочник В. А. Рябина и др. [22]. В последнем случае, например, для реакции (табл. на с. 11) $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 + 4\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$, $2(-4052,0) + 2(-285,9) + (-393,5) = 4101,8 + 4(-911,3) + (-1144,0)$ суммарный эффект будет не экзотермическим (ΔН = —82,9 кДж), а эндотермическим (ΔН = +247,4 кДж). Это означает, что при гипергенном разложении ортоклаза на каолинит и кварц процесс идет с накоплением энергии в осадочных образованиях. Кстати, процесс каолинитизации может протекать и без содействия CO₂, а под растворяющим воздействием воды, которая всегда частично диссоциировала на Н⁺ и ОН⁻, причем на диссоциацию воды в воде расходуется тепловая энергия окружающей среды, равная 56,5 кДж/моль.

Однако идея об эндотермичности метаморфического процесса развивается, и делается общий вывод: «Таким образом, процессы метаморфизма с преобладающими реакциями дегидратации и декарбонатизации требуют огромной затраты энергии, генерация которой связана либо с воздействием магматических тел, либо с периодом складчатости и орогенеза при активном воздействии высоких температур и давлений» (с. 19). Этому выводу предшествуют две реакции: 1) образования ортоклаза при воздействии насыщенных калием растворов на смесь гидраргиллита и кварца, 2) образования силлиманита за счет того же гидраргиллита и кварца. Обе реакции заимствованы у Д. С. Коржинского [6] с той лишь разницей, что ортоклаз именовался адуляром:



Если первая реакция эндотермическая, то вторая экзотермическая, причем экзотермический эффект реакции (2) в 3 раза больше при массе вещества, примерно в 4 раза меньшей. Это значит, что экзотермиче-

ский эффект второй реакции перекрывает первый. Отсюда следует, что для вывода об «огромных затратах энергии на процесс метаморфизма в целом» оснований нет. В действительности же с обоснованием этого вывода дело обстоит много хуже, в чем нетрудно будет убедиться из нижеследующего. Д. С. Коржинский [6] кроме реакции (1), которая, как и реакция (2), не сопровождается цифровыми данными ΔH -энтальпий каждого участвующего в них соединения, приводит аналогичную реакцию (1), сопровождающуюся такими данными, заменяя в ней лишь $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ — гидрагиллит на $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ — дистен:

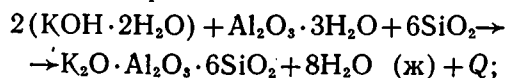


откуда и был получен эндотермический эффект в 33,9 кДж. Но еще в ответной статье на критику Д. С. Коржинским гипотезы аккумуляции [11] была показана некорректность ряда цифр, особенно для адюляра, заимствованных из справочника Э. Ф. Брикке и др. [3], в который не внесена поправка в ΔH адюляра при использовании иной величины $\Delta H SiO_2$ в справочнике, чем в первоисточнике, откуда заимствовано значение ΔH для адюляра. Кстати, Д. С. Коржинский [6] в обосновании своей трактовки принципа Ле Шателье, якобы требующего вообще эндотермичности образования силикатов, возникающих в условиях повышенных температур, приводит даже реакцию



Однако уже с 1948 г. из прямого эксперимента известно, что образование клиноэнстатита сопровождается экзотермическим эффектом в 36,4 кДж. Эти сведения давно вошли в справочники [5, 16].

Авторам, прежде чем выступать с весьма ответственными утверждениями об эндотермических процессах при метаморфизме, по сути диссонирующими со справедливым утверждением, что осадочные толщи «по своей природе... являются основным носителем огромных запасов солнечной энергии» (с. 9), следовало бы проверить переписываемое, имеющее четвертьвековую давность, т. е. пересчитать реакции (1) и (2) хотя бы по справочнику И. К. Карпова и др. [5] или по справочнику Г. Б. Наумова и др. [16]. В названных справочниках, к сожалению, нет значения ΔH для $KOH \cdot 2H_2O$, но они могли взять цифры Д. С. Коржинского или, лучше, Ф. Д. Россини и др. [26]. При проверке реакции (1) обнаружился бы ряд несовпадающих цифр. Подставляя их в реакцию (1) (значение ΔH в кДж по Карпову и др.), например в строку А, а по Наумову и другим — в строку Б, авторы нашли бы, что эта реакция вовсе не эндотермическая:



$$\text{А } 2(-1051,5) + (-2558,9) + 6(-911,3) = 2(-3985,9) + 8(-285,9) + 128,9;$$

$$\text{Б } 2(-1051,5) + (-2590,2) + 6(-911,3) = 2(-3953,2) + 8(-285,9) + 35,2.$$

Итак, энергетический эффект реакции (1) отчетливо экзотермический в пределах 128,9—35,2 кДж. Ранее вопреки расчетам Д. С. Коржинского, считавшего реакцию (1) эндотермической в 15,1 кДж, энергетический эффект был определен как экзотермический в пределах 174,9—61,9 кДж [11]. Если аналогичную операцию произвести с реак-

цией (2), то в основном из-за резкого различия значения ΔH , приводимого в разных справочниках для силлиманита, рассчитываемый эффект может быть как экзотермическим и даже значительно большим, чем у Д. С. Коржинского, так и эндотермическим, что удивит П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова. У И. К. Карпова и его соавторов для ΔH силлиманита приводятся числа $-2716,3$; $-2767,6$ и ряд других, реакция (2) будет экзотермической с эффектом $87,9$ и даже $138,9$ кДж. У Г. Б. Наумова и соавторов указано значение $-2590,3$ кДж, и в данном случае реакция будет эндотермической с эффектом в $54,4$ кДж. Получается это потому, что приводимые в справочниках сведения, использующие самые различные источники, далеко не всегда согласованы. Например, число ΔH для силлиманита у Наумова и других равно $-2590,3$ кДж. Оно, несомненно, значительно занижено, поскольку не согласовано с $\Sigma \Delta H \text{ Al}_2\text{O}_3 = -1670,1$ и $\text{SiO}_2 = -911,4$, составляющей $-2587,5$ кДж. Выходит, что энергия образования силлиманита из окислов равняется всего $2,76$ кДж, т. е. она много меньше, чем средняя величина сил Ван-Дер-Ваальса, удерживающих молекулярные соединения. А силлиманит — соединение, устойчивое при температурах выше 1000°C . Даже в гидраргиллите ΔH из окислов составляет $57,8$ кДж. Поэтому реакция (2) экзотермическая, но этот эффект может быть и больше $44,8$ кДж.

Для подтверждения приведенного обратимся к наиболее современному справочнику В. А. Рябина и др. [22], в котором термодинамические данные выражены в килоджоулях. Используя приведенные значения ΔH , найдем, что обсуждавшиеся реакции (1) и (3), ведущие к образованию ортоклаза, являются отчетливо экзотермическими и именно реакция (1) идет с выделением энергии, равной $235,6$ кДж, а реакция (3) — с выделением энергии в $278,6$ кДж. Это значит, что разложение ортоклаза на дневной поверхности может происходить лишь с поглощением энергии ее аккумуляции. Реакция же (2), наоборот, вопреки расчетам Д. С. Коржинского и соображениям об условиях устойчивости гиббсита и силлиманита рассчитывается как эндотермическая с эффектом $43,02$ кДж.

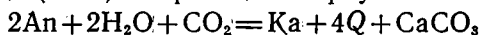
Все сказанное свидетельствует о том, что при решении проблемы энергетики зоны метаморфизма нельзя к ней подходить с легкостью аргументации, с которой подошли авторы, по-видимому, замороженные авторитетом Д. С. Коржинского, и утверждать, что процессы метаморфизма «требуют огромной затраты энергии». Наоборот, есть серьезные основания для противоположного утверждения, что аккумулированная солнечная энергия при осадкообразующих процессах, частично отработанная при литификации и освобожденная в окислительно-восстановительных процессах при диагенезе и катагенезе, остается и продолжает действовать в метаморфогенных процессах [1, 9, 30]. Она действует наряду с другими источниками, в том числе радиогенной и динамической энергии — давления и тектонических движений, за счет которых, возможно, происходит и магмообразование и гранитизация [2, 10, 18, 23, 25]. Да и сам тектогенез может определяться этой энергией [9].

Для большей ясности и точности необходимо заметить, что процесс собственно дегидратации и декарбонитизации вследствие высоких значений энтропий газообразных H_2O и CO_2 , несомненно, требует затраты значительной энергии, т. е. является эндотермическим. Но суть вопроса в том, за счет каких энергетических источников он осуществляется, в каком состоянии отщепляющиеся H_2O и CO_2 находятся на глубинах. Например, совместно они дадут H_2CO_3 , причем реакция экзотермическая, равная приблизительно 21 кДж. Наконец, важно иметь в виду, на каком энергетическом уровне находятся атомы и ионы, образующие основу состава и объема исходных минералов и пород, которые формируются при умеренных давлениях, но при повышенных температурах.

В условиях относительно высоких температур могут быть устойчивыми только соединения с высокой энергией связи их строительных единиц, фиксирующейся, например, значительной величиной ΔH из окислов, если речь идет о кислородных соединениях. Такие соединения (но не процессы, в целом их дающие) всегда относительно экзотермичны.

В последнее время показано [13, 14], что в круговороте вещества верхних оболочек Земли, начиная с верхней мантии, поглощение энергии веществом, т. е. превращение кинетической энергии в потенциальную, идет не только в зоне гипергенеза (а здесь это лучистая энергия) с освобождением ее (вновь переход в кинетическую в зонах литогенеза и метаморфизма), но и в глубоких зонах земной коры и верхней мантии. В последнем случае процесс протекает под действием высоких давлений и повышенных температур, приводящих к образованию более плотных соединений, чем соединения, слагающие обычные магматогенные и метаморфические горные породы — гранитоиды, габброиды и т. п. Образование таких (более плотных) соединений во многих случаях сопровождается значительным эндотермическим эффектом. Простейшим примером может служить превращение SiO_2 -кварца с плотностью $2,65 \text{ г/см}^3$ и $\Delta H = 911,3 \text{ кДж}$ в стишовит с плотностью $4,35 \text{ г/см}^3$ и $\Delta H = 861,9 \text{ кДж}$, следовательно, с эндотермическим эффектом в $49,4 \text{ кДж}$. При этом, как ни парадоксально, межатомные расстояния Si—O при взаимном возрастании их координационных чисел увеличиваются более чем на $0,15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. И это характерно для всех образующихся в глубинах более плотных соединений. Кстати, и многие гипергенные минералы, особенно содержащие Al , имеют плотность укладки атомов более высокую, чем минералы, из вещества которых они возникают. Притом межатомные расстояния Al—O у гипергенных минералов в соответствии с большими их координационными числами тоже больше, чем у эндогенных.

Вообще следует сказать, что в верхних оболочках Земли, а именно между зонами гипергенеза, литогенеза, нормального метаморфогенеза и глубокими зонами земной коры и верхней мантии, характеризующимися высокими давлениями, а также непрерывной вибрацией под действием сейсмических и тектонических сил [4, 26], существует энергетическая инверсия. В первой и третьей зонах кинетическая энергия (лучистая в первой и динамическая, определяемая давлением и тектоническими силами в последней) превращается в потенциальную, а в средней зоне происходит обратный процесс — превращение потенциальной энергии в кинетическую [13, 14]. В работе, к сожалению, имеется ряд недостатков, видимо, корректурного происхождения. Из их числа отметим лишь, что в таблице (с. 11) 7-я реакция сверху



должна быть



В заключение следует отметить, что статья П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова, поднимающая весьма важную проблему источников энергии геохимических процессов в земной коре и отмечающая решающую роль солнечной энергии в преобразовании вещества, из которого формируются осадки, аккумулирующие эту энергию и переносящие ее в глубины земной коры, заслуживает большого внимания. Важно, что авторы освещают ряд конкретных явлений, определяемых этой энергией, — процессы литификации, термические аномалии и др. Таким образом, вносится несомненный вклад в познание геоэнергетики. К сожалению, рассматривая метаморфогенные процессы, авторы пошли за Д. С. Коржинским, не обратив внимания на нашу статью [11], подробно отвечающую на критику Д. С. Коржинским [6] гипотезы аккумуляции. Они не обратили внимания и на независимо высказываемые Сол-

лом идеи [30] и небольшую дискуссию по этому поводу [28]. В ответе на критику Д. С. Коржинскому [11] была показана ошибочность ряда приводимых им аргументов, в частности по термохимическим расчетам некоторых важнейших реакций, которые, как считается, происходят в земной коре при процессах метаморфизма. Авторы, не проверив, хотя бы по цитируемому ими справочнику [5], заимствованные у Д. С. Коржинского термохимические реакции, приводят их как важнейшие аргументы, молчаливо и полностью отказываются от возможной роли аккумулятивной солнечной энергии в процессах метаморфизма, считая, что на эти процессы требуются огромные количества энергии эндогенного происхождения. В результате правильный подход к энергетике геохимических процессов кончается на стадии литогенеза и не распространяется на явления метаморфизма. Он заменяется противоположным подходом, логически не увязанным с подходом к энергетике, включая стадию катагенеза. Однако правильное понимание энергетике метаморфогенных процессов открывает и правильное представление о «жизни» земной коры в целом, процессах миграции химических элементов, условиях их концентрации и рассеяния, т. е. о формировании многих видов месторождений полезных ископаемых, их местонахождении, что составляет основную цель всех геологических исследований. Попутно заметим, что поскольку в последнее время в геологических исследованиях все шире используется термодинамический анализ, который в конкретном плане не может не опираться на термохимические константы, о чем свидетельствуют хотя бы специально выпускаемые для геологов справочники [5, 16], то приведенный выше разбор некоторых конкретных реакций, как и в статье [11], имеет методическое значение. Оно подчеркивает необходимость осторожного и обоснованного использования тех или иных данных из справочников, являющихся во многих местах неточными.

Литература

1. Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы.— Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1952, вып. 7, с. 73—80.
2. Белов Н. В., Лебедев В. И. Источники энергии геохимических процессов.— Природа, 1957, № 8, с. 11—20.
3. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термические константы неорганических веществ. М. Изд-во АН СССР, 1949.
4. Гзовский М. В., Михайлов А. В. Энергетика тектонических процессов.— В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов МОИП, т. 16, 1972, с. 120—137.
5. Картов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
6. Коржинский Д. С. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1, с. 52—64.
7. Лебедев В. И. К проблеме каолинового ядра.— Докл. АН СССР, 1946, т. 51, № 1, с. 57—60.
8. Лебедев В. И. О природе экзотермических эффектов каолина.— Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 2, с. 335—338.
9. Лебедев В. И. Об одном вероятном источнике сил тектонических движений в земной коре.— Докл. АН СССР, 1953, т. 90, № 2, с. 217—220.
10. Лебедев В. И. О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1954, № 4, с. 50—74.
11. Лебедев В. И. Еще раз о возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, с. 91—101.
12. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л. Изд-во ЛГУ, 1957. 342 с.
13. Лебедев В. И. Важнейшие закономерности строения и энергетического состояния минералов высоких давлений и повышенных температур и некоторые последствия этих закономерностей.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1978, № 24, с. 7—20.
14. Лебедев В. И. Явление энергетической инверсии на Земле.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1980, № 12, с. 18—26.
15. Назаркин Л. А. Влияние темпа седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1979. 336 с.
16. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский М. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 210 с.

17. Панюков П. Н. Об энергетике геологических процессов (Тез. докл.).— Бюл. МОИП. Нов. сер., отд. геол., 1953, т. XXVIII, вып. 4, с. 101—102.
18. Панюков П. И. Энергетический баланс геологических процессов.— Научные докл. высшей школы. Геолого-географ. науки, 1959, № 1, с. 21—29.
19. Перельман А. Н. Геохимия ландшафта. Изд. М.: Высшая школа, 1975, 340 с.
20. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979, 416 с.
21. Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных пород и их геологическое значение.— Тр. ГИН АН СССР, 1956, вып. 5, с. 3—52.
22. Рябинин В. А., Остроумов М. А., Свит Г. Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 389 с.
23. Синицин В. М. Сигналь. Историко-генетические аспекты. Л.: Недра, 1972, 165 с.
24. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблемы энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
25. Ходьков А. Е. Об энергетической природе процессов циклического обращения вещества земной коры.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966, с. 7—20.
26. Черский Н. В., Царев В. П. Влияние слабых акустических полей на преобразование органического вещества.— Геология и геофизика СО АН СССР, 1977, № 12, с. 88—98.
27. Швецов П. Ф. Геотермические условия мезозойско-кайнозойских нефтяных бассейнов. М.: Наука, 1974. 130 с.
28. Lebedev V. I., Belov N. V. Chemical energy and metamorphism.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, v. 12, p. 348.
29. Rossini F. D., et al. Selected values of chemical thermodynamic properties.— U. S. Nat. Bur. St. Circ., 1952, p. 500.
30. Saull V. A. Chemical energy and metamorphism.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, v. 8, p. 85—107.

Институт земной коры при ЛГУ,
Ленинград

Поступила в редакцию
7.VI.1979

УДК 550.41 : 551.3 (575.1)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ ЯНГАНТАУ

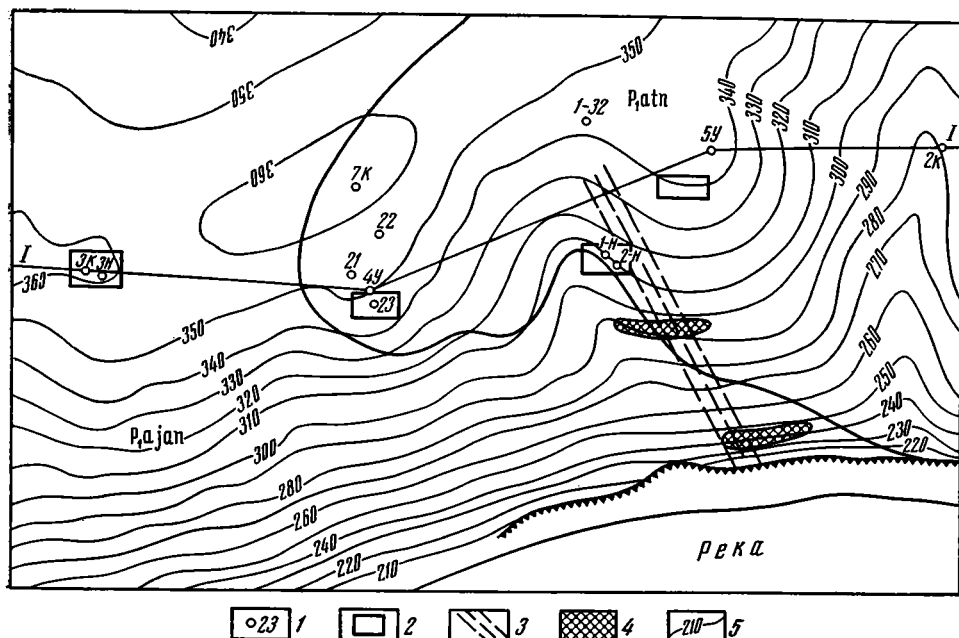
ДОЛЬНИКОВ В. А., ЗВЕРЕВ В. П.

Изучен минеральный состав исходных и термальноизмененных пород термоаномалии Янгантау. Выделены разности «выгоревших» и потенциально способных к горению углистых мергелей, что позволило оценить возраст и энергетические ресурсы месторождения. Перспектива существования термоаномалии оценивается в 150 лет.

Наиболее характерные экзогенные аномальные проявления в верхних частях земной коры связаны с окислением в зоне гипергенеза крупных скоплений органического вещества [9, 10]. Среди них наиболее известна локальная термоаномалия Янгантау в Башкирии. Она была открыта еще П. С. Палласом в 1770 г. и позднее изучалась В. В. Штильмарком [11], Г. Ф. Пилипенко [7], Л. С. Бжезинской (1978 г.) и другими исследователями. Нашей задачей было окончательное решение вопроса генезиса термоаномалии, оценка энергетического эффекта окисления органического вещества, а также изучение минеральных преобразований в породах под воздействием высоких температур.

Гора Янгантау расположена в Предуральском краевом прогибе, на южной окраине Юрюзано-Сылвенской депрессии, сложенной толщей терригенных пород пермского возраста. В непосредственной близости находится зона сочленения депрессии с Каратауским массивом. Образованная в результате эрозии гора имеет плоскую вершину и пологие склоны, за исключением южного, который круто, в подошвенной части обрывисто, спускается к руслу р. Юрюзань и является ее коренным берегом. Относительная высота горы 160 м (фиг. 1). В юго-восточной части Янгантау, в непосредственной близости от обрывистого склона, к ее вершине приурочено несколько выходов природных газов с температурой до 150°С. Состав газов относительно атмосферного воздуха имеет несколько повышенное (до 15%) содержание CO₂ (табл. 1). Гора сложена углистыми мергелями с прослоями углистых известняков, получившими название янгантауской свиты (P_{1a} jan). Мощность ее 250—350 м. За пределами профиля, изображенного на фиг. 2, она испытывает резкие фациальные изменения, переходя в глинистые сланцы с прослоями песчаников. Янгантауская свита подстилается песчано-сланцевой толщей бальзякской свиты (вне г. Янгантау) и перекрывается мергелями, известняками и глинистыми сланцами тандакской свиты (P_{1a} tn), залегающей в виде «нашлепки» в юго-восточной части горы. Породы имеют падение на юго-восток 130° под углом 20°. Они интенсивно рассланцованы, а непосредственно в пределах термоаномалии имеют повышенную трещиноватость, связанную с зоной дробления.

Наличие скважин позволило выявить в разрезе высокотемпературное «ядро» (фиг. 2). Наивысшая температура 378°С была зафиксирована в скважине 5-у на глубине 80 м. Все скважины вскрывают мощную



Фиг. 1. Схема участка термоаномалии г. Янгантау

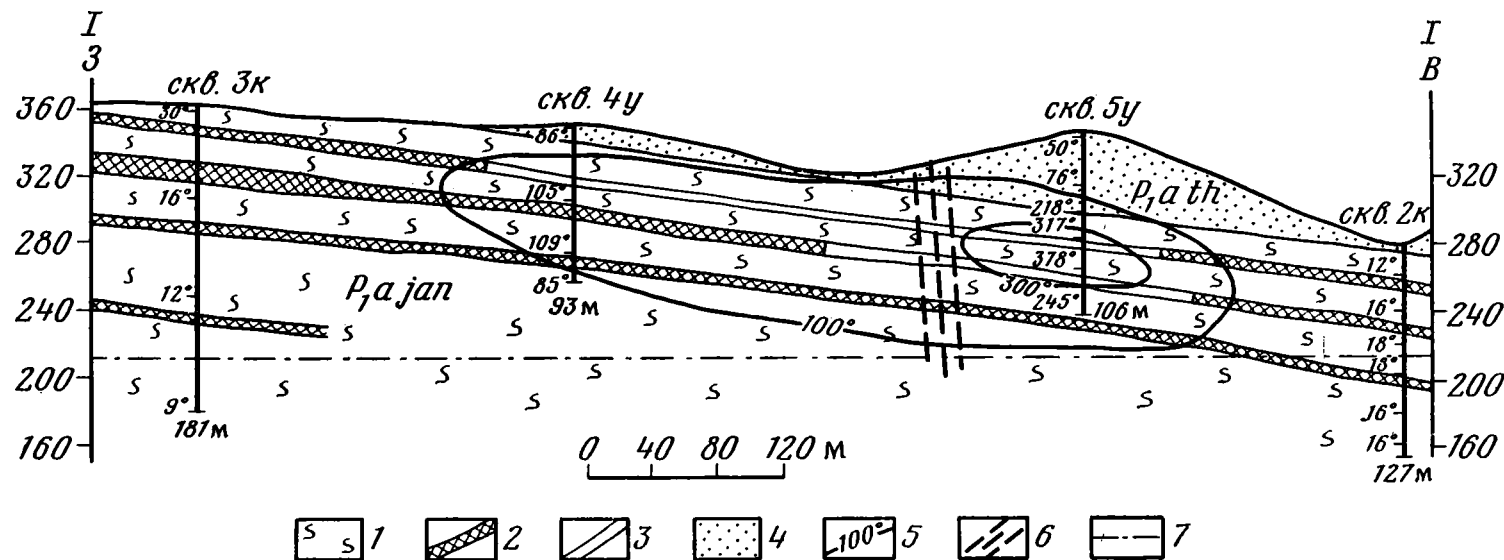
1 — номера скважин; 2 — места выходов термальных газов; 3 — зона дробления пород; 4 — выходы выгоревших пород; 5 — изогипсы

(до 160 м) зону аэрации. Отсутствие грунтовых вод обусловлено высокой трещиноватостью пород. Промывочная жидкость во всех скважинах полностью поглощается. В местах выходов сезонных источников отмечаются натеки арагонита, что свидетельствует об идущем процессе выщелачивания карбонатных пород. Таким образом, породы г. Янгантау полностью находятся в зоне аэрации, что обеспечивает относительно свободную циркуляцию воздуха и просачивание атмосферных осадков в глубь горы. Изучены главным образом породы верхней части янгантауской свиты и низы тандакской, слагающие гору непосредственно в зоне термоаномалии. В обнажениях выделяется несколько основных типов пород: 1) мергели черные, углистые, в той или иной степени окремненные, плотные, массивные с раковистым изломом ($P_{1a} j a n$). Эта разность пород преобладает в янгантауской свите; 2) мергели черные, углистые, в большинстве хрупкие, часто рыхлые, тонкопористые ($P_{1a} j a n$), имеют подчиненное распространение; 3) мергели белые, светло-серые, бледно-розовые, хрупкие, звонкие ($P_{1a} j a n$); их выходы образуют отдельные грядки; по простиранию они переходят в черные, хрупкие мергели, причем переход из одной разности в другую происходит в интерва-

Таблица 1

Состав термальных газов Янгантау, по [12]

Ингредиент	Газы, %		
	поверхностные струи	глубинные струи	атмосферный воздух
H_2O	0,5—10,7	Не опр.	—
CO_2	0,2—5,0	11—15	0,09
O_2	20,6—15,8	3,3—0,0	20,95
N_2 и другие газы	78,7—69,30	85,7—85,0	78,96



Фиг. 2. Схематический профиль участка термоаномалии г. Янгантау по линии I—I
 1 — окремненные разности углистых мергелей; 2 — хрупкие разности углистых мергелей; 3 — выгоревшие мергели; 4 — породы тандакской свиты; 5 — изотермы; 6 — зона дробления пород; 7 — уровень грунтовых вод

Результаты эксперимента по прокаливанию пород Янгантау

Мергель	Температура и время прокаливания		
	250°C, 2 ч	400°C, 4 ч	550°C, 6 ч
Черный, углистый, хрупкий P _{1a} jan	Выгорание углистого вещества на глубину 5 мм. Выгоревшая часть светло-серого цвета	Полное выгорание углистого вещества. Полное осветление породы	Мергель белый, хрупкий, звонкий
Черный, углистый, окремненный, P _{1a} jan	Без изменения	Выгорание углистого вещества на глубину менее 1 мм. Выгоревшая часть светло-серого цвета	Выгорание углистого вещества на глубину 2—3 мм. Выгоревшая часть светло-серого цвета
Коричнево-бурый P _{1a} atn	»	Некоторое осветление мергеля	Мергель серовато-красный

Таблица 3

Состав органического вещества пород Янгантау
(по А. И. Конюхову, Ю. И. Корчагиной, Е. М. Карнюшиной и др., 1978 г.)

Мергель	Место отбора	Н. о. в 10%-ной HCl, %	Содержание в породе, %			Элементарный состав ХВ, %			Содержание битумона в расчете на Сорг, %	
			Сорг	ХВ	ДСБВ	С	Н	О++	ХВ	ДСБВ
Черный, углистый	Обнажение	58,30	10,73	0,004	0,002	77,95	11,62	10,43	0,04	0,02
Черный, углистый	Скв. К-5 44—49 м	37,90	5,40	0,034	0,025	83,12	8,47	8,41	0,63	0,46
Темно-серый	Скв. 23 20—30 м	30,45	0,83	0,228	0,03	82,40	7,17	10,73	27,5	3,6
Серый	Скв. 23 54—61 м	28,23	0,14	0,008	0,005	80,15	11,50	8,35	5,7	3,6
Черный, углистый	Скв. 23 73—76 м	43,60	5,55	0,48	0,15	80,91	6,60	12,49	8,7	0,2

ле 30—40 см; 4) мергели светло-коричневые, желтовато-коричневые, бурые, часто слоистые (P_{1a} tn) распространены широко; 5) мергели серовато-красные, часто слоистые (P_{1a} tn), встречаются в местах выходов термальных газов.

Для определения способности углистого вещества к выгоранию нами был проведен эксперимент по прокаливанию некоторых типов пород (табл. 2). Он показал, что белые и красные мергели являются термальноизмененными аналогами соответственно мергелей черных, углистых и мергелей светло-коричневых. Окремненные углистые мергели не склонны к горению вследствие их плотной, сливной структуры. Красный цвет обусловлен переходом гидроокислов железа в окислы. Содержание С_{орг} в породах янгантауской свиты достигает, по нашим данным, 12%, составляя в среднем 5—9%. Углистое вещество присутствует в тонкодисперсной форме и равномерно рассеяно по всей массе породы. В мергелях тандакской свиты количество С_{орг} не превышает 1%. Состав органического вещества пород Янгантау приведен в табл. 3. Основной карбонат пород — кальцит. Он имеет преимущественно хемогенное происхождение, но присутствует также и органогенный кальцит. Доломит состав-

Химический анализ пород горы Янгантау

Мергель	С _{орг}	СаО _{карб}	МgО _{карб}	СаО _{силикат}	МgО _{силикат}	СО ₂	SiO ₂	ТiО ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Черный окремненный	7,80	23,71	2,69	0,94	0,03	21,15	31,54	0,25	4,06	1,24
Черный хрупкий	5,31	25,89	3,37	3,54	0,22	23,05	27,93	0,25	3,40	2,47
Черный рыхлый	11,80	30,89	2,24	1,89	0,34	26,40	18,04	0,17	2,12	0,85
Белый (термальноизмененная порода)	Нет	28,58	3,23	2,52	0,19	12,05	40,04	0,24	5,01	2,59
Розовато-белый (термальноизмененная порода)	»	32,76	1,79	1,59	0,20	12,05	33,40	0,21	2,73	1,07

Примечание. Силикатные СаО и МgО получены как разность между общим содержанием этих окислов

ляет до 10% общей массы карбонатов. Силикатная часть представлена алевритовыми зернами кварца и, в единичных случаях, полевых шпатов, а также смешанослойным минералом гидрослюда-монтмориллонит с незначительным количеством разбухающих слоев. Содержание сульфидов в породах 2—3%. Это главным образом халькопирит и реже пирит, равномерно рассеянные по всей массе породы. Размеры выделений не превышают 10—15 мкм. В термальноизмененных мергелях сульфиды отсутствуют. Здесь наблюдаются скопления гидроокислов и окислов железа размером до 0,5 мм. Содержание их достигает часто 5% и более.

Химический анализ пород г. Янгантау проводился следующим образом. Отдельно выполнялся полный силикатный анализ с определением Р₂О₃, SO₃, S_{сульф}, С_{орг} и карбонатный анализ из 10%-ной солянокислой вытяжки с определением нерастворимого остатка (н. о.) и полуторных окислов R₂O₃ (табл. 4). Такой анализ позволяет выявить во всех обожженных породах большой избыток СаО_{карб} (до 20%) относительно СО₂. Это связано, вероятно, с разрушением кальцита при термальной обработке пород и образованием редкого минерала — извести, встречавшегося ранее лишь в известковых блоках пород, заключенных в лаве. Рентгеноструктурным анализом выявлено присутствие в термальноизмененных породах большого количества аморфного вещества и отсутствие (иногда следы) глинистого минерала, что указывает на его разрушение. При разрушении образуются легко растворимые аморфные компоненты. Это приводит к кажущемуся увеличению (от <1 до 12%) в обожженных породах содержания полуторных окислов в результате растворения в 10%-ной НСl продуктов разрушения и последующего их осаждения аммиаком при определении величины R₂O₃. Поэтому в термальноизмененных породах общее содержание обычно нерастворимых в 10%-ной НСl компонентов при определении концентрации каждого из них в отдельности (и даже содержание отдельно взятого кремнезема) значительно превышает величину н. о. В зоне термальноизмененных пород отмечаются новообразования в виде прожилок и налетов гипса и кальцита. Гипс образуется в результате окисления сульфидов и дальнейшего взаимодействия сульфата с кальцием, мобилизованным при разрушении карбонатов. Железо сульфидов при этом связывается в гидроокислы. На пластинах термальноизмененных белых мергелей в виде налетов толщиной до 2 мм впервые в подобных условиях встречен редкий минерал таумасит (Са₃Н₂[СО₃][SO₄][SiO₃]·13 Н₂O), диагностированный рентгеновским методом (ASTM 13-156). До этого его находили в контактах траппов с известняками.

FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	SO ₃	S _{сульф}	П.п.п.	Сумма	Н.о.	CaO _{изб}	P ₂ O ₅
0,97	0,03	0,42	0,84	2,37	0,70	0,06	0,02	0,2	0,96	99,95	39,60	0,26	0,76
0,15	0,03	0,42	0,94	1,08	1,46	0,03	0,16	0,30	0,20	100,20	36,34	0,63	0,22
0,24	0,01	0,40	0,61	1,45	0,55	0,04	0,30	0,61	1,24	100,16	23,50	0,20	0,46
0,14	0,03	0,34	1,06	2,12	1,58	0,07	0,57	Нет	—	100,36	37,88	17,72	12,12
0,24	0,03	0,42	0,26	5,30	6,14	0,04	0,99	«	—	100,22	27,44	19,90	10,02

в породе и карбонатах. Величина $MgO_{\text{силик}}$ условна, поскольку она лежит в пределах ошибки метода.

Причины возникновения термоаномалии г. Янгантау. Предлагались различные гипотезы для объяснения генезиса этой аномалии. Авторы наиболее известных из них считают причинами возникновения аномалии окисление органического вещества пород [11] или глубинное тепло, связанное с близлежащим разломом, ограничивающим Каратауский массив. В табл. 5 приведены данные о концентрациях и изотопном составе He и Ar в газах Янгантау, свидетельствующие о том, что инертные компоненты газов имеют определенно атмосферное происхождение, незначительную добавку составляет радиогенный коровый гелий (отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ чуть ниже атмосферного). Концентрации и изотопный состав аргона практически тождественны наблюдающимся в атмосфере. Склонность углей и углистых пород, а также сульфидных руд к самовозгоранию известна давно. Большие пожары на уральских медноколчеданных рудниках наблюдались в середине 30-х годов. В настоящее время горящие угольные месторождения известны, например, в Средней Азии (Фан-Ягноб, Ангрен и др.). Отмечена склонность к значительному самонагреванию колчеданно-полиметаллических руд месторождений Белоканского рудного поля в Азербайджане. Очевидно, что процессу самовозгорания предшествует период самонагрева системы, после чего по достижении некоторой критической температуры происходит самовозгорание. Для идущего таким образом процесса необходимо выполнение следующих общих условий: 1) вещество должно обладать способностью достаточно быстро окисляться при низких температурах; 2) отток тепла должен быть ниже получаемого при окислении количества тепла — в этом случае возможно его накопление; 3) приток воздуха должен быть достаточным.

Таблица 5

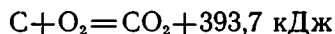
Сравнительные данные о концентрациях и изотопном составе He и Ar в термальных газах г. Янгантау и других объектах (по данным В. Д. Наливкина, Э. М. Прасолова и И. Н. Толстихина)

Объекты отбора газа	He+Ne, %	$^3\text{He}/^4\text{He} \cdot 10^{-6}$	Ar, %	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
г. Янгантау	0,004	0,93	0,906	295
Атмосфера Земли	0,0023	1,4	0,936	296
Глубинные газы юго-восточных районов Башкирии	0,05	0,01	0,006	600

Условия самовозгорания углей и сульфидных залежей широко изучались А. А. Скочинским и М. З. Макаровым [8], В. С. Веселовским и Н. Д. Алексеевым [1], В. С. Веселовским с соавторами [2, 3] и многими другими исследователями. Главные выводы из этих работ следующие. Способность вещества к быстрому окислению при низких температурах характеризуется его химической активностью по отношению к кислороду. Показатель этой активности — константа скорости сорбции кислорода, измеряемая в мл/г·ч и определяемая опытным путем. В настоящее время, однако, не выяснена в достаточной степени зависимость этой константы от каких-либо свойств углей, т. е. она может быть весьма различной для одних и тех же их петрографических типов. Для углей различных месторождений константа сорбции кислорода может меняться в 10 раз и более [3], а для руд сульфидных месторождений, например на Белоканском рудном поле, по данным Исмайылова Р. Т. и др., — в 9 раз. Скорость сорбции кислорода существенно возрастает при повышении концентрации кислорода (притока воздуха), степени измельчения угля или сульфидов (их дисперсности), а также температуры. Весовая влажность пород (5—7%) соответствует наиболее высокой скорости сорбции кислорода. При изменении влажности пород в ту или иную сторону константа скорости резко уменьшается.

Вероятно, в некоторых пределах величина содержания углистого вещества в породе сама по себе не играет решающей роли в процессе самовозгорания. Гораздо более важны такие факторы, как химическая активность вещества по отношению к кислороду, его дисперсность, а также сочетание геологоструктурных условий, обеспечивающих достаточный приток воздуха, теплоизоляцию системы, влажность. Гора Янгантау — исключительный пример благоприятного сочетания перечисленных факторов. Наложение зоны дробления на значительно рассланцованные породы обуславливает достаточный приток воздуха и свободную фильтрацию метеорных вод. Углистое вещество равномерно и тонко рассеяно по всей массе породы. Процесс выщелачивания карбонатов обеспечивает высокую пористость пород. В углистые мергели с гораздо большей легкостью проникают кислород и влага, чем в глинистые сланцы и др. Тонкодисперсные сульфиды, вероятно, в первую очередь подвергаются окислению и дают некоторое повышение температуры, от чего сорбционная способность углистого вещества также существенно повышается. По-видимому, именно таким благоприятным набором факторов объясняется существование уникальной термоаномалии Янгантау.

Возраст термоаномалии и перспективы ее сохранения. Впервые термальные явления на г. Янгантау описаны, как сказано выше, академиком П. С. Палласом [6]. Судя по этому описанию, температура выходов газов на поверхность в то время была значительно выше теперешней. На наш взгляд, это не означает, что общие масштабы горения были шире. Скорей всего в связи с перемещением очага горения в глубь горы газы проходят теперь большее расстояние до поверхности, что приводит к некоторой потере температуры. В настоящее время в результате бурения становится возможным оконтурить уже выгоревшую зону и зону потенциально способную выгореть. Это позволяет перейти к подсчету ресурсов месторождения. За основу расчетов берется реакция окисления углистого вещества.



Количество тепла Q , выделившееся с начала пожара, может быть подсчитано:

$$Q = Vpqс,$$

где V — объем выгоревших пород ($5,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^3$); p — плотность пород ($2,7 \text{ г/см}^3$); q — тепловой эффект от сгорания органического вещества ($32,82 \text{ кДж/г}$); $с$ — среднее содержание в породе $C_{\text{орг}}$ (7%). Подсчитан-

ное таким образом количество тепла составляет $36,4 \cdot 10^{10}$ кДж. Используя величину выноса тепла на г. Янгантау — 58,2 кВт, полученную Г. Ф. Пилипенко [7], и допуская постоянную интенсивность горения, получаем возраст термоаномалии 200 лет, что хорошо согласуется с данными П. С. Палласа о начале пожара на Янгантау.

Подобным образом по количеству сохранившегося в массиве г. Янгантау $S_{орг}$ могут быть подсчитаны и ресурсы месторождения термальных газов, хотя задача и представляется гораздо более сложной из-за необходимости введения значительных допущений [4, 5]. Полностью исключаются из расчета окремненные в той или иной степени углистые мергели, поскольку их способность к горению при имеющихся температурах весьма сомнительна. Необходимо учитывать, что в процессе горения очаг перемещается в глубь горы, что может привести к затруднению воздухообмена, а в конечном счете и к полному затуханию. Зона возможного горения поэтому ограничивается масштабами зоны дробления пород. Экзотермический эффект окисления сульфидов ввиду низкого их содержания не учитывается. Анализ керна скважин и построение соответствующих разрезов дали возможность подсчитать объем способных к горению углистых мергелей. С учетом вышеуказанных допущений он составляет $4,4 \cdot 10^{10}$ см³. Нарушение установившегося равновесия в процессе горения может быть вызвано также искусственным изменением условий циркуляции воздуха в результате разведки и эксплуатации месторождения (бурение, искусственный отвод тепла и т. п.), но если предположить, что масштабы и интенсивность горения останутся на том же уровне, время существования термоаномалии г. Янгантау оценивается в 150 лет.

Литература

1. Веселовский В. С., Алексеева Н. Д. и др. Самовозгорание промышленных материалов. М.: Наука, 1964, с. 246.
2. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л., Терпигосова Е. А. Физические основы самовозгорания угля и руд. М.: Наука, 1972, с. 148.
3. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л. и др. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. М.: Наука, 1975, с. 159.
4. Зверев В. П. Об энергетическом эффекте геохимических процессов.— В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972, с. 144—154.
5. Зверев В. П., Поляк Б. Г. О геоэнергетическом значении геохимических процессов.— Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 3, с. 570—572.
6. Паллас П. С. Путешествие по разным местам Российского государства. Т. II, кн. 1, 1773, с. 476.
7. Пилипенко Г. Ф. Геотермический режим и ресурсы термальных газов горы Янгантау в Башкирии.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М.: Наука, 1966, с. 304—312.
8. Скочинский А. А., Макаров С. З. Исследование в области применения антипирогенов при борьбе с рудничными пожарами эндогенного происхождения. Изд-во АН СССР, 1947, с. 240.
9. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Энергетические аспекты осадочного процесса.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1166—1169.
10. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблемы энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
11. Штильмарк В. В. Экзогенная термальная аномалия горы Янгантау в Западном Приуралье.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 310—316.
12. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968, с. 234.

ГИН АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
16.I.1981

УДК 550.41

**РАДИОЛИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД КАК МЕХАНИЗМ
ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ
РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ**

ВОВК И. Ф.

Статья посвящена проблемам радиолиза и их роли в энергетике слоистой оболочки Земли.

В цикле работ, опубликованных в последнее время П. П. Тимофеевым и А. В. Щербаковым, много внимания уделено развитию геоэнергетической теории. В обсуждаемой в настоящем номере журнальной программной статье указанных авторов [23] на основе фундаментальных позиций естествознания, базирующихся на законе сохранения энергии как общей количественной меры движения и взаимодействия всех видов материи, сформулирована и рассмотрена в общих чертах проблема энергетики исключительно важного в геологии осадочного процесса. Применительно к осадочному процессу этот закон конкретизируется путем выявления и анализа планетарных источников энергии и механизмов ее превращений в осадочных породах, а также сопровождающих эти превращения геохимических эффектов. Среди обширного круга проблемных вопросов, первоочередных задач и методов исследования участия различных видов энергии в процессах образования и эволюции вещественного состава осадочных пород, намеченных к рассмотрению в указанной статье, отмечается также радиолиз подземных вод как важный фактор инициирования химических реакций в системе вода — порода и разрядки потенциальной химической энергии осадочных горных пород. В этом тезисе П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова находит свое отражение одна из важнейших радиогеологических идей В. И. Вернадского, который указывал: «...Надо количественно учесть то изменение, которое на фоне геологического времени производится α -излучениями, γ - и β -лучами в химических равновесиях нашей планеты — в ее поверхностных оболочках прежде всего» [4, с. 295].

Как известно, 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 [26]. Особая, можно сказать, уникальная роль в химических изменениях, вызванных радиоактивным распадом в земной коре, принадлежит воде, так как выделяющаяся при этом 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, полу-

чившие определенный избыток энергии, по сравнению с исходными молекулами в термодинамическом отношении неравновесны для системы, в которой они появились. Будучи, как уже указывалось, чрезвычайно реакционноспособными, они в ничтожные доли секунды освобождаются от избыточной энергии не путем рассеяния ее в виде тепла, как это имеет место при поглощении энергии радиоактивного распада в кристаллических решетках минералов в безводных (например, изверженных) горных породах, а вступая в химическое взаимодействие с их акцепторами — различными растворенными в воде и содержащимися во вмещающих ее горных породах компонентами. В результате в облучаемой системе вода — порода становятся возможными многие химические реакции, термодинамически запрещенные для молекул воды при нормальных (характерных для осадочного процесса) температурах и давлениях, например окисление сульфидов, окисление и гидрогенизация органических веществ, связывание газообразного азота, разложение силикатов и многие другие реакции разложения одних и синтеза других соединений. В этом и заключается геохимическая функция радиолиза воды, посредством которого осуществляется трансформация лучистой энергии радиоактивного распада в водонасыщенных горных породах в энергию химических реакций.

Надо сказать, что в таком качестве, т. е. в качестве механизма, направляющего энергию радиоактивного распада на геохимическое преобразование горных пород, естественный радиолиз подземных вод еще не осознан большинством геологов и геохимиков и поэтому пока слабо изучен. В геологии, как и в технологии, до последнего времени обращалось внимание лишь на основную составляющую энергетического баланса радиоактивного распада — на энергию низшего качества, проявляющуюся в виде тепла. Однако в технологии уже наметилась переоценка ценностей, и в дальнейшем предполагается получение больших количеств носителя энергии более высокого качества — водорода путем разложения воды под воздействием радиоактивных излучений на атомных станциях [15]. Но прежде чем попасть на атомные станции, радиоактивные элементы в природе, очевидно, участвовали в осуществлении этого процесса на протяжении по меньшей мере 4 млрд. лет. В настоящее время в Институте геологических наук и других учреждениях АН Украинской ССР ведется систематическое изучение геохимической роли радиолиза системы вода — горная порода, предварительные результаты которого опубликованы в монографии [8]. Ниже на их основе излагаются некоторые представления автора об участии этого процесса в постседиментационных преобразованиях и эволюции состава осадочных пород.

ОБОСНОВАНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА В МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Модельные эксперименты по радиолизу системы вода — порода (водно-минеральных смесей, донных морских осадков), выполненные при поглощенных дозах гамма-излучения от 10^{-1} до 10^6 Дж/кг, позволили получить в первом приближении качественную и количественную характеристику радиолитического механизма химической трансформации энергии ядерных излучений в осадочных породах. Они показали, что этот физико-химический механизм в той или иной мере проявляется в большинстве процессов, протекающих при диа- и катагенезе осадочных образований, особенно в процессах окисления и восстановления, полимеризации, растворения и химического осаждения, сопровождающихся цементацией и децементацией, механического рыхления и уплотнения и др. Протекание окислительно-восстановительных реакций является основной отличительной особенностью радиолиза рассматриваемой системы. Под действием ионизирующей радиации на водные растворы,

суспензии и водонасыщенные горные породы содержащие в них элементы с переменной валентностью (железо, марганец, хром, ванадий, уран, молибден и др.) в зависимости от степени их окисленности и наличия в составе облучаемой системы акцепторов радикалов того или иного сорта (органического вещества, сульфидов, кислорода) претерпевают окисление или восстановление. Эти элементы — известные хромофоры, образно названные А. Е. Ферсманом «красителями мира». Первая роль среди них по распространенности и разнообразию создаваемых окрасок принадлежит железу. Радиолит системы вода — порода, изменяя пропорции в содержании атомов железа (а также других элементов), находящихся в той или иной степени окисленности, влияют таким образом прежде всего на столь примечательное и важное свойство минералов и горных пород, как их окраска. В других важных радиационно-химических окислительно-восстановительных реакциях, ведущих к наибольшему преобразованию исходного состава различных фаз системы вода — порода, участвуют углерод (органическое вещество) и свободный кислород.

Органическое вещество (углеродистые соединения) — наиболее чувствительный компонент в системе вода — порода при воздействии на нее радиоактивных излучений легко окисляется гидроксильными радикалами, а также взаимодействует, хотя и в значительно меньшей степени, с атомарным водородом. Эти два продукта радиолитизации воды, попадая в скопления рассеянного органического вещества горных пород, по-видимому, вызывают в нем целую серию химических реакций, таких, как окисление и гидрогенизация, карбоксилирование и декарбоксилирование, окислительная деструкция и полимеризация. В результате в системе вода — порода имеет место радиолитическое газообразование (накопление водорода, углекислого газа, окиси углерода, метана и более тяжелых углеводородов) и обогащение жидкой фазы разнообразными органическими соединениями, такими, как фенолы, спирты, аминокислоты, гуминовые кислоты, карбонильные соединения, аммонийный и газообразный азот, иод, бром и др. Нерастворимый в воде органический остаток (кероген), содержащийся в твердой фазе горных пород, при этом постепенно теряет гидроксильные, карбонильные и аминные группы, все более обогащаясь углеродом, который при свободном доступе продуктов радиолитизации воды в конце концов может быть полностью переработан в углекислый газ и углеводороды либо при действии на него ионизирующей радиации в обезвоженных системах может превратиться в графит и даже алмаз. Некоторые растворенные в воде и содержащиеся в газовой фазе углеводороды (например, этилен, пропен и др.) под действием ионизирующей радиации конденсируются и полимеризуются. Органические соединения, перешедшие из керогена в поровый раствор, подвергаются дальнейшему окислению и гидрогенизации. Однако первый процесс преобладает, поскольку водород, особенно в молекулярной форме, более инертен в химическом отношении, чем гидроксильные радикалы и их молекулярная форма — перекись водорода. Конечными продуктами радиолитических реакций органического вещества в воде являются углекислый газ и вода (водород). Поэтому можно говорить о протекании радиолитического углекислого процесса. При достаточно большой длительности облучения или достаточно высоких мощностях поглощенных доз большая часть органического вещества в системе вода — порода таким образом либо «выгорает» в результате протекания углекислого процесса, либо полимеризуется в виде битумов, в различной степени окисленных, либо превращается в графит.

При воздействии ионизирующих излучений на систему вода — сульфид образуются окисленные формы серы (тиосульфаты, сульфиды, сульфаты) и водород. Радиолитическое преобразование нерастворимых сульфидов металлов в растворимые в воде соединения, конечным про-

дуктом которых является сульфатный ион, дает основание говорить о радиолитическом сернокислом процессе. Радиолитиз системы вода — порода в присутствии свободного кислорода, наличие которого весьма характерно для верхов геологического разреза и более глубоких горизонтов хорошо проницаемых осадочных пород открытых структур [27], отличается резко выраженным окислительным характером протекающих процессов. В этом случае атомы водорода и гидратированные электроны, эффективно взаимодействуя с кислородом, превращаются в окислительные частицы, в результате чего начальный радиационно-химический выход окислителей возрастает более чем в 4 раза и соответственно в такой же степени возрастает радиолитическое окисление горных пород.

Участие радиолитиза системы вода — порода в процессах растворения и осаждения обусловлено, с одной стороны, протеканием рассмотренных выше окислительно-восстановительных реакций, которые способствуют накоплению углекислоты, разнообразных органических кислот, переводят сульфиды в сульфаты, меняют 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 и возникновения различного рода трещин [14, 16, 20, 21]. Благодаря этому в жидкой фазе облученных проб накапливаются гидрокарбонаты, сульфаты, кремниевая кислота, многие рудные и породообразующие компоненты. Силикатные минералы под воздействием облучения, как и в его отсутствие, растворяются инконгруэнтно, при этом слагающие их катионы по способности к переходу из твердой фазы в водную располагаются в ряд $Mg > Na > K$, в котором способность к накоплению в воде кальция на один—два порядка выше, чем у калия. Облучение существенно усиливает абсолютные количественные различия в этом ряду.

При модельных экспериментах установлено изменение целого ряда физико-химических, физико-механических и водно-физических свойств твердой и жидкой фаз системы вода — порода: снижение и возрастание под действием излучения рН, увеличение электропроводимости водной фазы, снижение окислительно-восстановительного и электрокинетического потенциалов, изменение механических и электрофизических свойств минералов, обезвоживание и коагуляция коллоидов, снижение величины удельной поверхности твердой фазы, образование водопрочных агрегатов, цементация карбонатным, кремнеземистым и железистым цементом. Наблюдалось также уплотнение глинистых морских осадков, а с другой стороны — их рыхление в результате объединения отдельных пор и роста их размеров, вызванное радиационно-химическим газообразованием, повышающим внутреннее давление в облучаемой системе. Радиоактивные излучения, разрушая физическое и химическое равновесие между твердой и жидкой фазами осадочных пород, действуют в направлении их обезвоживания и цементации (литификации). Но главное, что вытекает из рассмотрения сложного комплекса процессов и явлений, вызываемых радиолитизом воды в поровом пространстве системы вода — порода, это многообразие геохимических постседиментационных изменений осадочных образований, обусловленное постоянным и одновременным генерированием компонентов с противоположными химическими свойствами на протяжении всего времени существования осадочных пород.

Радиационно-химический выход гомогенного радиолитиза чистой жидкой воды $G(-H_2O)$ составляет 4—6 молекул на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж (и такое же количество возбужденных молекул), в водных растворах и структурированных аквасистемах он может достигать 10—15 молекул на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж. Гетерогенный радиолитиз воды еще недостаточно изучен, но есть основания полагать, что для него $G(-H_2O)$ должен быть су-

щественно выше, поскольку для гетерогенного радиолиза некоторых других изученных систем отмечается возрастание радиационно-химических выходов по сравнению с гомогенным на порядок и более. В наших экспериментах по радиолизу системы пороховый раствор — донный морской осадок получено среднее значение $G(-H_2O) = 30$ молекул на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж, которое, по-видимому, завышено в связи с невысокой точностью исходных аналитических данных [8]. Правда, недавно А. А. Гарбков и М. М. Меликадзе [10], изучавшие возможность использования гетерогенных систем (цеолитов) для повышения эффективности процесса радиолиза воды, получили $G(-H_2O) = 28$ молекул на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж. Полученное высокое значение они объяснили тем, что при гетерогенном радиолизе имеют место дополнительные каналы процессов: диссоциативная адсорбция молекул воды на дырочных кислородных и других дефектах, участие каталитически активных центров в процессе радиолиза, реакции дефектов с продуктами радиолиза, изменение первичного спектра диссоциативной ионизации молекул воды и др. В оценочных расчетах радиолитического разложения воды в горных породах мы пользовались 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 10^8 , 10^9 и $4 \cdot 10^9$ лет, выражается огромными цифрами, равными соответственно 2,5; 26,2 и 128,2 млн. км³, составляя около 60% количества воды, разложенной радиолитическим путем в земной коре [6, 8].

Все изложенное показывает, что постановка вопроса о радиолизе подземных вод как о важном геохимическом механизме превращения энергии радиоактивного распада в энергию химических реакций и осадочных горных породах имеет под собой необходимую экспериментальную и глобально-теоретическую основу.

ПРОЯВЛЕНИЯ РАДИОЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Очевидно, наиболее отчетливо радиолитический механизм должен обнаруживаться по его геохимическим следствиям во вмещающих породах на месторождениях урана, где создаются наиболее напряженные радиационные поля (мощности поглощенных доз здесь имеют порядок $n \cdot 10^4$ Дж/кг год по сравнению с кларковыми в песчаниках и известняках $n \cdot 10^{-3}$ Дж/кг год). Действительно, если взять для примера анагенные месторождения урана, распространенные в нефтегазоносных областях и связанные либо непосредственно с нефтяными проявлениями, либо с твердыми битумами, залегающими среди первично-красноцветных толщ, то можно проследить, что вокруг них развиваются зоны осветления (уничтожения красной окраски пород и замены ее белой, серой, зеленой), обусловленные восстановлением оксидов железа. Здесь в условиях избытка органического вещества образовавшиеся при радиолизе воды радикалы-окислители полностью расходовались на его окисление, а радиолитический водород диффундировал в окружающие породы, восстанавливая их и изменяя их окраску. Эффект усиливался за счет водорода, освобождавшегося наряду с метаном в результате неполного окисления и деструкции нефтяных углеводородов и битумов (процесс карбонизации). Продукты радиолитического окисления нефтей и битумов (углекислота, разнообразные органические кислоты, соединения серы) также поступали в окружающие горные породы и подземные воды, перемещаясь в которых, производили химические и цветные изменения пород, включающие аргиллитизацию (вынос железа из гидрослюд и других минералов, вынос оснований их полевых шпатов с превращением их в молочно-белый каолин), растворение, переотложение и перекристал-

лизацию карбонатов и кремнекислоты, отложение сульфидов и сульфатов (в частности, за счет диспропорционирования тиосульфатов).

Радиолитический механизм естественно объясняет, почему интенсивность и размеры цветовых ореолов и других литолого-геохимических изменений вокруг анагенных месторождений коррелируют с размерами рудных тел, чего не может объяснить господствующая ныне точка зрения об их биохимической природе. Следует подчеркнуть, что радиолитическая концепция не опровергает биохимический механизм окисления углеводородных залежей, а показывает, что в случае приуроченности к ним урановых месторождений он не является ведущим и тем более единственным, как принято считать в настоящее время [2, 17]. Более того, эта концепция укрепляет научную геохимическую базу дееспособности биохимического механизма в глубоких горизонтах, указывая источник окисленных химических соединений, в частности сульфатов, необходимых для жизнедеятельности бактериальной микрофлоры. Однако этот вопрос, если учесть стимулирующее и ингибирующее действие радиации на микроорганизмы, достаточно сложен и требует специального рассмотрения.

Совершенно другой тип минералого-геохимической зональности наблюдается на урановых месторождениях при отсутствии или недостатке органического вещества. Весьма характерным изменением в них является покраснение вмещающих пород, вызванное радиолитической гематитизацией. Детальное рассмотрение роли радиолиза воды в эпигенезе и его минералого-геохимических индикаторов (железистых минералов, карбонатов, сульфатов, сульфидов, кремнезема, оксалатов и др.) на месторождениях урана приведено в работе автора [9]. Здесь коснемся лишь некоторых индикаторов в той мере, в которой они позволяют «возвести мост» от урановых месторождений к нефтяным и далее к зонам регионального эпигенеза. Характерным минералогическим преобразованием, в котором, по всей вероятности, участвует радиолиз воды, на месторождениях радиоактивных руд в осадочных породах является превращение одних акцессорных минералов в другие, в частности ильменита и сфена во вторичные окислы — рутил, анатаз и лейкоксен [1, 13, 31, 33]. Это явление имеет место также в коллекторах, насыщенных обычно высокорadioактивными (радиевыми) нефтяными водами, тогда как в самих залежах нефти указанные исходные титановые (а также другие тяжелые акцессорные минералы) сохраняются [28]. Очевидно, при использовании явления эпигенетического внутрислоевого растворения и минералого-геохимического преобразования для установления времени формирования нефтяных залежей, исходя из радиолитических позиций, необходимо учитывать также радиоактивность нефтяных вод и водосодержащих пород.

Другая, пожалуй, важнейшая отличительная черта вмещающих пород абсолютного большинства генетических типов урановых месторождений — широкое развитие в них глинистых минералов, а также определенная зональность в их парагенетических ассоциациях и размещении по отношению к урановорудному телу [24, 31, 33]. По мнению У. Риза, именно глинистые минералы, а не пирит или гематит, являются ведущими железосодержащими минералами на отдельных локальных участках урановых месторождений верхнеюрской формации Моррисон [32]. Поскольку радиолиз поровых вод играет важную роль в перераспределении железа и реакциях аргиллитизации даже в самых молодых урановых месторождениях, можно полагать, что этот механизм также имеет определенное региональное значение, особенно в отложениях более древнего возраста (палеозойских, протерозойских). К сожалению, в многочисленных исследованиях и дискуссиях, посвященных весьма актуальной проблеме генезиса аутигенных глинистых минералов и перехода одних

модификаций глинистых минералов в другие, радиационно-химический фактор не нашел отражения.

Основным носителем урана в осадочных породах как на его месторождениях, так и особенно в широком региональном плане является органическое вещество. Детальные исследования органического вещества (ассоциирующего с ураном), выполненные в последние годы с применением обычных методов элементарного анализа и современных инструментальных методов (электронной микроскопии, масс-спектрометрии, пиролизной газовой хроматографии), показали, что под действием естественной ионизирующей радиации, как и в модельных экспериментах, органическое вещество горных пород (кероген) претерпевает довольно сложные необратимые изменения. Наблюдаются две основные тенденции в его изменении: с одной стороны, увеличение степени окисленности, а с другой — карбонизации. Последний процесс ведет к тому, что в органическом веществе нормальных (рыхлых) осадочных пород на границе с урановыми минералами возникает графитовая, а в отдельных случаях алмазная фаза. Радиогенный графит фиксируется во многих урановых месторождениях, кремнисто-углеродистых сланцах, а также в качестве остаточного продукта в эпигенетически измененных (осветленных) породах, в которых по мере перемещения фронта окисления (границы рудного тела) произошло окисление основной массы органического вещества [12]. В органическом веществе из песчаных пород нескольких месторождений района Грантс (США) радиоактивные излучения урана и его дочерних продуктов (поглощенная доза порядка 10^6 Дж/кг) вызвали сильное деградирование исходной структуры, и сейчас органическое вещество, потеряв большую часть своего водорода и кислорода, представляет собой аморфный углерод, обогащенный изотопом ^{13}C [30].

В региональном плане огромный интерес представляют глинистые отложения, обогащенные одновременно радиоактивными элементами и органическим веществом. Эти отложения, как известно, рассматриваются в качестве основных продуктов углеводородов, промежуточными продуктами которых являются органические кислоты, большая часть из них, по-видимому, образуется в результате окислительного «кливажа» керогена. В качестве окислителей В. А. Соколов и соавторы [22] предполагают кислород и другие окислительные продукты, непрерывно образующиеся при разложении воды под действием лучей радиоактивных элементов. Поскольку мы коснулись аспекта нефтеобразования, то нельзя не указать на еще один в системе вода — порода (радиолитический источник окислителей) — атомарный хлор [8], роль которого повышается по мере роста солености поровых растворов, также происходящего в результате разложения молекул воды. Этот механизм находится в соответствии с недавно предложенной Е. Т. Дегенсом и А. Пулюшкой гипотезой, согласно которой основным нефтепроизводящим фактором в осадочных горных породах являются рассолы [29].

Важная региональная роль радиолитического механизма в эпигенезе осадочных пород более отчетливо проявляется при сравнении некоторых литолого-геохимических особенностей песчано-глинистых и галогенных отложений.

Ни у кого сегодня не вызывает сомнений радиационная природа сильнейшей окраски галита из месторождений калийных солей [18, 19]. Длительное время оставалась неразгаданной природа красной окраски калийных солей, являющейся их важным диагностическим признаком. Экспериментальная проверка показала несостоятельность чисто химических гипотез, объясняющих происходящее в солях окисление железа, соединения которого окрашивают в красный цвет калийные соли. В настоящее время доказано, что красная окраска калийных солей, в которых ежегодно поглощается от 0,015 Дж/кг (в карналлите) до 0,058 Дж/кг (в

ильвине) ионизирующих излучений калия-40, имеет радиационно-химическую природу [3, 7]. Образующиеся при гидролизе облученной соли и радиолизе содержащейся в ней кристаллизационной и поровой воды окислительные частицы (атомы хлора и гидроксильные радикалы) окисляют рассеянное в солях железо, которое, превращаясь в гематит, придает соли характерный красный цвет. Одновременно при этом образуется водород, заполняющий карстовые полости в калийных солях под давлением иногда в миллионы паскалей.

Все это не кажется удивительным, поскольку калийные соли радиоактивны. Однако упускается из виду, что они не более радиоактивны, чем глинистые породы, точнее, что поглощенные дозы излучений в глинистых породах (0,01—0,06 Дж/кг) такие же, как и в калийных солях, а нередко и значительно выше. Например, содержание урана в широко распространенных кремниевых углеродистых сланцах обычно составляет 0,001—0,01%, чему соответствует поглощенная доза радиации 0,03—0,3 Дж/кг год.

Высокодисперсное полиминеральное вещество глинистых отложений, составляющих более половины массы осадочных пород, пропитанное водой и обогащенное углеродом, сульфидами и другими высокорекреационными соединениями, значительно более чувствительно к действию радиоактивных излучений, чем калийные соли. Поэтому здесь, как и в калийных солях, но значительно больших масштабах, должна проявляться радиолитическая геохимическая эволюция состава глинистых образований, что в действительности, хотя и в неявном виде, имеет место. Анализ, выполненный Р. Гаррелсом и Ф. Маккензи [11], показал, что в глинистых породах наблюдается обратное соотношение между содержанием FeO и Fe_2O_3 — молодые породы беднее закисным железом, а древние — богаче. Это, по мнению авторов, можно объяснить двояко: во-первых, исходным (первичным) составом образующихся при выветривании осадков, в которых возрастает доля окисного железа по мере накопления кислорода в атмосфере, а во-вторых, тем, что захоронение богатых Fe_2O_3 осадков вместе с органическим веществом может с течением времени привести к восстановлению окисного железа. На основании изложенного в восстановлении окисного железа органическим веществом существенную роль должен играть радиолитический механизм. Содержание всех окислов в глинистых породах, за исключением K_2O и FeO , уменьшается относительно Al_2O_3 с увеличением возраста пород. Наиболее резко от более молодых (кайнозойских) к древним (докембрийским) породам снижается содержание воды, CO_2 и CaO , а затем MgO , Na_2O и SiO_2 . Эти изменения авторы объясняют удалением перечисленных компонентов из глинистых пород совместно с поровыми водами в связи с захоронением, уплотнением и нагреванием осадков. И хотя механизмы перевода их из твердой фазы в поровый раствор не конкретизируются, несомненно, что достаточно важным среди них был радиолиз поровых вод, в чем нас убеждают как изложенные соображения, так и данные, приведенные в работе [25].

Аутигенные минералы, изученные К. Р. Чепиковым и соавторами в песчаных алевролитовых породах нижнего карбона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (анатаз, сидерит, каолинит, кварц, пирит, сфалерит, анкерит, доломит, кальцит, барит, ангидрит и гипс), носят явно катагенетический характер. Особенностью их образования является большая продолжительность времени кристаллизации, что выражается в крупнокристаллической пойкилитовой структуре карбонатов, ангидритов и отчасти пирита, и резкое количественное превалирование над новообразованиями, возникшими в стадию диагенеза. Прослеживается связь между накоплением аутигенных минералов в пластах песчаников и мощностью песчаников и глин. Установлено, что образование пирита во времени следовало за образованием кварца и предшествова-

ло выделению карбонатов и ангидрита. По мнению авторов, основным источником образования пирита и причиной возникновения резко восстановительной среды в песчаных породах, необходимой для его осаждения, послужили иловые воды глинистых осадков, выдавленные в пески в конце стадии диагенеза и несколько позже [25]. Вопрос об источнике компонентов для выделившихся впоследствии карбонатов и сульфатов для авторов остался неясным, видимо, потому, что неясен был механизм, с помощью которого можно было получить из глин не только восстановленные, но вслед за ними и окисленные формы углерода и серы. Таким механизмом, как видно, является радиолиз поровых вод глинистых отложений. Кстати сказать, глины нижнего карбона на Восточно-Европейской платформе отличаются максимальными кларками урана ($5,9 \cdot 10^{-4}\%$) и тория ($14,2 \cdot 10^{-4}\%$) [5].

Таким образом, все изложенное показывает, что изучение радиолитического механизма превращения энергии радиоактивного распада в осадочных породах является важной составной частью комплекса геоэнергетических методов, вопрос об использовании которых для решения проблем литологии и гидрогеохимии поднят в статье П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова [27].

Литература

1. Адамс С., Керкис Г., Хейфен П. Вторичные изменения обломочных магнетит-ильменитов из континентальных песчаников формации Моррисон, Нью-Мексико.— В кн.: Образование месторождений урана. М.: Мир, 1976, с. 237—267.
2. Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И., Каширцева М. Ф., Комарова Г. В., Кондратова И. А., Лисицын А. К., Перельман А. И. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М.: Атомиздат, 1965, 324 с.
3. Борцовский Ю. А. О природе красной окраски калийных солей.— Геохимия, 1964, № 3, с. 289—290.
4. Вернадский В. И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1954, т. 1. 696 с.
5. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с теорией ее тектонических движений.— Геохимия, 1956, № 6, с. 3—24.
6. Вовк И. Ф. Проблема радиогенной метаморфизации природных вод и горных пород.— Литол. и полезн. ископ., 1974, № 1, с. 86—95.
7. Вовк И. Ф. О природе водорода в месторождениях калийных солей.— Геохимия, 1978, № 1, с. 122—127.
8. Вовк И. Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 231 с.
9. Вовк И. Ф. Некоторые минералого-геохимические особенности урановых месторождений в осадочных породах в связи с радиолизом подземных вод.— Записки Всес. минералог. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 4, с. 393—407.
10. Гарибов А. А., Меликадзе М. М. Исследование радиационно-химического разложения молекул воды в системе цеолит $\text{NaY} + \text{АДС H}_2\text{O}$.— В кн.: Тез. докл. II Всес. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. Кемерово, 1979, с. 29—30.
11. Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974. 272 с.
12. Дубинчук В. Т., Коченов А. В., Пеньков В. Ф., Сидоренко Г. А., Успенский В. А. О новообразованиях в органическом веществе осадочных пород под действием радиоактивного излучения.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 973—976.
13. Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1974, 280 с.
14. Карпенко В. С. Радиоактивные ореолы вокруг включений уранинита.— В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М.: Госатомиздат, 1963, с. 157—173.
15. Лидоренко Н. С., Мазитов Ю. А. Предисловие редактора перевода.— В кн.: Эрден-Груз Т. Химические источники энергии. М.: Мир, 1974, с. 5—9.
16. Липова И. М. Природа метамиктных цирконов. М.: Атомиздат, 1972. 160 с.
17. Лисицын А. К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра, 1975. 248 с.
18. Пустыльников А. М. О происхождении синей окраски галита кембрийских соляных отложений Сибирской платформы.— Литол. и полезн. ископ., 1975, № 3, с. 152—157.
19. Пишбрам К. Окраска и люминесценция минералов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, 460 с.
20. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1132 с.
21. Сидоренко Г. А. Радиационная минералогия.— Зап. Всес. минералог. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 4, с. 487—490.
22. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.

23. Тимофеев П. П., Щербаков В. А. Проблема энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
24. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 605 с.
25. Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А., Суркова Г. И. Постседиментационные преобразования пород-коллекторов. М.: Наука, 1972, 90 с.
26. Шубин В. Н., Фрунзе Т. А., Шаранин Ю. И. Кинетические исследования в импульсном радиолизе. М.: Наука, 1974. 216 с.
27. Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 219 с.
28. Юркова Р. М. Использование явления эпигенетического внутрислойного растворения некоторых акцессорных минералов для установления времени формирования нефтяных месторождений.— В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971, с. 154—166.
29. Degens E. T., Pulushka A. Hypersaline solutions interact with detritus to produce oil.— Nature, v. 281, N 5733, p. 666—668.
30. Leventhal J. S. Organic geochemistry and Uranium in Grants mineral belt.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1979, v. 63, N 4, p. 691.
31. Place J. T. Mineralogy and geochemistry of Mariano Lake uranium deposit, Smith Lake District, New Mexico.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1979, v. 63, N 4, p. 692.
32. Reise W. C. SEM investigation of paragenesis of uranium deposits, Grants mineral belt, New Mexico.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1979, v. 63, N 4, p. 693.
33. Sachdev S. C. Mineralogical and geochemical zonation across rolltype uranium deposits — Mariano Lake type.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1979, v. 63, N 4, p. 694.

Институт геологических наук АН УССР,
Киев

Поступила в редакцию
4.I.1980

УДК 550.41 : 551.3 : 552.14

ЭНЕРГЕТИКА ПРИБРЕЖНОГО ГИПЕРГЕНЕЗА И ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ

ДВОРОВ В. И.

При гипергенезе и диагенезе прибрежных осадков юго-восточного Каспия потенциалобразующими системами являются на начальном этапе $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}(\text{OH})_3$, затем $\text{FeS}_2-\text{SO}_4^{2-}$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Источниками энергии для обеих систем выступают окислительные реакции кислорода с легко окисляемой частью органического вещества осадков при каталитическом влиянии солнечной радиации и литотрофных бактерий. Наличие рассолов в поровой среде солоноватоводных осадков Каспия представляет собой энергетическую аномалию, что обуславливает особый характер диагенетических и более глубоких процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов седименто- и литогенеза с энергетических позиций пока находится на стадии определения задач, выбора методик и объектов, несмотря на то что суть проблемы была изложена В. И. Вернадским еще в 30-х годах. В настоящее время, может быть, и не так важно установление точных соотношений между экзогенными (Солнце) и эндогенными (Земля) типами источников энергии, управляющих осадочным процессом. Да и вряд ли это возможно сделать сейчас, пока достоверно не изучена энергетика частных систем осадочного цикла, включающего дезинтеграцию пород, перенос обломочного материала, седиментацию, диагенез и т. д.

Любой процесс немислим без обмена масс и энергий. Применительно к осадочному процессу такой обмен происходит в жидкой, газовой и твердой средах, причем под понятием реагирующих масс могут пониматься как крупные обломки пород, так и ионно-атомные структуры. Такая разнородность масс в энергетической системе, охватывающей верхнюю часть литосферы, создает немало трудностей для прослеживания путей трансформации энергии, поскольку эта трансформация происходит одновременно на микро- и макроуровнях. Масса любого природного вещества может служить источником нескольких видов энергии: механической (перемещение в гравитационном поле), химической (энергия связи атомов и молекул), радиационной (самопроизвольное излучение нестабильных изотопов). Однако 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 ионизированных сред (плазма и водные растворы).

Поскольку прямо или косвенно напряженность в этих средах задается Солнцем, то становится очевидным, что именно оно являлось и является источником энергии в геологических процессах. При этом важно отметить, что гравитационное поле, энергетический потенциал которого

неизмеримо выше потенциала солнечной радиации, формировало облик всех оболочек Земли, в то время как под влиянием излучения возникла и локализовалась верхняя оболочка земной коры — осадочный слой, с присущими ему атмосферой и гидросферой. Основная часть солнечного радиационного потока трансформируется в кинетическую энергию движения атомов, молекул и ионов, т. е. в тепло. Солнечный поток, будучи непостоянным во времени (для определенного участка земной поверхности), вызывает периодические тепловые возмущения на различных природных объектах. Эти возмущения в конечном итоге представляют собой приращение энергии относительно некоторого среднего уровня, для которого природные энергопотребляющие системы находятся в состоянии, близком к равновесному. Нарушение равновесий за счет внешнего поступления энергии приводит к различным массо-энергообменным реакциям, главным результатом которых является образование новых масс и накопление энергии в потенциальной форме. Такovy процессы испарительной дистилляции вод поверхности Земли, где трансформация лучистой энергии представлена в наиболее осязательном размере. Новообразованное соединение — практически чистая вода — является емким концентратом солнечной энергии.

Дезинтеграция горных пород в зоне выветривания требует значительных энергетических затрат. Солнце и здесь следует рассматривать как основной энергисточник независимо от типа выветривания — физического или химического. Продукты разрушения горных пород — терригенные частицы — консервируют часть затраченной энергии в виде поверхностного статического заряда. Продукты фотосинтеза — кислород и органическое вещество — представляют собой новообразования, в которых в потенциальной форме скрыта солнечная энергия, принимавшая участие в этом процессе. Впоследствии кислород и органическое вещество становятся самостоятельными источниками энергии для разнообразных реакций на этапах гипергенеза, седименто- и литогенеза.

Перечисленные общие вопросы, посвященные взаимоотношениям «масса — энергия» в осадочном процессе, в значительной мере конкретизируются при рассмотрении частных, более простых систем.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ОСАДКОВ — РАСТВОР В ПРЕДЕЛАХ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ МЕЛКОВОДНОГО МОРЯ

В качестве природной модели, демонстрирующей влияние солнечной энергии на процессы, происходящие в верхней части современных морских осадков, было выбрано мелководное побережье юго-восточной части Каспийского моря от п-ова Челекен до иранской границы. Здесь при отсутствии поверхностного и подземного стока в морской бассейн крайне упрощается задача об источнике масс, принимающих участие в преобразовании состава жидкой, газовой и твердой фаз осадка. Береговая полоса к югу от п-ова Челекен сложена монотонными по гранулометрическому и минеральному составу песками, что позволяет сравнивать разрезы, исключая фактор литологической неоднородности. Современное поступление песчаного материала в море осуществляется преимущественно эоловым путем. Лишь на отдельных участках происходит перенос песка с выступающих в акваторию мысов береговыми течениями юго-восточного направления.

Песчаные отложения береговой полосы, как и большая часть барханных песков Прибалханской равнины, представляют собой морскую фацию новокаспийских осадков, которые в свою очередь сформировались на базе хозарских, хвалыньских и более древних отложений. Относясь в целом к типу тонко-мелкозернистых, эти пески практически на 80—90% состоят из зерен класса 0,05—0,25 мм. В минеральном составе песков преобладает кварц (30—40%) и обломки пород (до 40%). Содержание плагиоклазов и калиевых полевых шпатов не превышает 10—20%;

Химический состав морской воды в различных частях юго-восточного побережья Каспия, г/л

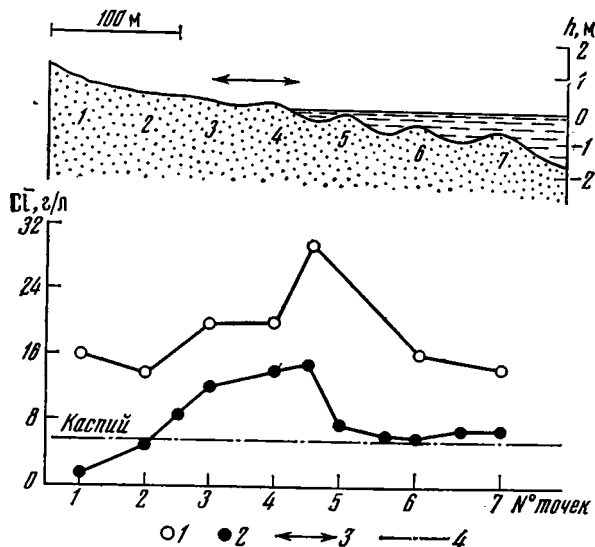
Место отбора пробы	Eh, мВ	pH	M	(Na+ +K)+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
Южно-Челекенский залив	+245	8,20	15,2	3,90	0,36	0,83	6,23	3,65	0,183	0,024
Побережье Окарем	+250	8,20	15,0	3,75	0,36	0,87	6,14	3,65	0,207	0,012
Залив Лебяжий (Хелес)	+275	8,96	16,1	4,13	0,40	0,85	6,49	3,94	0,219	0,024
Залив Хелес	+235	8,35	14,95	3,84	0,32	0,84	6,14	3,60	0,183	0,024
Побережье Челекен	+215	8,80	14,46	3,62	0,36	0,83	5,88	3,55	0,207	0,012

Примечание. Анализы выполнены Н. И. Автандиловой.

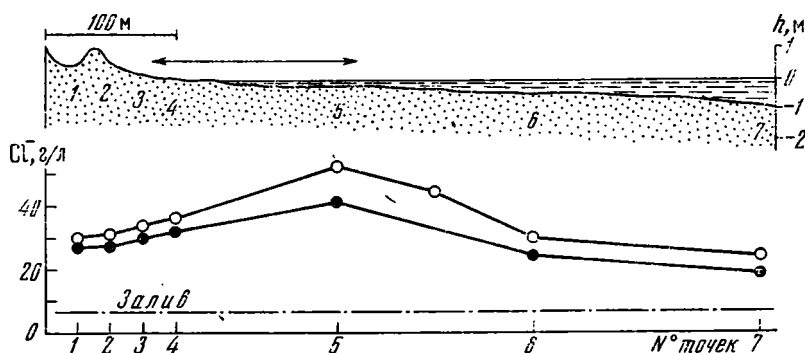
слюд, главным образом мусковита, не более 2—5%. Тяжелая фракция песков (1—3%) представлена гранатом, ильменитом, роговой обманкой, эпидотом, гематитом, лимонитом. Карбонатность песков (CaCO₃) варьирует в интервале 10—25%. Химический состав (табл. 1) морской воды всего побережья меняется в незначительных пределах; различия становятся заметны лишь при сравнении вод открытого моря и заливов. Состав газов, растворенных в морской воде, полностью отвечает их растворимости в условиях свободного контакта с атмосферой. В пробах, взятых с побережья Челекен и Окарем, содержание CO₂, N₂, O₂ + Ar составляет соответственно 6,9 и 6,6; 65 и 79; 28 и 20%; CH₄ не обнаружен.

Методика отбора минеральных, водных и газовых проб позволила получить информацию о верхнем 0,5—2-метровом слое осадков вдоль выбранных профилей типа «берег — море» с амплитудой относительно береговой полосы $\pm 300 \div \pm 500$ м. Образцы осадков извлекались керновой трубкой. Поровый раствор отбирался из осадка специальным шупом с различных глубин (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 м) при помощи слабовакuumированной емкости. Отбор газа, растворенного в поровом растворе, производился вакуумным дегазатором непосредственно из слоя осадка. Представительность газо-гидрогеохимических результатов исследования гарантировалась тем, что анализы большинства химических компонентов и газов, а также замеры Eh—pH-характеристик растворов осуществлялись немедленно после отбора проб. Из-за исключительного малого наклона побережья мелководье (3—5-метровый слой воды) распространяется от 1 км в пределах п-ова Челекен до нескольких километров от береговой линии на заливах Хелеса и полосе Окарем — Гасанкули. Вследствие этого при штормовых или ветровых нагонах воды часть суши становится временно затопленной территорией, ширина которой изменяется от 50—100 м до 5—6 км.

В условиях аридного климата этого побережья приливно-отливные зоны начинают играть роль мощных концентраторов морской воды. Быстрому испарению способствует не только прямое воздействие солнечного потока, приводящее к нагреванию воды в мелководных заливах до температуры 35°С, но и высокая нагретость заливаемых побережий (до 50—60°С в летнее время). При сгонах воды активный испарительный процесс продолжается до тех пор, пока зеркало водного потока не опускается на глубину максимального капиллярного поднятия в песках (25—50 см). Сконцентрированная морская вода сосредоточивается в верхней части осушенного осадка, представляя собой первый слой грунтовых вод, который гидродинамически связан с поровыми растворами отложений в прибрежной площади акватории. В зависимости от динамики приливно-отливных явлений, ширины приливно-отливной зоны и интенсивности солнечного потока (лето, зима) в прибрежной полосе образуются поровые растворы с более высокой минерализацией, чем исходная морская вода.



Фиг. 1. Распределение концентраций хлор-иона в поровых растворах на метровой глубине осадка на профиле берег — море (п-ов Челекен) 1 — лето, $t = 25-28^\circ C$; 2 — весна, $t = 18-20^\circ C$; 3 — расположение и ширина приливо-отливной зоны; 4 — уровень концентрации хлор-иона в морской воде



Фиг. 2. Распределение концентраций хлор-иона в поровых растворах на метровой глубине осадка; профиль Большой залив, побережье Хелес. Условные обозначения см. на фиг. 1

На п-ове Челекен, где ширина приливо-отливной зоны не превышает 100 м, в песчаном слое мощностью 1,5 м вблизи береговой полосы концентрация порового раствора по минерализации весной в 3 раза, а летом в 5 раз больше, чем морской воды (фиг. 1). На побережье глубоко врезающихся в сушу заливов Хелеса приливо-отливная зона распространяется на несколько километров, а поровые растворы, отобранные с глубин 0,5—1,5 м, достигают минерализации в 8—10 раз большей, чем у морской воды (фиг. 2). Если исходить из предположения, что степень концентрирования морской воды контролируется динамикой приливо-отливных явлений и шириной зоны затопления, то температурный фактор должен вносить независимую поправку в увеличение минерализации. Весенние замеры температур воздуха и поровых растворов отличались от летних (в пределах одних и тех же изучаемых профилей) в целом на $10-15^\circ C$. В соответствии с этой температурной разницей максимальные «летние» концентрации Cl^- в поровом растворе на 12—

15 г/л выше, чем «весенние», независимо от типа приливно-отливной зоны (см. фиг. 1, 2).

Таким образом, особенности строения побережья и жаркий аридный климат способствуют накоплению в прибрежных осадках растворов рассольной минерализации, не соответствующих солоноватоводному характеру бассейна, фауне и минеральному составу самих осадков. Плотность рассолов, образующихся в прибрежной полосе и насыщающих верхнюю часть разреза, больше, чем морской воды. Разница в плотности создает градиент напора на береговом склоне, и поэтому рассольные воды постепенно продвигаются в глубь акватории, вытесняя из осадков более морскую воду. Имеющимися средствами мы смогли установить присутствие рассолов на расстоянии 1 км от берега в 2-метровом слое осадков при глубине моря 2,5 м. При этом следует отметить, что распределение напоров грунтовых вод в береговых отложениях полностью исключает влияние континентального подземного стока на дно моря, поскольку для данного участка побережья наблюдалось движение грунтовых вод не с суши к морю, а наоборот — от моря на сушу. Для пологих песчаных побережий в условиях аридного климата это явление не так уж уникально, особенно в летнее время.

Резкие различия между водой открытого моря и поровыми растворами отмечались при оценке окислительно-восстановительных параметров среды (E_h , pH). Если морские воды характеризовались умеренно окислительной средой с pH 8,4—8,8 и E_h 250—300 мВ, то в поровых растворах уже при мощности осадка 0,25—0,3 м величина pH резко снижалась до 7,2—7,4, а E_h в зависимости от типа побережья варьировал от +200 до —160 мВ. Согласно прямым замерам E_h — pH характеристик поровых растворов песчаных осадков (в интервале мощности 0,3—2,0 м) по 12 изученным разрезам (200 проб) установлено существование по меньшей мере трех типов окислительно-восстановительной обстановки: окислительной с $E_{h_{cp}} = +280$ мВ; переходной с $E_{h_{cp}} = +100$ мВ и восстановительной с $E_{h_{cp}} = -150$ мВ.

Для участков открытых побережий, далеко выдвинутых в море (п-ов Челекен), слой осадка с окислительной средой находился в интервале 0—0,5 м; глубже поровые растворы характеризовались параметрами переходной окислительно-восстановительной обстановки до интервала максимального опробования 2 м. В заливах, глубоко врезаемых в материк, наблюдалась исключительная контрастность перехода от окислительной среды (интервал 0—0,15 м) в резко восстановительную уже при мощности осадка 0,3—0,5 м. Если между этими контрастными зонами и находился слой с переходными E_h -потенциалами, то последние никоим образом не отражали стабилизированный процесс. Широкий диапазон величин E_h (от —100 мВ до +100 мВ) со всей очевидностью свидетельствовал о метастабильности окислительно-восстановительной обстановки, где то или иное значение E_h соответствовало лишь соотношению кислорода и сероводорода, временно сосуществующих в поровом растворе верхней части осадков. Исходя из того, что E_h и pH являются параметрами напряженности химической системы, логично предполагать больший массо-энергоперенос в среде осадков, находящихся в акватории заливов, по сравнению с осадками вблизи открытых побережий. При этом изменение (pH морская вода — pH поровый раствор) практически для всех изученных разрезов было постоянным и составляло 1,2—1,5. Что же касается изменения (E_h морская вода — E_h поровый раствор, то в заливах оно достигало максимальной величины 400 мВ, тогда как на открытых побережьях равнялось 150—200 мВ.

Работу в энергетической системе «осадок — раствор» хорошо иллюстрируют качественный состав и соотношения растворенных газов. Газы, растворенные в морской воде, отражают равновесие с атмосферой: $CH_4 = 0$; $CO_2 = 6,9$; $N_2 = 65,0$; $O_2 + Ar = 28,0$ (% , Челекен). На стадии

переходной окислительно-восстановительной обстановки поровый раствор осадка быстро теряет кислород, но обогащается углекислотой и метаном: $\text{CH}_4=0,51$; $\text{CO}_2=19,25$; $\text{N}_2=70,4$; $\text{O}_2+\text{Ar}=9,8$ (% , Челекен). В осадке с резко восстановительными условиями газовый состав коренным образом меняется: в несколько раз увеличивается доля углекислоты и метана, практически полностью исчезает кислород и появляется сероводород: $\text{CH}_4=1,5$; $\text{CO}_2=60,5$; $\text{N}_2=32,9$; $\text{O}_2+\text{Ar}=3,0$; $\text{H}_2\text{S}=2,0$ (% , заливы Хелеса). Эти изменения наглядно показывают, что именно группа «активных» газов O_2 , H_2S , CO_2 в сочетании с минеральными и органическими реагентами осадка формируют окислительно-восстановительную обстановку, однако источником энергии этих процессов служат реакции между продуктами солнечного фотосинтеза (биосинтеза) — кислородом морской воды и органическим веществом осадка. Изменения в вещественном составе осадков (вода, газ, твердое вещество) как на суше, так и в субаквальных условиях протекают в трех взаимосвязанных направлениях.

1. Упомянутое выше инсоляционное концентрирование морской воды приводит к общему увеличению активностей ионно-солевых компонентов раствора и образованию новой минеральной фазы CaCO_3 .

2. Окислительно-восстановительные процессы на первичном органическом веществе и вторичных (диагенетических) сульфидных минералах контролируют концентрации $\text{CO}_2(\text{HCO}_3^-)$, H_2S , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} в растворе и содержания новообразований CaCO_3 , $\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{FeS}_2)$, S^0 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в осадке.

3. Процессы растворения (выщелачивания) минеральной части осадка под действием агрессивных агентов высокоминерализованной и газонасыщенной среды опосредуют перераспределению группы щелочно-земельных металлов и железа между жидкой и твердой фазами.

В бессероводородной обстановке важным гидрогеохимическим показателем начавшихся в осадке окислительных процессов служит концентрация HCO_3^- . В поровых растворах береговой, приливо-отливной и морской частей профиля, исследованного на п-ове Челекен, за счет инсоляционного концентрирования морской воды содержание Cl^- на глубине осадка 1,5—2 м возрастает в 5 раз, а HCO_3^- примерно в 10 раз. Это свидетельствует о том, что гидрокарбонат появляется в поровом растворе не в ходе общего концентрирования, а в результате реакций окисления органического вещества кислородом морской воды. Нейтральная величина pH (7,0—7,2) и постоянная генерация углекислоты — конечного продукта окислительных реакций — способствуют мобилизации Fe^{2+} из окисных и гидроокисных минералов осадка. При этом концентрация Fe^{2+} в поровом растворе нередко достигает 5—10 мг/л. На увеличение гидрокарбонат-иона подвижно реагирует концентрация Ca^{2+} , становясь меньше, чем в исходных морских водах. Содержание сульфат-иона изменяется незначительно (3—5 г/л) в зависимости от степени концентрирования.

Совсем иная картина наблюдается в распределении SO_4^{2-} в поровых растворах сероводородной зоны осадков, проявляющейся в акватории мелководных заливов. Здесь сероводород местами появляется уже на уровне нескольких сантиметров от дна, а на глубине осадка 0,5—0,7 м развит повсеместно. Максимальные концентрации SO_4^{2-} до 20 г/л характерны для самых верхов сероводородной зоны (интервал 0—0,5 м), а там, где концентрации общей сульфидной серы достаточно велики (4—8 моль/л), происходит относительное уменьшение сульфата (до 10—12 г/л). Сероводородная зона устанавливается по резкому скачку Eh-потенциалов, которые до определенного уровня коррелируются с содержаниями растворимого легкоокисляемого органического вещества¹, но

¹ Титруется с I_2 , однако качественный состав органического вещества не установлен.

Таблица 2

Химический состав поровых растворов на глубине 1 м от поверхности осадка, г/л (Большой залив побережья Хелес)

Положение точки отбора на профиле	Берег						Приливо-отливная зона						Залив			
№ точек	1	2	3	4	5	6	7	8								
Расстояние от береговой линии, м	+100	+50	±0	-50	-100	-150	-250	-450								
Сезон	лето	осень	лето	осень	лето	осень	лето	осень	лето	осень	лето	осень	лето	осень	лето	осень
t, °C	25,5	22,0	25,5	22,0	24,0	21,0	24,5	22,0	25,5	—	24,0	22,0	25,5	22,0	26,0	22,0
pH	7,22	7,25	7,55	7,17	7,34	7,05	7,03	7,15	7,10	—	6,8	7,10	6,93	7,25	7,17	7,47
Eh, мВ	-172	-135	-157	-160	-184	-120	-143	-150	-164	—	-140	-140	-120	-182	-137	-120
Na ⁺	17,31	16,33	14,82	15,91	16,55	18,72	19,96	18,94	19,91	—	24,74	25,94	25,08	14,56	13,72	10,96
Ca ²⁺	0,80	0,80	0,74	0,64	0,59	0,80	0,74	0,56	0,66	—	1,06	0,96	1,18	0,72	0,46	0,32
Mg ²⁺	4,80	4,28	3,93	4,08	3,90	5,01	4,66	5,06	3,98	—	5,01	6,37	5,45	3,50	3,00	3,26
Cl ⁻	30,50	28,87	26,30	29,68	26,30	32,55	33,37	34,78	31,06	—	42,60	51,06	45,26	29,04	20,40	19,46
SO ₄ ²⁻	15,12	13,26	12,00	9,80	14,88	16,14	15,60	12,87	16,08	—	15,84	11,14	15,12	5,95	13,72	9,61
HCO ₃ ⁻	0,76	0,74	0,85	1,15	1,05	0,75	1,14	1,16	0,79	—	0,53	0,66	0,44	0,86	0,62	0,72
HS ⁻	0,026	0,031	0,025	0,110	0,113	0,015	0,145	0,088	0,110	—	0,053	0,047	0,015	0,118	0,059	0,010
H ₂ S	0,007	0,009	0,003	0,038	0,026	0,007	0,069	0,032	0,045	—	0,043	0,019	0,009	0,034	0,021	0,002
B _{орг}	1,0	Не обн.	Не обн.	0,20	Не опр.	Не обн.	Не опр.	Не обн.	0,40	—	0,20	0,20	0,32	0,20	0,40	0,40
Σ солей	76,52	64,32	58,67	61,41	63,41	73,99	75,68	73,49	72,63	—	89,87	96,20	92,55	54,78	52,00	44,34

* Растворенное органическое вещество, титруемое йодом, моль/л.

когда суммарная концентрация восстановителей в растворе становится более 1,0 моль/л, роль потенциалзадающей начинает играть сульфидная система. Содержание сероводорода в поровых растворах осадков $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-)$ — величина, непостоянная во времени и пространстве. В береговых отложениях средние концентрации сероводорода ниже, чем в осадках приливно-отливной зоны. Летом, при более высоких температурах, генерация сероводорода происходит более интенсивно, чем весной или осенью. Поскольку углекислота — побочный продукт сульфат-редукционных реакций, то параллельно с увеличением сероводорода наблюдается рост HCO_3^- и падение содержаний Ca^{2+} в поровом растворе (табл. 2).

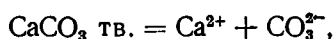
Наличие резко восстановительной обстановки в осадках, находящихся в сфере непосредственного влияния атмосферного кислорода, уже заведомо предопределяет переработку твердой (минеральной) фазы. В результате сопоставления «фоновых» содержаний карбоната кальция в песках хазарского, хвалынского и новокаспийского возрастов ($N = 53$ опр.) с содержаниями в современных сероводородных осадках заливов Хелеса ($N = 28$ опр.) установлено увеличение карбонатности последних в среднем на 10%, что целиком можно отнести за счет новообразованного кальцита. Некоторые формы аутигенного кальцита легко диагностируются под микроскопом, в частности зерна с оолитоподобной структурой. Срезы этих зерен имеют вид концентрических колец, где более тонкие и темные выполнены гидрогетитом, светлые — карбонатом кальция. Статистический подсчет показывает, что в сероводородных осадках ($N = 28$ опр.) накапливается железо (в форме Fe_3S_4 и FeS_2), количество которого на 0,3—0,5% больше, чем в «фоновых» песках. Превышение содержаний легко мобилизуемого железа (HCl-вытяжки) над «фоном» свидетельствует о привнесении его в зону сульфат-редукции. То же можно сказать о свинце, меди, цинке и кадмии, извлекаемых из песков солянокислой вытяжкой и определенных методом амальгамной полярографии. Содержания этих металлов в сероводородных осадках нередко на целый порядок превышают «фоновые». Привнос в редуцированные слои осадков ряда элементов говорит прежде всего о заметном перемещении поровых растворов в прибрежной полосе. О механизме такого перемещения упоминалось выше при описании эффекта инсоляционного концентрирования морской воды в приливно-отливной зоне.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГАЗО- И МИНЕРАЛООБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРИБРЕЖНЫХ ОСАДКАХ

Зона контакта морского осадка со средой открытого бассейна является переходной. Энергетически она переходна, поскольку здесь обрывается связь с непосредственным солнечным воздействием, и в дальнейшем энергопитание системы «осадок — раствор» осуществляется за счет накопленных (потенциальных) источников. Переход в гидродинамическом плане очевиден. Активный водообмен открытого бассейна меняется на затрудненный и даже застойный режим движения поровых растворов, по скорости часто соизмеримый с диффузией. С геохимической точки зрения переходность обстановки выражена наиболее контрастно в составе растворенных газов и в изменении окислительно-восстановительных параметров $E_h - pH$. Здесь, в придонном слое, однофазная химическая система морской воды (раствор, содержащий ионы, ионные комплексы, растворенный газ) превращается в двухфазную систему (раствор — твердое вещество). В этом растворе гораздо вероятнее достижение равновесия не только по карбонату кальция, что характерно для морских вод, но также и по целому ряду других минералов, в частности по сульфидам, оксидам железа и марганца, по некоторым глинистым минералам.

Важной особенностью исследуемой зоны является контрастность термического состояния системы «осадок — раствор». В зависимости от сезона (зима, лето) температура осадков колеблется в пределах $+4^{\circ}\text{C} \div +30^{\circ}\text{C}$. Мелководное море не оказывает изолирующего воздействия при нагревании — охлаждении осадков солнечными лучами. Кроме сезонных колебаний температуры существуют и суточные, достигающие $+5^{\circ}\text{C}$ (летом) и $+10^{\circ}\text{C}$ (весной и осенью). В связи с быстрым проникновением тепла внутрь осадков становится понятным столь интенсивный процесс аутигенного газо- и минералообразования в придонном слое. Если допустить, что любая новообразованная в равновесной системе масса вещества представляет собой эквивалент избыточной энергии, то само появление аутигенной минерализации в осадке уже предполагает поступление энергии извне. Газоводные растворы в процессах седименто- и литогенеза служат «проводниками» энергии, а в определенном состоянии и ее концентраторами. Очевидно, что для реакции растворения какого-либо минерала максимальный энергетический потенциал присущ такому раствору, который не содержит продуктов диссоциации этого минерала. Такое свойство имеет абсолютно чистая вода, обладающая значительной растворяющей емкостью или, другими словами, потенциальной химической энергией, оцененной по способности к растворению.

Допустим, что CaCO_3 тв. диссоциирует в абсолютно чистой воде по схеме



тогда изменение свободной энергии этой реакции выразится

$$\Delta G_p = \Delta G_p^0 + RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]},$$

где ΔG_p^0 — изменение стандартной свободной энергии реакции; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CaCO}_3]$ — активные концентрации.

Поскольку наиболее изменяемой величиной в этом выражении является кватант реакции

$$RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]},$$

который для чистого вещества CaCO_3 тв. может быть представлен в виде

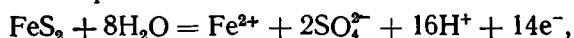
$$RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{1},$$

то нетрудно видеть, что энергетический потенциал реакции максимален на начальном ее этапе, когда активности $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ имеют наименьшую величину. С увеличением активностей $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ раствор приближается к равновесному состоянию относительно твердой фазы CaCO_3 , а это означает, что изменение свободной энергии реакции стремится к нулю. В равновесных условиях

$$\Delta G_p = 0, \text{ а } \Delta G_p^0 = -RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}.$$

Если при воздействии внешних энергетических факторов в растворе увеличиваются концентрации ионов (например, при испарении), то это аналогично увеличению кинетической энергии химической системы. Действительно, рост ионной силы в результате испарения раствора приводит к тем же эффектам, что и увеличение температуры. Подобная аналогия особенно наглядна при анализе растворимости различных минералов и газов на фоне изменяющейся температуры и минерализации

раствора. В реакциях окисления — восстановления чувствительным параметром энергообеспеченности системы становится Eh-потенциал, который, впрочем, сам выражается через соотношение активных концентраций окислителей, иона водорода и восстановителей. Например, для случая окисления пирита



$$\text{Eh} = \text{E}_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^{16}}{[\text{FeS}_2][\text{H}_2\text{O}]^8},$$

где $\text{E}_0 = \Delta G_p^\circ / nF$ — стандартный потенциал; n — количество обменных электронов; F — число Фарадея. Изменение свободной энергии такой реакции можно представить в виде $\Delta G_p = nFEh$ [1, 5], что крайне удобно для расчета устойчивости исходного минерала, поскольку величину Eh можно непосредственно измерять.

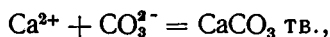
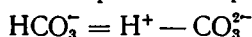
В реакциях с участием газовых компонентов роль активностей выполняют величины парциальных давлений газов. Так, в реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta G_p = \Delta G_p^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^2},$$

где P — парциальные давления газов.

Таким образом, информация об энергетике раствора сосредоточена в величинах активных концентраций солевых компонентов и растворенных газов, а также в параметрах Eh—pH. Все эти характеристики раствора связаны и взаимообусловлены в равновесиях относительной твердой и газовой фаз, с которыми контактирует раствор, что позволяет анализировать процессы газо- и минералообразования с энергетических позиций.

Не следует думать, что все реакции, происходящие в верхнем слое морских осадков, непосредственно используют лучистую энергию Солнца. Солнечный прогрев катализирует поначалу лишь наименее энергоемкие реакции. Одна из них — карбонатообразование,



часто протекает в толще морской воды независимо от донных процессов.

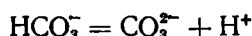
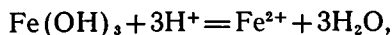
В придонном слое осадков окисление захороненной биомассы начинается с соединений, дающих наименьший экзотермический эффект, — углеводов и белков. При этом уменьшение общей массы органического вещества при его постседиментационном окислении в целом сопровождается накоплением более восстановленных компонентов, в частности липидов [4]:



где R_e — легко окисляемый радикал органического соединения; R_s — трудно окисляемый радикал. Таким образом, несмотря на то что при полном окислении наибольший экзотермический эффект дают углеводороды, затем жиры, и наименьший — белки и углеводы, в реальной природной обстановке окисление происходит в обратном порядке. Отсюда следует вывод: если химическая система находится в равновесии, то любые реакции, возникающие за счет притока внешней энергии (массы), протекают в той последовательности энергетических эффектов, которая бы минимально изменяла энергонасыщенность системы, т. е. в полном соответствии с правилом Ле Шателье в равновесной системе первой протекает реакция с наименьшим выходом свободной энергии.

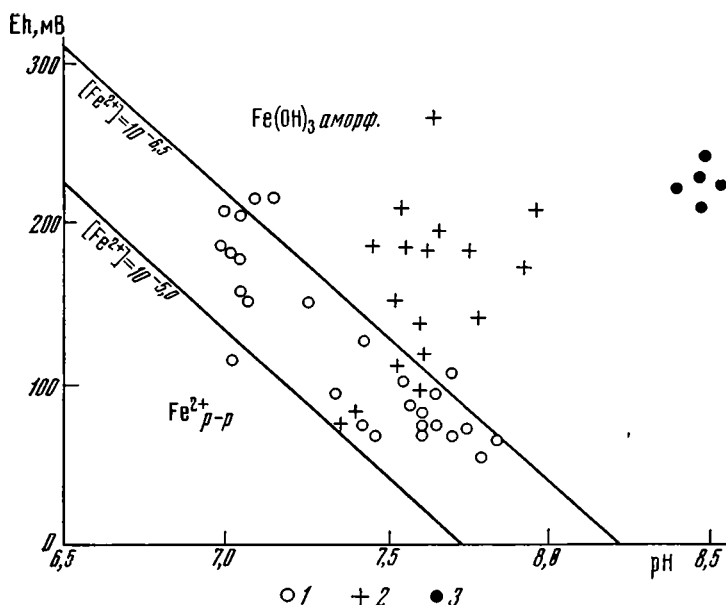
Окисление углеводных и белковых соединений верхней части осадка катализируется не только солнечным прогревом, но и деятельностью

различных бактериальных форм, как автотрофных, так и гетеротрофных [2]. В результате окислительных реакций поровый раствор увеличивает кислотность, в нем накапливается продукт диссоциации уголекислоты HCO_3^- , а первое и второе задают энергию реакциям нейтрализации



и осаждения $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$, тв.

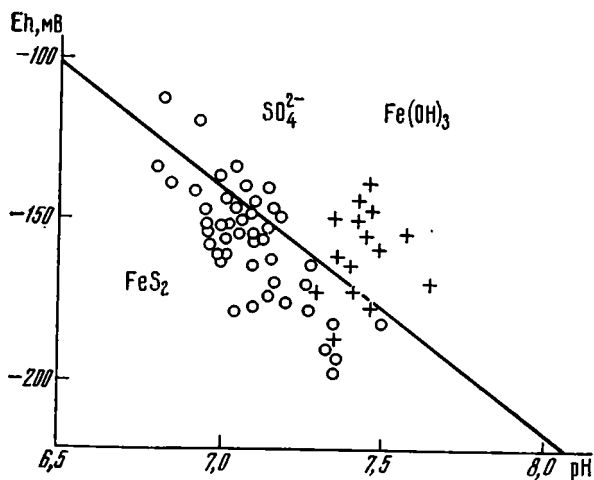
На фиг. 3 показан расчет полей устойчивости Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в параметрах E_h — pH с нанесенными на них данными замеров E_h — pH -характеристик поровых растворов в условиях недостатка легко окисляемых



Фиг. 3. Диаграмма устойчивости Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в осадках переходной окислительно-восстановительной зоны ($\Delta G^\circ \text{Fe}(\text{OH})_3$ аморф., по Латимеру) 1 — летние замеры E_h — pH при температурах порового раствора 25—30° С; 2 — осенние замеры E_h — pH при $t=18$ —22° С; 3 — значения E_h — pH морской воды (линии равных активностей $[\text{Fe}^{2+}]$ соответствуют диапазону измеренных величин концентраций)

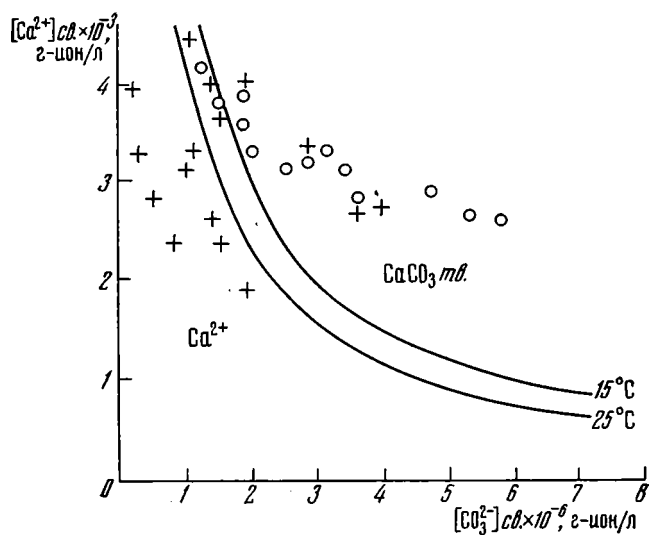
форм органического вещества в осадке (побережье п-ова Челекен). Расположение точек на диаграмме вблизи уровня равновесия Fe^{2+} — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ свидетельствует о том, что именно эта система является потенциалобразующей для переходной окислительно-восстановительной обстановки. Согласно этой диаграмме, гидроокислы железа устойчивы при пониженных температурах осадка — в зимний и весенний сезон, тогда как активизация окислительных реакций на органическом веществе в летний период способствует растворению $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что при повышенных температурах происходит более полное окисление органического вещества. На это указывает появление в газовом составе осадка метана и этана.

В дальнейшем степень восстановительности среды зависит от соотношения количеств легко окисляемого органического вещества и кислорода. В случае избытка органического материала и активной аэрации осадка (мелководные заливы) поровый раствор достигает того уровня E_h — pH , при котором возможно восстановление сульфата до сульфида.



Фиг. 4. Диаграмма устойчивости FeS_2 , SO_4^{2-} и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в осадках восстановительной зоны (заливы побережья Хелес).

Условные обозначения см. на фиг. 3. Граница перехода $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проведена для условия $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2}$ и $t = 25^\circ \text{C}$ (данные по термодинамическим константам взяты из [8])

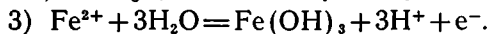
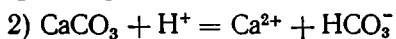
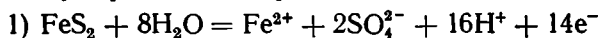


Фиг. 5. Диаграмма карбонатного равновесия в поровых растворах восстановительной зоны (заливы побережья Хелес). Условные обозначения см. на фиг. 3. В расчете активных концентраций свободных ионов кальция и карбоната учтены комплексные формы: CaHCO_3^+ ; CaCO_3^0 ; CaSO_4 и MgCO_3^0

Будучи реакцией энергоемкой, редукция сульфата невозможна без предварительных реакций окисления органического вещества, хотя она и катализируется деятельностью сульфатредуцирующих бактерий. Кажется бы, в сероводородной обстановке роль потенциалообразующей системы должна играть пара $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_4^{2-}$. Однако нанесение данных о Eh—pH-потенциалах на диаграмму (фиг. 4) позволило сделать вывод, что при активной генерации H_2S в осадке более предпочтительна реакция преобразования гидрооксида железа в сульфид, а при ослаблении

сульфат-редукции — реакция окисления FeS_2 (Fe_3S_4) до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и SO_4^{2-} . Как в предыдущем случае, пониженные температуры соответствуют устойчивости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и SO_4^{2-} , повышенные — продуктам более энергоемких реакций — H_2S , FeS_2 , Fe_3S_4 .

Анализ устойчивости CaCO_3 на фоне различных окислительно-восстановительных обстановок показал, что насыщенность карбонатной системы целиком зависит от привноса HCO_3^- за счет окислительных реакций на органическом веществе (фиг. 5). И поскольку эти реакции более активны при повышенных температурах, то кальцит сбрасывается в осадок летом, а зимой он является неустойчивой фазой из-за окислительных процессов на сульфидных минералах:



В заключение необходимо отметить роль бактериальных культур, без которых не обходится практически ни одна энергопотребляющая реакция в среде морского осадка. Существует укоренившееся представление о том, что многие окислительно-восстановительные реакции, протекающие в приповерхностных условиях, строго не подчиняются физико-химическим законам. Активное участие в них литотрофных микроорганизмов интерпретируется как самостоятельный энергетический фактор, вследствие чего реакции окисления органического вещества, сульфидов, серы, восстановления сульфатов причисляются к типу биохимических. Как ни странно, но, называя реакции «биохимическими», некоторые исследователи сразу же подразумевают их независимость от законов термодинамики. М. Ф. Сташук [8], ссылаясь на экспериментальные работы микробиологов [6, 7], а также на данные натуральных наблюдений [3], делает ортодоксальный вывод: «...с помощью сульфатредуцирующих бактерий сероводород формируется насильственным путем, используя энергетические возможности органического вещества; это значит, что возникновение сероводорода не контролируется термодинамическими особенностями среды...» [8, с. 104]. Причины подобного заблуждения следует искать, по-видимому, в неправильной оценке окислительно-восстановительных свойств среды. Особенно в условиях метастабильной обстановки окислительно-восстановительные параметры могут быть различными в объеме раствора, контактирующего с потенциалзадающим источником, и в объеме раствора, удаленного от него.

Чаще всего биохимические процессы окисления и восстановления начинаются в пленочных объемах на поверхности органического или неорганического субстрата, рассеянного в породах или осадках не равномерно, а мозаично. С этих позиций легко объяснить существование биогенной сульфат-редукции в кислородной среде. Ведь содержания кислорода (как и Eh-потенциал) исследуются в объеме гравитационной воды, тогда как реакции восстановления сульфата происходят в пленках, где кислород уже израсходован при взаимодействии с органическим веществом. Давно известно из работ опять же микробиологов, что «...микроорганизмы используют энергию окислительно-восстановительных реакций, ускоряя эти реакции с помощью своего ферментативного аппарата...» [2, с. 23]. В природных окислительно-восстановительных реакциях литотрофные микроорганизмы выступают в роли мощных катализаторов, однако было бы нелепым вписывать бактериальную культуру в какую-либо реакцию в качестве исходного реагента. Геохимическое значение литотрофных бактерий как катализаторов трудно переоценить. Используя в качестве источника энергии потенциал перехода элемента из одного валентного состояния в другое, они являются своеобразными трансформаторами энергии, связывающими звеньями между органической и неорганической природой.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В результате проведения геохимических исследований железисто-окисной, сульфидно-сульфатной и карбонатной систем в песчаных осадках мелководного побережья юго-восточного Каспия показано, что термодинамическая устойчивость твердых, газовых и растворенных компонентов в среде осадка контролируется, с одной стороны, энергообеспеченностью системы, с другой — активностями ионов и молекулярных комплексов в растворе.

2. При гипергенезе и диагенезе прибрежных осадков наиболее вероятными потенциалобразующими системами служат на начальном этапе $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, затем $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Источниками энергии для обеих систем, по-видимому, выступают окислительные реакции кислорода с легко окисляемой частью органического вещества осадков при каталитическом влиянии солнечной радиации и литотрофных бактерий.

3. Исследование химизма системы «осадок — раствор — газ» в условиях мелководья Каспийского моря позволило сделать вывод, что при пониженных температурах в осадках неустойчивой минеральной фазой являются кальцит и сульфиды железа, но устойчив гидрогетит. В условиях высоких летних температур устойчивыми фазами становятся кальцит и сульфиды. Соотношение процессов образования карбонатов и сульфидов летом и разрушения их зимой таково, что постепенно в деятельном слое осадков происходит накопление этих минералов.

4. Интенсивность процессов прибрежного диагенеза и гипергенеза осадков, выявляющаяся при оценке массопереноса, в значительной степени определяется эффектом инсоляционного концентрирования морской воды в приливно-отливной зоне. Наличие рассолов в поровой среде солоноватоводных осадков Каспия представляет собой энергетическую аномалию, что обуславливает особый характер диагенетических и более глубоких процессов.

Литература

1. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968, с. 367.
2. Заварзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972, с. 322.
3. Иванов М. В. Микробиологические исследования Прикарпатских серных месторождений. — Микробиология, 1960, т. 24, вып. 2, с. 953.
4. Капченко Л. Н. Связь нефти, рассолов и соли в земной коре. Л.: Недра, 1974, стр. 182.
5. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических констант. М.: Атомиздат, 1971, с. 237.
6. Работнова И. Л., Торопова Е. Г., Рабаева М. Ю. Потребности анаэробных бактерий в окислительно-восстановительных условиях среды. — Микробиология, 1955, т. 24, вып. 5, с. 1024.
7. Рожкова Е. В., Кузнецова Э. Г., Васильева Э. Г. Влияние бактериального процесса на образование эпигенетических, сульфидных и других минералов в осадочных толщах. — Литол. и полезн. ископ., 1965, № 4, с. 6.
8. Сташук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968, с. 207.

ГИН АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
27.1.1981

УДК 550.41 : 551.3

ТЕМП СЕДИМЕНТАЦИИ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОР ЛИТОГЕНЕЗА

НАЗАРКИН Л. А.

Рассматривается влияние темпа осадконакопления на энергетический баланс литогенеза. Обосновывается прямая зависимость генерации литогенного тепла от темпа и продолжительности седиментации и от дисперсности минерального материала. Показана важная роль литогенного тепла в преобразовании рассеянного и гомогенного органического вещества.

Познание природы энергетических составляющих литогенеза позволяет проникать в тайны рождения всего многообразия минерального сырья, образующегося в осадочных толщах на тех или иных стадиях их преобразования. В этой связи обращает на себя внимание недавняя публикация П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова [30], которая освещает широкий комплекс вопросов, касающихся энергетики литогенеза, и стимулирует всех, кому близка затронутая тема, на новые исследования энергетического баланса литогенетических процессов. Как и ряд исследователей [16, 19, 25, 29, 32, 34], П. П. Тимофеев и А. В. Щербаков пришли к выводу о необходимости выявления дополнительного источника энергии литогенеза, поскольку обнаруживается, что стационарный тепловой поток не может обеспечить теплом ряд его энергоемких процессов. Так, согласно термодинамическим расчетам Дж. Ферхугена [32], только региональный метаморфизм требует в 2—3 раза большего подтока глубинного тепла. Дополнительная тепловая энергия необходима и для эндотермического в своей основе процесса нефтеобразования. В этой связи Ш. Ф. Мехтиев и соавторы [19] пришли к выводу, что «для процессов нефтеобразования недостаточно тепла естественного теплового поля, необходимы более высокие температуры, необходимо действие локального теплового очага» (с. 190). Подводя итог анализа экзогенных источников тепловой энергии, П. П. Тимофеев и А. В. Щербаков [30] характеризуют осадочные толщи как «носитель огромных потенциальных запасов аккумулированной солнечной энергии, которую получила Земля на протяжении ее длительной геологической истории» (с. 6). Эта особенность осадочного покрова Земли привлекла внимание и автора данной статьи при исследовании роли темпа осадконакопления как фактора нефтегазоносности палеоседиментационных бассейнов [23].

Выделение тепловой энергии в ходе литогенеза происходит главным образом при окислении органического вещества (ОВ) и неорганических соединений, при растворении (выщелачивании) кальцита, доломита, гипса, ангидрита, при реакциях гидратации и при адиабатной компрессии газоводоносных тонкодисперсных толщ в ходе их гравитационного уплотнения. Важнейшую же роль в экзогенной составляющей энергетического баланса литогенеза играет тепло, аккумулируемое минеральным материалом денудационных областей вследствие физического и химического выветривания. В 1953 г. П. Н. Панюков [25] высказал па-

радоксальную на первый взгляд идею о том, что эндотермичные по своей сути процессы денудации являются энергетической основой энергоемких процессов регионального метаморфизма, магматизма и тектонических движений. По его мнению, «процесс дезинтеграции горных пород следует рассматривать как своеобразную форму аккумуляции солнечной энергии в виде свободной поверхностной энергии терригенных частиц» [2, с. 23]. Последнее согласуется с основными положениями теории о поверхностной энергии твердых тел, в соответствии с которой поверхностная энергия, определяющаяся площадью поверхности твердых тел, по мере конденсации минеральных частиц в процессе литогенеза высвобождается и становится энергетическим источником геологических процессов осадочных бассейнов.

В отличие от П. Н. Панюкова, полагающего, что «энергетическая зарядка» терригенных частиц происходит только в процессе дезинтеграции горных пород, В. И. Лебедев [16] и Н. В. Белов [2] предложили гипотезу о накоплении солнечной энергии дисперсными минералами в ходе химического выветривания алюмосиликатов магматических пород. При этом они исходят из особенностей строения гипергенно измененных алюмосиликатов — увеличения расстояния между атомами алюминия и кислорода (на $(0,2—0,4) \cdot 10^{-10}$ м больше, чем в магматогенных минералах) и 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 перехода атомов алюминия в тетраэдрическое окружение атомами кислорода. При этом, как полагает Л. В. Пустовалов [27], положительно воспринявший основные положения гипотезы, выделяющаяся тепловая энергия может обеспечить все многообразие магматической деятельности.

Защищая основные положения гипотез об аккумуляции солнечной энергии в осадочных бассейнах в процессе седиментогенеза, С. П. Горшков [7] приводит результаты своих расчетов, согласно которым 1 г глины аккумулирует в зависимости от их дисперсности от 293 до 1255 Дж. Это соизмеримо с предполагаемыми [9] энергетическими затратами на прогрессивный региональный метаморфизм (523 Дж/г).

Гипотеза о геохимической аккумуляции солнечной энергии, к сожалению, не нашла должной поддержки и развития у ряда исследователей, занимающихся проблемами энергетики геологических процессов. Как это ни странно, но для них оказалось достаточно мнения Д. С. Коржинского [13] о несостоятельности ее термодинамической основы, чтобы не вникать ни в суть аргументированного ответа В. И. Лебедева [17] на замечания Д. С. Коржинского, ни в результаты дальнейшей разработки гипотезы [13, 29, 31]. Вместе с тем, по мнению В. М. Синицына [29] — одного из сторонников гипотезы геохимической аккумуляции солнечной энергии, — энергия, аккумулированная дисперсными минералами, снимает затруднения в объяснении энергетических источников ряда геологических процессов, так как глобальная равномерность радиогенного теплового потока не позволяет «объяснить многих основных закономерностей геологического развития земной коры, как, например, дифференциацию ее на отдельные геоструктурные области: подвижные пояса и платформы, цикличность в развитии геологических процессов, последовательную миграцию геосинклинальных зон от первичных центров движений и т. д.» (с. 51). Важная роль в энергетике тектонических процессов геосинклинальных областей отводится В. Е. Хаиным [4] и Н. М. Фроловым [33] аккумулированной осадками солнечной энергии.

Аккумуляция солнечной энергии поверхностью дезинтегрирующихся пород положена в основу и литификационной гипотезы генерации тепла, разрабатываемой П. Ф. Швецовым [39]. Так же, как и П. Н. Панюков, П. Ф. Швецов в своих расчетах ориентируется на нарастание энергетического потенциала дезинтегрированных пород по мере увеличения суммарной поверхности кластогенного материала¹. Но в отличие от П. Н. Панюкова, В. И. Лебедева, Н. В. Белова и В. М. Синицына, полагающих, что разрядка геохимических аккумуляторов солнечной энергии происходит на большой, характерной для геосинклинальных зон глубине (10—12 км), П. Ф. Швецов пришел к иному выводу, основываясь на экзотермическом эффекте конденсации дисперсных частиц вследствие проявления ван-дер-ваальсовых сил при уменьшении толщины межчастичных пленок воды (до 10^{-15} — 10^{-18} м), которые обладают расклинивающим давлением. Он заключил, что выделение тепловой энергии при уменьшении удельной поверхности частиц глинистой породы происходит на глубине 1—5 км, когда гравитационное давление достигает критических величин, при которых происходит иницирование процесса конденсации. Согласно расчетам П. Ф. Швецова, 1500-метровая толща существенно недоуплотненных майкопских глин, погруженная на глубину от 1000 до 2500 м, могла стать мощным источником тепловой энергии². По его мнению, этого тепла вполне достаточно, чтобы нагреть майкопские глины до 100°С и более.

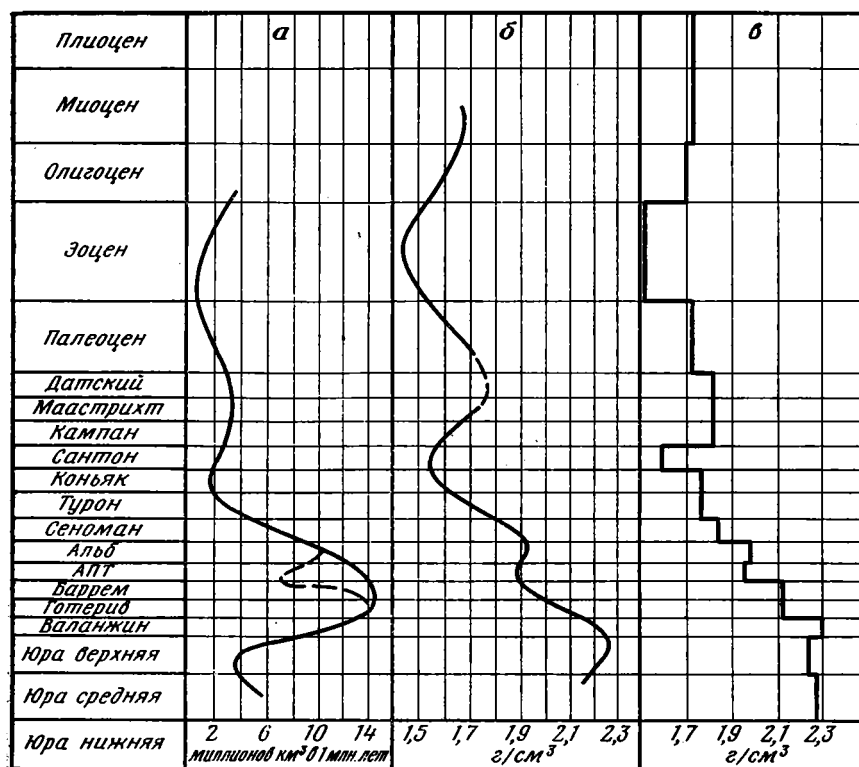
П. Ф. Швецов [39] полагает, что экзотермический эффект литогенеза начинает проявляться на глубинах от 100 до 500—600 м за счет адиабатного процесса компрессионной консолидации и трения частиц осадка в процессе уплотнения. Вторая стадия выделения литогенного тепла проявляется на глубинах от 500—600 до 1000—1200 м, когда на фоне продолжающейся компрессионной консолидации начинает проявляться экзотермический эффект «физико-химической конденсации пылевато-глинистых частиц». На третьей, завершающей и главной стадии выделения литогенного тепла на глубинах от 1000—1200 до 3000—3500 м в процессе катагенеза за счет гравитационной энергии осуществляется главная фаза физико-химической конденсации минеральных частиц породы³. На примере седиментационных бассейнов Среднего и Южного Каспия П. Ф. Швецов пришел к выводу о прямой зависимости экзотермического эффекта литогенеза от темпа седиментации. Высокий темп седиментации в Дербентской впадине (35 см/1000 лет) обусловил накопление «огромных запасов поверхностной энергии солнечного происхождения. Эта энергия, превращаясь под действием потенциальной гравитационной энергии в тепловую... значительно, иногда в 1,5—2 раза, увеличивает плотность потоков глубинного тепла» (с. 124).

Обратив внимание на прямую зависимость геотермического режима осадочных толщ от темпа их накопления при анализе геотермических условий Средне- и Южнокаспийского седиментационных бассейнов, П. Ф. Швецов почему-то не учитывает влияния этого фактора на становление геотермического поля в пределах Западной Сибири. Вместе с тем, если бы он определил средний темп накопления литифицированных толщ осадочного чехла этого региона ($J-Q$), то обнаружил бы, что при его максимальной мощности, достигающей в центральной части низмен-

¹ Согласно данным, приведенным П. Ф. Швецовым [39], свободная энергия поверхности у кальцита составляет 0,23, у аморфного кремнезема около 0,26, а у мусковита и гидрослюда более 4 Дж/м².

² По данным А. Н. Шарданова и Ю. Д. Кузьменко [38], пористость майкопских глин в интервале 2852—2861 м достигает 21%.

³ Конденсационный эффект уплотнения глин находит подтверждение в исследованиях постдиагенетических изменений удельного веса терригенных пород, проведенных Ю. И. Белоцерковцем и Л. В. Орловой [4]. Они установили, что в процессе постдиагенетических изменений наибольшее увеличение плотности (в среднем на 0,12 г/см³) обнаруживается у глин.



Фиг. 1. Скорости накопления осадков (а) и плотность пород (б, в) в пределах Западно-Сибирской низменности [11]

ности 4000 м, и продолжительности седиментации около 192 млн. лет, средний темп накопления литифицированных толщ в Западной Сибири (1 см/480 лет) в 16 раз медленнее, чем в Дербентской впадине. Что же касается позднеюрско-валанжинских и турон-палеогеновых глинистых отложений, выделяемых П. Ф. Швецовым в качестве основных «теплотворных» толщ, то темп их накопления (460 м/38 и 1140 м/68 млн. лет) оказывается соответственно в 27 и 20 раз ниже, чем в период накопления неоген-четвертичных толщ Дербентской впадины. Поэтому, будучи слабоуплотненными (фиг. 1), эти толщи не могли быть основными источниками литогенного тепла. Их прежде всего следует рассматривать как мощные *региональные теплоизоляторы*. Высокое тепловое сопротивление регионально распространенных слабоуплотненных глинистых и глинисто-кремнистых толщ в мезозойском и кайнозойском разрезах Западной Сибири, по-видимому, одна из главных причин аномально-высокого прогрева недр этого седиментационного бассейна. Подток же дополнительного тепла мог возникать вследствие теплоинерционного эффекта эрозийного среза осадочных и изверженных образований ложа пост-триасового седиментационного бассейна, а также за счет экзотермических процессов в сохранившихся от эрозии осадочных толщах при их погружении во время накопления мезозойских и кайнозойских отложений.

В отличие от П. Ф. Швецова, полагающего, что начало «расконсервации» солнечной энергии происходит при погружении осадков на глубину 100 м, Л. В. Пустовалов, впервые [26] обративший внимание на терригенные осадки как на возможные аккумуляторы солнечной энергии, в дальнейшем, после публикации высоко оцененных им работ

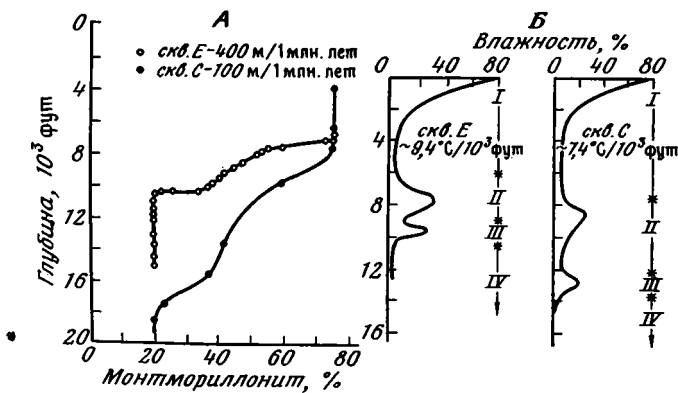
В. И. Лебедева и Н. В. Белова, пришел к выводу, что выделение аккумулярованной осадками солнечной энергии начинается в ранние стадии диагенеза. Так же, как и П. Н. Панюков [25], он полагает, что аккумуляция солнечной энергии в осадочных образованиях происходит как за счет поверхностной энергии частиц и потенциальной энергии кристаллических решеток гипергенных минералов, так и за счет потенциальной химической энергии осадочных толщ и фотосинтезированной энергии фоссилизированного ОВ. Поэтому Л. В. Пустовалов [27] считает, что «изменение энергетического режима в осадочных образованиях на прямо противоположное должно по времени совпадать со стадией раннего диагенеза; именно с момента начала раннего диагенеза, сейчас же после того, как непосредственное влияние на осадок солнечной энергии и различных ее проявлений сильно снижается, а затем и вовсе прекращается, в осадке происходит энергетический сдвиг в обратную сторону: осадок как бы начинает «излучать», выделять ту энергию, которую до этого накапливал; этот «спад» энергии все более усиливается по мере того, как осадочные породы все далее уходят от поверхности Земли» (с. 35).

Судя по материалам, приведенным Ш. Г. Чихрадзе [37], такое же объяснение природы нестационарной составляющей теплового потока дается и Е. А. Любимовой. При анализе причин роста геотермического градиента по мере углубления в осадочную толщу Колхидской низменности Ш. Г. Чихрадзе привлекает внимание к суждению по этому поводу Е. А. Любимовой, полагающей, что «на глубине 1—3 км под давлением вышележащих слоев происходит непрерывное выделение тепла конденсирующимися песчано-глинистыми осадками. Если это тепло выделяется даже в течение десятков тысяч лет, то оно должно составить, по мнению Е. А. Любимовой, существенную добавку к тепловому потоку» (с. 56)⁴. В. П. Зверев и Б. Г. Поляк [9] полагают, что экзотермический эффект химических реакций (за исключением окисления спорадически встречающихся концентрированных форм ОВ и сульфидных руд) на тепловом режиме недр практически не сказывается. По мнению же Н. А. Минского [20], в условиях высоких скоростей компенсированного погружения осадочных толщ экзотермический эффект возникающих в них термохимических реакций может быть соизмерим с глубинным тепловым потоком.

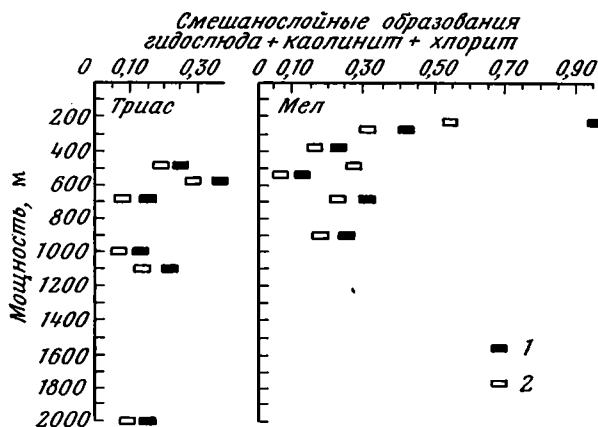
Э. М. Галимов [5] — автор оригинальной идеи о нефтеобразовании путем радикально-сопряженных псевдотермических реакций, происходящих, по его мнению, за счет энергообмена в системе твердая фаза — ОВ, пришел к выводу, что «запас свободной поверхностной энергии твердой фазы для глинистых пород по порядку величины сопоставим с энергией, поглощаемой в эндотермических реакциях синтеза углеводородов» (с. 220). Но выделение свободной поверхностной энергии происходит по мере уплотнения осадочных образований. Так, согласно данным Г. А. Череманского [36], при давлении $24,5 \cdot 10^{10}$ Па кубический метр глинистых пород выделяет энергию, равную 502,8 Дж. При этом, если иметь в виду контроль уплотнения осадочных толщ не только давлением перекрывающих отложений, но и динамикой его нарастания (фиг. 1), то станет очевидным, что при прочих равных условиях выделение литогенного тепла должно находиться в прямой зависимости от темпа и продолжительности осадконакопления (фиг. 2).

Одно из доказательств прямого воздействия темпа седиментации на степень проявления экзотермического процесса конденсации минеральных частиц — различия степени конверсии монтмориллонита и гипсо-

⁴ По-видимому, о таком механизме тепловыделения в осадочной толще Ш. Г. Чихрадзе узнал из устного сообщения Е. А. Любимовой, так как в публикациях Е. А. Любимовой, цитируемых им в монографии, об этом не упоминается. Не говорится об этом и в других, известных автору, публикациях Е. А. Любимовой.



Фиг. 2. Изменение содержания монтмориллонита в смешанослойных иллит-монтмориллонитовых комплексах (А), ход дегидратации глинистых отложений и геотермический градиент (Б) в разрезах двух скважин, пробуренных в области Голф-Кост, в зависимости от темпа седиментации, по данным [1, 45]. I—IV — стадии дегидратации



Фиг. 3. Зависимость трансформации смешанослойных образований от мощности осадков [8]. Отношения: 1 — содержаний смешанослойных образований и гидрослюда; 2 — содержаний смешанослойных образований и гидрослюда + каолинит + хлорит

метрических интервалов ее проявления в отложениях, резко отличающихся темпом накопления. Об этом свидетельствуют результаты исследования особенностей гидрослюдизации монтмориллонита в разрезах двух скважин (фиг. 2, А), пробуренных на побережье Техаса (скв. Е) и Луизианы (скв. С) в олигоценых (скв. Е) и миоценовых (скв. С) отложениях [45]. Они иллюстрируют как четкую обратную зависимость гипсометрического положения зон гидрослюдизации монтмориллонита от темпа седиментации, так и прямое влияние темпа седиментации на степень проявления этого процесса, отражающегося дегидратацией осадочных толщ (фиг. 2, Б). Последнее подмечено и при исследовании особенностей проявления конверсионных процессов в глинистых отложениях Предкарпатского прогиба, Предкавказья и Днепровско-Донецкой впадины [9]. Пример, приведенный Н. А. Еременко и соавторами (фиг. 3), наглядно иллюстрирует прямое влияние темпа осадконакопления на степень проявления конверсионных процессов триасовых и меловых глинистых образований. На фоне четкой прямой зависимости степени конверсионных преобразований от мощности толщ, проявляю-

щейся как в триасовых, так и в меловых глинах, конверсионная преобразованность триасовых глин, накапливавшихся в 2 раза быстрее, существенно выше⁵.

В региональном плане обратная зависимость гипсометрического положения начала гидрослюдизации монтмориллонита от мощности разновозрастных отложений (с учетом эрозионных срезов) в пределах побережья Мексиканского залива довольно четко проявляется при сопоставлении схемы расчетной глубины начала конверсионной дегидратации, составленной Д. Барстом [41], со схемой мощностей кайнозойских отложений [21]. Все это свидетельствует о том, что обнаруживаемое на тех или иных гипсометрических уровнях обогащение глинистых толщ смешанослойными образованиями и гидрослюдой имеет катагенную, а не аллотигенную природу, как это представляется В. Ф. Линецкому [18]. А различия в гипсометрических уровнях проявления конверсионных процессов — следствие различий в темпе седиментации и продолжительности литогенеза.

Большинство авторов, касающихся проблемы гидрослюдизации монтмориллонита в ходе литогенеза, считают, что главную роль в иницировании этого процесса играет температура. При этом имеется в виду, что нагрев глинистых толщ происходит только за счет подтока глубинного тепла. Вместе с тем, согласно расчетам Б. Хеншоу и Д. Бредхоуфта [42], при дегидратации 1 см³ глинистых пород, содержащих 2 г монтмориллонита, выделение 0,33 г межслоевой воды сопряжено с поглощением 745 Дж. Поэтому если бы возникновение и поддержание конверсионной дегидратации контролировалось только глубинным теплом, то при прочих равных условиях глинистые толщ, в которых прошла конверсия монтмориллонита, были бы менее прогретыми по сравнению с толщами, в которых гидрослюдизация монтмориллонита не проходила, а ее зоны локализовались бы в нижних, наиболее прогреваемых частях толщ. В природе же наблюдается прямая связь этого процесса с толщами, отличающимися (отличавшимися) высоким геотермическим градиентом (см. фиг. 2, Б) и аномально-высоким прогревом [40, 45, 46].

Как нам представляется, затраты тепла на высвобождение межслоевой воды могут восполниться экзотермическим эффектом резкого нарастания пластового давления вследствие увеличения удельного объема высвобождающейся межслоевой воды (если затруднен ее отток) и конденсации глинистых частиц после оттока межслоевой воды. При этом выделяющегося тепла оказывается достаточно не только для восполнения тепловой энергии, затраченной на дегидратацию, но и на нагрев осадочной толщи, в которой происходила гидрослюдизация монтмориллонита. Реальность такого хода изменения температуры преимущественно глинистых толщ с аномально-высоким пластовым давлением (АВПД), возникающим за счет высвобождения межслоевой воды, подтверждается материалами исследования Р. М. Новосилецкого и А. Ф. Романюк [24]. Они установили, что при уплотнении глинистых толщ в зонах возникновения АВПД такой природы пластовая температура повышается на 15—20° С. Несоответствие гипсометрического положения зон гидрослюдизации монтмориллонита логической схеме, вытекающей из представлений о прогреве осадочного чехла только глубинным теплом, и обратная корреляция глубин завершения этого процесса с темпом седиментации, определяющим степень уплотнения (конденсации) глинистых частиц — свидетельство реальности экзотермичности процесса конденсации в связи с гидрослюдизацией монтмориллонита, на что обращает внимание И. Д. Зхус [10]. В то же время это и доказательство важной роли в тепловом режиме осадочных толщ экзотермических процессов конденсации минеральных частиц, контролируемых

⁵ Продолжительность триасового периода (33 млн. лет) более чем вдвое меньше, нежели мелового (71 млн. лет).

динамикой нарастания гравитационного давления. В рассмотренном примере (см. фиг. 1, Б) последнее подтверждается более высоким ($9,4^{\circ}\text{C}/10^3\text{ фут.}$) геотермическим градиентом в скв. Е по сравнению со скв. С, где он составляет $7,4^{\circ}\text{C}/10^3\text{ фут.}$

Экзотермический эффект резкого повышения пластового давления вследствие увеличения удельного объема высвобождающейся межслоевой воды и конденсации глинистых частиц (в зонах отжатия межслоевых вод) подтверждается сопряженным проявлением АВПД, резкого уменьшения минерализации поровых вод и повышения пластовых температур. На примере нефтегазоносных бассейнов Украины это установлено Р. М. Новосилецким и А. Ф. Романюк [24], а в пределах ряда антиклинальных зон Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна (увеличение прогрева отложений с уменьшением минерализации пластовых вод) и двух месторождений Луизианы — В. К. Рядинской, С. Г. Колесниковой [28] и Г. Шмидтом [46]. Причина этого — не инъекции обогащенных углеводородами слабоминерализованных щелочных вод «из глубоких недр», как представляет И. А. Лагунова [15] при объяснении геотермии грязевого вулканизма в связи со степенью минерализации пластовых вод, а экзотермические процессы конденсации глинистых отложений. Об этом свидетельствуют литологический и глубинный (гравитационный) контроль проявления названной триады пластовых параметров: Р. М. Новосилецкий и А. Ф. Романюк обнаружили, что уменьшение минерализации поровых вод и сопряженное с ней увеличение давления и температуры во вмещающих слабоминерализованные воды пластах происходит только на глубинах более 4000 м и в осадочных толщах, обогащенных *сильно уплотненными* глинистыми породами⁶.

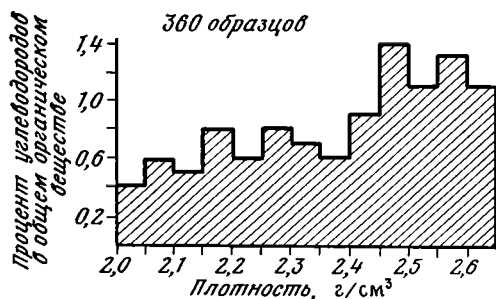
Поэтому появление в пределах грязевых вулканов прогретых слабоминерализованных вод на глубинах, «не показанных» для их образования, так же, как и возникновение самих грязевых вулканов, — следствие прорывов по дизъюнктивным нарушениям (преимущественно атектонической природы) флюидов и глин, разуплотненных АВПД до текучего состояния. А пласты-реакторы с аномально-высоким давлением, возникающим как за счет замедленной реакции оттока элизонных вод на прирост гравитационного давления, так и за счет увеличения удельного объема межслоевой воды [41, 44] и образования метана, проявляются на глубинах, контролируемых темпом [4] седиментации. По мнению А. А. Якубова и И. С. Атакишиева [40], в пределах Апшеронской зоны грязевого вулканизма «корни» устремляющихся вверх прогретых слабоминерализованных вод находятся в более чем 8-километровой преимущественно глинистой толще юрских и меловых отложений.

Положительный термобарический эффект высокого темпа нарастания гравитационных нагрузок проявляется и в Западно-Туркменской впадине, где в плиоценовое и постплиоценовое время накопилось 4—6 км преимущественно глинистых отложений, а температура и давление в интервале 0,5—4 км соответственно изменяется от 35 до 110°C и от $6 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^7$ и более Па [12]. При этом возникновение аномальных давлений может быть порождено высоким темпом седиментации и увеличением удельного объема межслоевой воды, высвобождающейся при гидрослюдизации монтмориллонита, а не только повышением температуры, как это полагают О. А. Калятин и Е. В. Кучерук [12]. В данном случае повышение температуры — не причина, а следствие увеличения давления. Аномальный рост температуры обусловлен и адиабатным сжатием, и экзотермическим эффектом конденсации минеральных частиц, который в условиях относительного постоянства объема оказывает прямое влияние на рост пластового давления. Об обратной зависимости гипсометрического положения зон конверсий монтмориллонита

⁶ Последнее свидетельствует об отжатии межслоевых («связанных», по Р. М. Новосилецкому и А. Ф. Романюк) вод в коллекторы.

от темпа седиментации свидетельствует и исследование этого явления К. Магара [44]. Являясь сторонником идеи о преимущественно динамико-седиментационном контроле возникновения (и величины) АВПД, он полагает, что гипсометрическое положение зон дегидратации монтмориллонита за счет высвобождения межслоевой воды контролируется началом интенсивного обводнения, а следовательно, и разуплотнения глинистых толщ, находящегося в прямой зависимости от величины АВПД. При этом К. Магара [44] пришел к выводу, что аномально-высокая прогретость разуплотненных глинистых отложений — следствие втрое меньшей, нежели у минеральных компонентов пород, теплопроводности воды⁷. Прогрев же глинистых толщ в предконверсионную стадию литогенеза и после выделения межслоевой воды К. Магара, подобно названным выше авторам, связывает только с глубинным тепловым потоком.

Как и при анализе исследования и выводов Р. И. Кутаса [14], впервые обстоятельно рассмотревшего влияние темпа седиментации на прогрев осадочных образований, во взглядах К. Магара на этот процесс



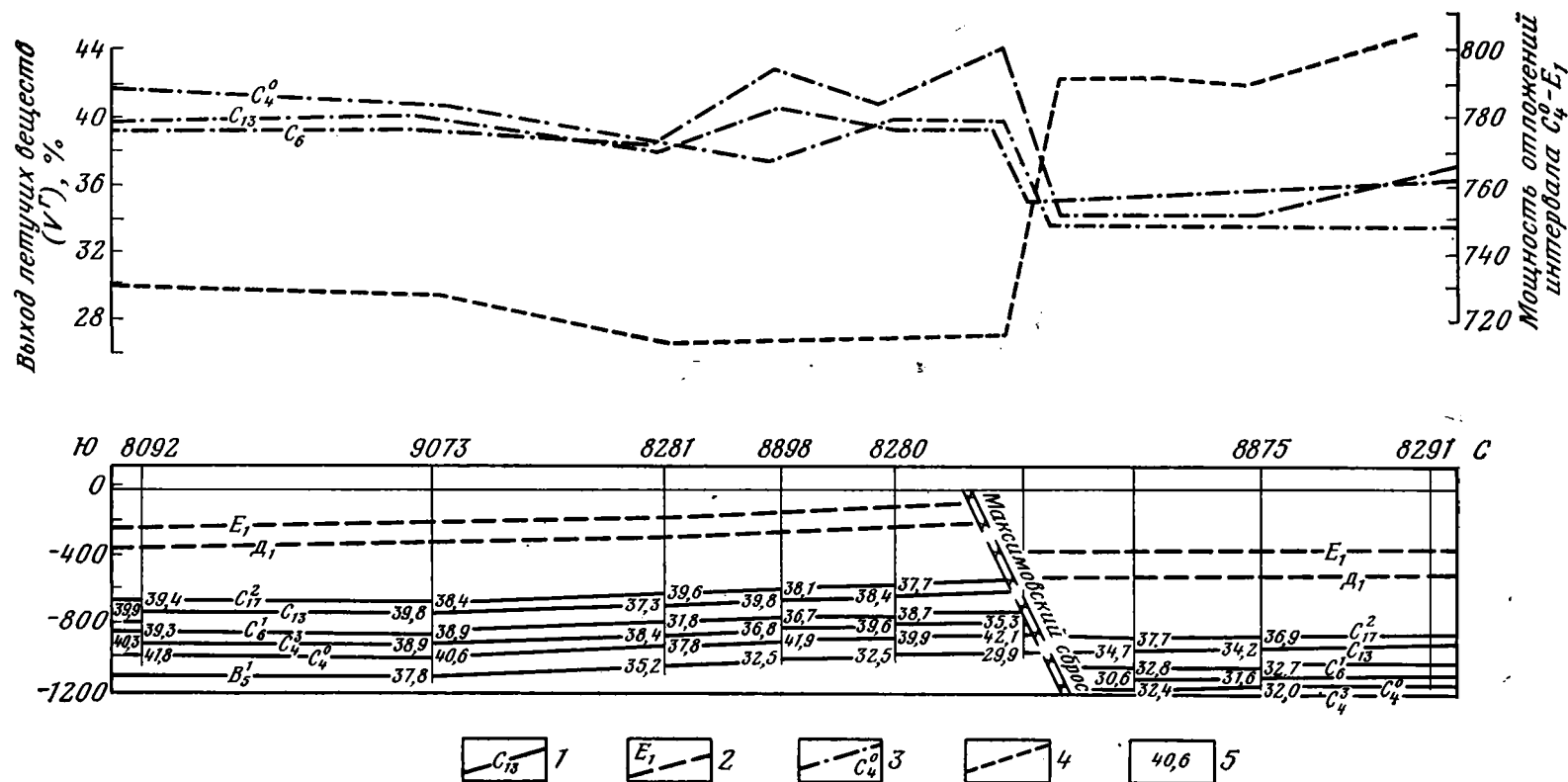
Фиг. 4. Изменения содержания углеводородов в органическом веществе в зависимости от плотности сланцев [35]

привлекает внимание различие в продолжительности нагревания глубинным теплом, а следовательно, и в теплоемкости быстро и медленно накапливающихся разновозрастных отложений. При прочих равных условиях быстро накапливающиеся осадочные толщ прогреваются медленнее и не столько из-за низкой теплопроводности (в случае их высокой гидратированности), которая, как правило, характерна и для медленно накапливающихся отложений вследствие слабого их уплотнения, сколько

за счет более быстрого наращивания их объема. Чем выше темп седиментации, тем больше тепла необходимо для прогрева накопившихся осадочных толщ до наступления равновесия между притоком и оттоком (рассеиванием) тепла, тем продолжительнее их прогрев. В этой связи естественно полагать, что после завершения накопления синхронных, но с разным темпом седиментации осадочных толщ медленно накапливавшиеся отложения оказываются прогретыми больше, нежели толщ, образование которых шло более быстрыми темпами, а температурные контрасты будут тем выше, чем значительнее разница в темпе седиментации и чем моложе сопоставляемые аналоги (так как продолжительность их прогрева увеличивается по мере приближения к подошве отложений).

Таким образом, при высоком темпе накопления глинистых толщ, особенно когда это сопряжено с возникновением аномально-высоких пластовых давлений, оптимальные для конверсии монтмориллонита температуры возникают позже и гипсометрически ниже, нежели у их медленно накапливавшихся возрастных аналогов. В дальнейшем же, по мере прогрева за счет глубинного тепла и вследствие экзотермических процессов конденсации при уплотнении, фронт оптимальных для гидрослюдизации монтмориллонита температур перемещается вверх и ко времени завершения уплотнения занимает более высокое по сравнению с

⁷ К. Р. Лунс и С. К. Роузе полагают, что по положительным аномалиям на термограммах глинистых толщ можно выделять обводненные зоны с аномально-высокими пластовыми давлениями и устанавливать их мощность.



Фиг. 5. Изменение степени метаморфизма углей в зоне Максимо́вского сброса (Донбасс) в зависимости от мощности вмещающих их отложений [22]

1 — угольные пласты; 2 — известняки; 3 — кривая выхода летучих веществ в углях;
4 — кривая изменения мощности осадочных толщ; 5 — выход летучих веществ, %

медленно накапливавшимися отложениями стратиграфическое и гипсометрическое положение. Поэтому при анализе природы различий гипсометрических уровней и степени проявления конверсионных процессов следует обращать внимание как на темп и продолжительность накопления сопоставляемых осадочных толщ, так и на продолжительность времени после завершения их накопления, что практически не принимается во внимание при интерпретации результатов исследования этого явления М. Пауэрсом, а также Э. Перри и Д. Хоувером [45]. До завершения длительного прогрева и в не менее длительный период остывания быстро и долго накапливавшиеся толщи — это колоссальные аккумуляторы тепла, определяющего «судьбы» всех эндотермичных процессов литогенеза.

Динамико-гравитационный контроль энергетики литогенеза подтверждается и фактами прямой зависимости степени катагенетического преобразования концентрированного и рассеянного ОВ от темпа накопления вмещающих его отложений. И это не случайно. Если бы роль самих осадочных толщ в энергетическом балансе литогенеза была пассивной, то в соответствии с расчетами Р. И. Кутаса [14], медленно накапливавшиеся толщи из-за более быстрого их прогрева и низкой теплопроводности, обусловленной более высокой, нежели у быстро накапливавшихся отложений, пористостью, должны были бы отличаться и большим метаморфизмом заключенного в них ОВ, тогда как их быстро накапливавшиеся, а следовательно, и более уплотненные (и более теплопроводные) аналоги прогревались бы хуже (фиг. 4)⁸.

Имея в виду логическую предпосылку, заключающуюся в том, что по мере уплотнения осадочных толщ из них вместе с водой отжимаются и углеводороды (УВ), Д. М. Хант [35] исследовал влияние степени уплотнения 360 образцов сланцев, отобранных в ряде седиментационных бассейнов США, на концентрации УВ в ОВ, которые содержатся в пробах пород. При этом «вопреки ожиданиям» по мере увеличения уплотненности пород обнаружена явная тенденция к обогащению содержащегося в них органического вещества УВ (фиг. 4). Аналогичная зависимость, но в связи с метаморфизмом углей, выявлена Ю. И. Белоцерковцем [3, 4]. Данные, свидетельствующие о прямом влиянии темпа накопления вмещающих отложений на метаморфизм углей, приведены В. Ф. Ткаченко [31], Ю. Н. и В. Н. Нагорными [22], М. В. Голицыным [6] и другими авторами (фиг. 5).

Четкая реакция направления преобразования ОВ на изменение темпа седиментации подмечена при геохимических исследованиях посейдониевых сланцев. Установлено, что обогащенность сланцев битумоидами растет по мере увеличения их мощности. Исследованиями автора [23] также установлено, что при прочих равных условиях глубинность и величина интервала проявления начального этапа главной фазы нефтеобразования находится в прямой зависимости от темпа и продолжительности накопления нефтематеринских отложений. На завершающем этапе главной фазы нефтеобразования зона ее проявления, контролируемая ходом эволюции теплового поля, сужается и гипсометрически поднимается. Чем выше темп накопления нефтематеринских и вмещающих их (главным образом перекрывающих) отложений и чем больше его продолжительность, тем на меньшей глубине завершается главная фаза нефтеобразования, тем меньше глубинный интервал зоны ее проявления.

ВЫВОДЫ

Анализ природы геотермических явлений убеждает в следующем.

1. В тепловом балансе осадочных бассейнов существенную роль играют экзотермические процессы конденсации минеральных частиц, на что

⁸ При прочих равных условиях увеличение плотности пород на 15—20% почти в два раза уменьшает их тепловое сопротивление.

впервые обратил внимание П. Ф. Швецов. Это подтверждается обратной зависимостью гипсометрического положения зон конверсии монтмориллонита от скорости накопления осадков и большей прогремостью мощных быстро накапливающихся преимущественно глинистых толщ по сравнению с их маломощными возрастными аналогами.

2. Из-за низкой теплопроводности конверсионной и седиментационной воды и большой теплоемкости быстро накапливавшихся глинистых толщ последние являются емкими аккумуляторами эндогенного и литогенного тепла. При прочих равных условиях, чем выше темп седиментации и чем она продолжительнее, тем больше тепла аккумулируется в осадочных толщах во времени, тем продолжительнее время сохранения накопленного тепла, тем продолжительнее проявление тепла как важнейшего фактора литогенеза.

3. При прочих равных условиях в быстро накапливавшихся глинистых отложениях вследствие их большей теплоемкости и замедленного отжата элизонных вод конверсионные процессы конденсации в связи с их уплотнением и прогревом возникают позже, нежели у медленно накапливавшихся аналогов. После возникновения конверсионных процессов и по мере прогрева глинистых отложений за счет глубинного и литогенного тепла фронт гидрослюдизации монтмориллонита (и иных экзотермических конденсационных процессов) и сопряженный с ним фронт тепловой волны в быстро накапливавшихся отложениях ко времени завершения уплотнения поднимаются (и стабилизируются) на более высоком, нежели у медленно накапливавшихся аналогов, гипсометрическом уровне.

4. Энергетический потенциал экзотермических реакций литогенеза и продолжительность генерации литогенного тепла находятся в прямой зависимости от обогащения осадочных толщ тонкодисперсным минеральным материалом и от продолжительности их уплотнения. Чем выше темп и больше продолжительность седиментации, чем больше в осадках тонкодисперсных компонентов, тем длительнее идет уплотнение, больше выделяется литогенного тепла, медленнее остывает осадочная толща за счет оттока литогенного тепла.

5. В дополнение широкой программы исследований в области энергетики литогенеза, предложенной П. П. Тимофеевым и А. В. Щербаковым, целесообразно изучение влияния на энергетический баланс седиментационных бассейнов темпа и продолжительности осадконакопления, степени гомогенности и дисперсности осадочных образований и частоты и мощности эрозионных срезов.

Литература

1. Бакиров А. А., Варенцов М. И., Бакиров Э. А. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран. М.: Недра, 1971.
2. Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы.— Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1952, вып. 7, с. 73—81.
3. Белоцерковец Ю. И. О связи между степенью метаморфизма углей и плотностью вмещающих каменноугольных отложений Западного Донбасса.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 6, с. 1375—1376.
4. Белоцерковец Ю. И., Орлова Л. В. Постдиагенетические изменения удельного веса терригенных пород угленосных отложений Донбасса.— Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1407—1410.
5. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973, с. 384.
6. Голицын М. В. О длительности процесса метаморфизма угля.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 8, с. 90—97.
7. Горшков В. И. Температуры стадийного преобразования углей в недрах (в аспекте взглядов, развиваемых И. И. Аммосовым).— Химия тв. топлива, 1972, № 5, с. 3—13.
8. Еремко Н. А., Королев Ю. М., Буристар М. С., Окунькова Ф. Е. О связи между фазовым состоянием углеводородов в залежах и геохимическими свойствами нефтегазоносных толщ.— Геол. нефти и газа, 1975, № 4, с. 55—63.

9. Зверев В. П., Поляк Б. Г. Роль геологических процессов в энергетике земной коры.— В кн.: Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970, с. 25—45 (Тр. ГИН АН СССР, вып. 218).
10. Зхус И. Д. Некоторые данные о связи глинистых минералов с битумообразованием.— В кн.: Геохимия каустобиолитов и их месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 125—133.
11. Казаринов В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. М.: Гостоптехиздат, 1958.
12. Калятин О. А., Кучерук Е. В. О зависимости аномально-высоких пластовых давлений от температур в залежах нефти и газа Западно-Туркменской впадины.— Изв. вузов. Геол. и разведка, 1975, с. 44—47.
13. Коржинский Д. С. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1, с. 52—64.
14. Кутас Р. И. Распределение температур в земной коре и роль осадочного слоя в формировании геотермического режима.— В кн.: Строение земной коры и физические свойства горных пород: Геофизический сборник, вып. 1(12). Киев: Наукова думка, 1965, с. 106—119.
15. Лагунова И. А. Геотермические особенности областей развития грязевого вулканизма.— Тр. ВНИГГИ, 1975, вып. 369, с. 52—58.
16. Лебедев В. И. О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1954, № 4, с. 50—75.
17. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов, Л.: изд. ЛГУ, 1957, 342 с.
18. Линейцкий В. Ф. Роль дегидратации глинистых минералов в формировании залежей нефти (критический обзор опубликованных работ).— В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 45. Киев: Наукова думка, 1975, с. 90—96.
19. Мехтиев Ш. Ф., Мирзаджанзаде А. Х., Алиев С. А. Геотермические исследования нефтяных и газовых месторождений. М.: Наука, 1971. 216 с.
20. Минский Н. А. Формирование нефтеносных пород и миграции нефти. М.: Недра, 1975. 288 с.
21. Муррей Г. Е. Геологические условия залегания нефти и газа в прибрежной провинции Голф (США).— В кн.: XX Международный геол. конгресс. Материалы по геологии нефти. Т. III, Северная и Южная Америка. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 172—206.
22. Нагорный Ю. Н., Нагорный В. Н. О времени и механизме образования сбросовых дислокаций Южного и Западного Донбасса.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1973, т. 48, вып. 3, с. 60—70.
23. Низаркин Л. А. Влияние темпа седиментации и эрозийных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 1979, 153 с.
24. Новосилецкий Р. М., Романюк А. Ф. О природе аномально высоких пластовых давлений на больших глубинах нефтегазоносных областей Украины.— Геол. ж., 1975, т. 35, вып. 6, с. 115—119.
25. Панюков П. Н. Энергетический баланс геологических процессов.— Науч. докл. высшей школы. Геолого-географ. науки, 1959, № 1, с. 21—29.
26. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Ч. I. М.—Л.: Гостоптехиздат, 1940. 475 с.
27. Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение.— В кн.: О вторичных изменениях осадочных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 3—52 (Тр. ГИН АН СССР, вып. 5).
28. Рядинская В. К., Колесникова С. Г. Влияние гидрохимических показателей на температурный режим месторождения Сангачалы — море-Дуванный море-Булла.— Изв. вузов. Нефть и газ, 1973, № 11, с. 6—8.
29. Синицын В. М. Роль солнечной энергии в развитии земной коры.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1964, № 6, с. 47—56.
30. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблемы энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
31. Ткаченко В. Ф. К вопросу о метаморфизме углей Донецкого бассейна.— Геол. ж. АН УССР, 1969, № 6, с. 142—147.
32. Ферхуген Дж. Распределение температур и тепловой поток при региональном метаморфизме.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 17—23.
33. Фролов Н. М. Температурный режим геотермозоны. М.: Недра, 1966. 156 с.
34. Хаин В. Е. Дialectическое взаимодействие эндогенных и экзогенных процессов как основа развития земной коры.— В кн.: Жизнь Земли, № 1, М.: Изд. МГУ, 1961, с. 38—46.
35. Хант Д. М. Распределение углеводородов в осадочных породах.— В кн.: Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1962, с. 49—64.
36. Череменицкий Г. А. Геометрия. Л.: Недра, 1972. 271 с.
37. Чихрадзе Ш. Г. Геотермия Колхидской низменности. М.: Наука, 1972. 103 с.
38. Шарданов А. Н., Кузьменко Ю. Д. Некоторые вопросы уплотнения глин и отжатия седиментационных вод в мезо-кайнозойском разрезе Западного Предкавказья.— Тр. Краснодарск. фил. ВНИИ, 1966, вып. 17, с. 346—359.

39. *Швецов И. Ф.* Геотермические условия мезозойско-кайнозойских нефтеносных бассейнов. М.: Наука, 1974. 130 с.
40. *Якубов А. А., Атакишиев И. С.* Геотермические исследования нефтегазовых месторождений Апшерона. Баку: Азгосиздат, 1973. 87 с.
41. *Burst J. F.* Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration.—AAPG Bull., 1969, v. 53, № 1, p. 73—94.
42. *Hanshaw B. B., Bredehoeft J. D.* On the maintenance of anomalous fluid pressures: II. Source layer at depth.—Geol. Soc. Amer. Bull., 1968, v. 79, № 9, p. 107—122.
43. *Hedberg H. D.* Relating of methane generation to undercompacted shales, shale diapirs and mud volcanoes.—AAPG Bull., 1974, v. 58, № 4, p. 661—673.
44. *Magara K.* Reevaluation of montmorillonite dehydration as cause of abnormal pressure and hydrocarbon migration.—AAPG Bull., 1975, v. 59, № 2, p. 292—302.
45. *Perry E. A., Hower J.* Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments.—AAPG Bull., 1972, v. 56, № 10, p. 2013—2022.
46. *Schmidt G. W.* Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shales and sandstones.—AAPG Bull., 1973, v. 57, № 2, p. 321—327.

НИИГеологии
Саратовского государственного университета

Поступила в редакцию
5.II.1980

УДК 550.41 : 551.3 : 551.49

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ
ВОДА — ПОРОДА И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ К РЕАЛЬНЫМ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ
ПРОЦЕССАМ**

КРАЙНОВ С. Р., РЫЖЕНКО Б. Н.

Показаны перспективы и ограничения приложения машинного моделирования взаимодействий в системах вода — порода, основанного на методах физико-химической термодинамики, к познанию направленности гидрогеохимических процессов в реальных гидрогеологических условиях, а также для установления фазового и химического состава продуктов этих процессов. Границы приложения такого моделирования определяются гидродинамическими условиями, приводящими реальные гидрохимические системы к состоянию химического равновесия. Реальные скорости фильтрации подземных вод в гидрогеологических структурах минимальны, поэтому площади водоносных горизонтов, в пределах которых происходит приближение гетерогенных систем к состоянию химического равновесия, могут быть значительными. Это открывает большие перспективы для физико-химического машинного моделирования в области познания гидрогеохимических явлений. Рассмотрены некоторые вопросы кинетики взаимодействий в системе вода — порода в реальных гидродинамических условиях.

Вопросы энергетики являются важными, но малоизученными в геохимии и гидрогеологии [13]. Один из путей их решения — установление направленности гидрогеохимических процессов в реальных гидрогеологических условиях, а также фазового и химического состава продуктов этих процессов на основе методов физико-химической термодинамики. Такая задача в настоящее время решается путем анализа изменений энергетических уровней, через которые проходит термодинамическая геохимическая система в своей самопроизвольной эволюции. Протекание самопроизвольных процессов в земной коре определяется постулатами второго закона термодинамики, в соответствии с которыми в изолированной изотермической термодинамической системе самопроизвольные процессы идут в направлении образования соединений с меньшими значениями свободных энергий и большими — энтропий. Чем меньше свободная энергия соединений и чем больше их энтропия, тем больше вероятность их образования и тем больше их термодинамическая устойчивость.

В подземной гидросфере один и тот же химический компонент может участвовать во множестве конкурирующих реакций, поэтому при решении теоретических и прикладных вопросов геохимии подземных вод всегда возникает задача выбора и обоснования из этого множества реакций и их продуктов таких, которые наиболее вероятны при данных геохимических и термобарических параметрах. Решению этих задач способствовало создание в последние годы физико-химических моделей взаимодействий в системе вода — порода, основанных на методах физико-хи-

мической термодинамики и координационной химии и вполне правдоподобно отражающих сущность реальных процессов в этих системах. Создание моделей определило возможности развития физико-химического моделирования гидрогеохимических явлений. Такое моделирование, выполняемое с помощью ЭВМ, позволяет отыскивать промежуточные и конечные составы систем, энергетически выгодных и, следовательно, наиболее вероятных в данной геохимической и термобарической ситуации.

ПРИНЦИПЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА — ПОРОДА

Прежде всего мы должны отметить два важных положения:

1. Основой физико-химического моделирования является положение о существовании в системе вода — порода частичных равновесий или приближений к таким равновесиям. Принцип частичного равновесия, давно известный из химико-термодинамических работ [3, 9, 14], использован в геохимических исследованиях [5, 17—20]. По отношению к нашей задаче понятие частичного равновесия означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться химическое равновесие для отдельной или отдельных химических реакций. Иными словами, данная реакция релаксирует к химически равновесному состоянию быстрее изменения внешних переменных параметров и других реакций.

2. Природные системы вода — порода являются многофазными и многокомпонентными, поэтому в настоящее время вряд ли можно найти модель, полностью адекватную совокупности процессов, происходящих в этих системах, и соответствующую специфике всех отдельных и частных гидрогеохимических систем. В связи с этим задача состоит скорее не в том, чтобы найти модель, адекватную совокупности геохимических процессов, а в том, чтобы подобрать модель отдельной термодинамической системы, результаты расчета которой совпадали бы с реальными распределениями компонентов в природных гидрогеохимических условиях. При таком совпадении найденная модель может быть использована для познания и моделирования гидрогеохимических явлений в данных геохимических системах, а также для прогнозирования этих явлений.

Перейдем к существу моделирования. Принципиальной основой физико-химического моделирования взаимодействий в системе вода — порода являются современные представления о физико-химических состояниях (формах переноса) элементов в подземных водах и формах их участия в гидрогеохимических процессах. Существо вопроса в том, что в сложной многокомпонентной системе подземных вод химические элементы находятся преимущественно не в виде простых катионов и анионов, а в виде сложных ассоциированных соединений, имеющих различную сложность и устойчивость и называемых комплексными соединениями. В свете этих представлений изменение растворимости твердого вещества в растворе другого вещества рассматривается как следствие комплексообразования частиц растворяющегося и растворенных веществ. В соответствии с этой моделью изменение растворимости обуславливается не только «действием ионной силы» и «действием одноименного иона», но и комплексообразованием частиц растворяющегося вещества. С точки зрения задач данной статьи важно то, что степень устойчивости комплексных соединений самым непосредственным образом связана с изменением их свободной энергии и энтропии.

Известно, что образование устойчивых комплексных соединений (сравнительно с менее устойчивыми исходными продуктами) сопровождается уменьшением свободной энергии и увеличением энтропии. Чем более устойчиво комплексное соединение, тем меньшее его свободная

энергия и тем больше энтропия. Отсюда следует, что образование более устойчивых комплексных соединений при взаимодействии в системе вода — порода ведет к большей растворимости твердой фазы. Эта растворимость оказывается пропорциональной константам устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в водном растворе [10, 11]. При образовании комплексных соединений с высокой термодинамической устойчивостью положение равновесия в системе твердая фаза — раствор сдвигается в сторону водной фазы. При этом, чем более устойчиво комплексное соединение, тем больше энергетический эффект растворения и тем больше вероятность этого процесса. Смещение равновесий в водную фазу в свою очередь означает мобилизацию исходных веществ горных пород для их выноса или последующего осаждения.

Учитывая всеобщность характера ассоциации растворенных в воде частиц и основанной на этом модели процесса растворения [10, 11], величину концентрации любого химического компонента в природном растворе можно рассматривать и вычислять как обусловленную равновесиями между твердой фазой и соответствующими комплексными формами элемента в водной фазе. Так, при растворении твердой фазы CaF_2 в чистой воде выражение для концентрации фтора в растворе будет иметь вид

$$m_{\Sigma, F} = m_{F^-} + m_{HF^0} + m_{CaF^+} + m_{CaF_2^0} \dots$$

При растворении твердой фазы CaF_2 в растворе другого вещества, например NaCl , необходимо принять во внимание ассоциацию частиц растворяющегося вещества с частицами растворенного вещества Na^+ и Cl^- и тогда

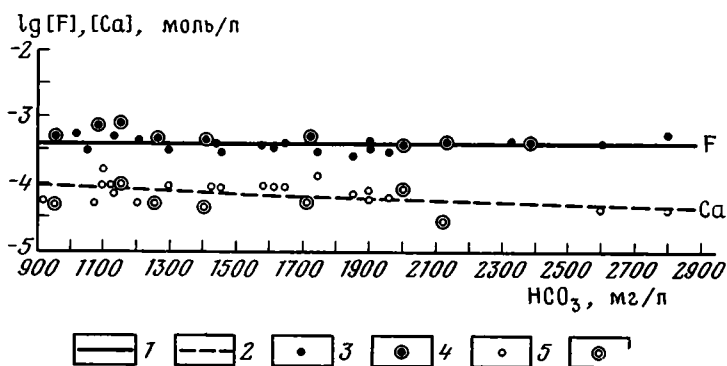
$$m_{\Sigma, F} = m_F + m_{HF^0} + m_{CaF^+} + m_{CaF_2^0} + m_{NaF^0} \dots$$

Согласно законам термодинамики (Дж. Гиббс, 1950), на основе термодинамических свойств индивидуальных веществ возможно теоретически корректное определение равновесного состава системы любой компонентности и фазового состояния. В геохимии подземных вод, пользуясь этим принципом, уже рассчитывают состояние элементов в гомогенных системах, содержащих 2—3 компонента. Но эти расчеты не могут считаться достаточно точными из-за технической невозможности учесть все вероятные состояния элементов в природном растворе и все реакции, в которых может участвовать данный компонент. Создание алгоритмов для ЭВМ позволило применить этот метод к многокомпонентным гидрогеохимическим системам с большим числом фаз [5, 15, 19]. При определении равновесного состава можно учесть все вероятные формы существования элементов. Так, для кальция (или магния) учитывают Ca^{2+} , CaOH^+ , CaF^+ , CaCl^+ , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaSO_4^0 , $\text{CaH}_2\text{SiO}_4^+$; для натрия Na^+ , NaF^0 , NaCl^0 , NaHCO_3^0 , NaCO_3^- , NaSO_4^- ; для фтора F^- , HF^0 , CaF^+ , MgF^+ , $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{BF}(\text{OH})_3^-$, AlF_3^0 , FeF^{2+} , $\text{FeF}_2^{+..}$ и т. д.

Теоретические основы и методика таких расчетов для установления количественного состава равновесных гидрогеохимических систем имеются в работах [10, 15], а пример расчета для фтороносных вод в работе [6]. Для расчетов используют информацию о термодинамических свойствах растворенных в воде неорганических (а в последнее время и органических) веществ, которая была получена с помощью точных физико-химических методов [8, 12, 21, 22] и относительно быстро пополняется новыми данными. Для получения недостающих сведений (особенно характеризующих свойства веществ при повышенных температурах и давлениях) можно применять методы сравнительного анализа [4], а также пользоваться результатами эмпирического и теоретическо-

го обобщения температурной и барической зависимости констант равновесия [5, 16].

Таким образом, физико-химическое моделирование взаимодействий в системе вода — порода сводится к поискам (с помощью ЭВМ) количественного равновесного состава гидрогеохимической системы, характеризующейся минимальными значениями свободной энергии. Из заданных возможных твердых фаз и растворенных соединений ЭВМ выбирает такой состав раствора и ассоциацию твердых фаз, которые соответствуют равновесному состоянию системы и являются наиболее устойчивыми в данной геохимической (парциальные давления летучих, концентрации отдельных компонентов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния первичных растворов) и термобарической ситуациях. Уже на современном этапе развития физико-химического моделирования гидрогеохимических явлений можно достаточно точно устанавливать химический состав подземных вод, формирующихся при взаимодействии в системах вода — различные минералы и геохимические типы пород.



Фиг. 1. Сопоставление расчетных концентраций фтора и кальция в водной системе $\text{CaF}_2 - \text{NaHCO}_3$ с реальными их концентрациями в подземных водах Молдавского артезианского бассейна. Линии расчетных концентраций: 1 — фтора, 2 — кальция. Реальные природные концентрации фтора в водах: 3 — нижнесарматского водоносного горизонта, 4 — верхнемелового горизонта. Реальные концентрации кальция в водах: 5 — нижнесарматского водоносного горизонта; 6 — верхнемелового водоносного горизонта

Наиболее простым для физико-химического моделирования является установление состава водной фазы, равновесной с одной какой-либо твердой фазой. В работе [7] были приведены равновесные концентрации компонентов в системах CaF_2 — растворы NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl и выполнено сопоставление этих расчетных концентраций с реальными распределениями компонентов, формирующихся при взаимодействии подземных вод с фторсодержащими породами. Было установлено, что расчетные концентрации в определенных гидрогеологических условиях могут достаточно близко соответствовать природным распределениям компонентов. На фиг. 1 показана степень сходимости расчетных концентраций фтора и кальция в системе CaF_2 — раствор NaHCO_3 с их реальными концентрациями в подземных водах нижнесарматского водоносного горизонта (Молдавский артезианский бассейн), сложенного фторсодержащими карбонатными породами.

Несколько сложнее обстоит дело при попытках сравнить состав природных вод и состав водной фазы, равновесной с несколькими твердыми фазами. Для породы данного химического состава взаимодействие с водой равноценно движению точки состава раствора по лучу, исходящему из вершины H_2O вовнутрь N -мерного многогранника, вершины

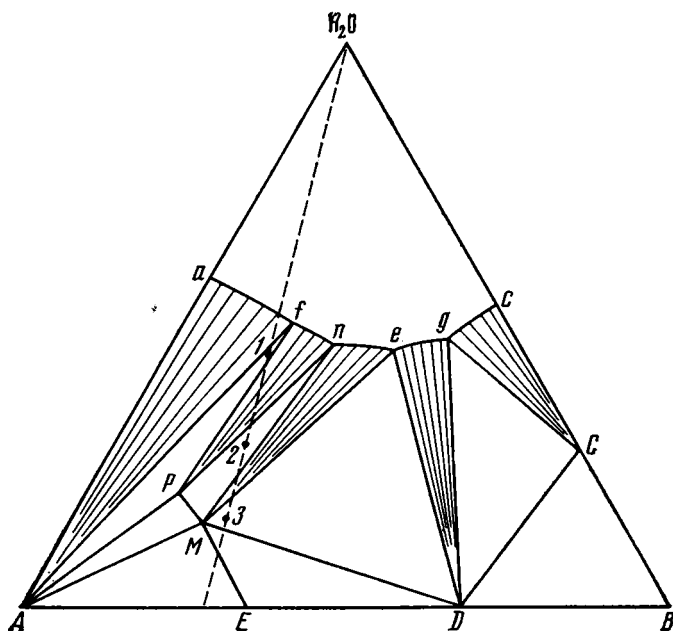
Равновесные концентрации элементов в растворе (моль/кг H_2O) над осадком породы водорода $10^{-15,8}$ Па, сероводорода 10^{-20} Па,

Отношение порода — вода	Na	K	Mg	Ca	Al	Si
0,004	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-4}$
0,01	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-4}$
0,10	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-4}$
1,0	0,46	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-4}$
10	6,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-4}$

которого соответствуют чистым компонентам системы. Состав раствора будет приближаться к равновесному по мере увеличения отношения порода/вода на диаграмме, т. е. по мере проработки породы водой. В случае рассмотрения природных минеральных ассоциаций возможны два принципиально различных варианта.

Если система включает конгруэнтно растворяющиеся твердые фазы (например, $CaCO_3$, $CaMo(CO_3)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и взаимодействие вода/порода прошло столь глубоко, что достигнута неинвариантная точка системы, то состав водной фазы будет постоянной величиной при данных температуре, общем давлении, активности фоновых компонентов, не образующих в рассматриваемой системе твердых фаз (например, Cl), и летучести газов (например, CO_2) над раствором. Состав водного раствора не будет изменяться при дальнейшей проработке породы водой. В качестве примера можно указать на состав раствора, равновесного с твердыми фазами в четверной взаимной системе $CaSO_4$ — $MgSO_4$ — $CaCO_3$ — $MgCO_3$ при $25^\circ C$ и давлении 10^5 Па [11].

Для систем вода — алюмосиликатные породы ввиду инконгруэнтной растворимости большинства алюмосиликатов существует несколько неин-



Фиг. 2. Схема диаграммы трехкомпонентной системы с инконгруэнтно растворяющимися твердыми фазами

гранитного состава под парциальным давлением углекислоты $10^{1,6}$ Па,
 $m_a=0,01$, при 25°C , общем давлении 10^6 Па

S	Cl	Fe	pH	Твердые фазы
$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	6,5	Кварц+К-слюда+каолин+Na-Mg алюмосиликат+Fe гидроокись
$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,0	Кварц+К-слюда+Са-цеолит+Na-Mg алюмосиликат+Fe гидроокись+CaCO ₃
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$	9,1	Кварц+К-слюда+Na-слюда+Na-Mg алюмосиликат+Fe гидроокись+CaCO ₃
0,20	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-9}$	9,4	Кварц+К-слюда+Na-слюда+Na-Mg алюмосиликат+Fe гидроокись+CaCO ₃
2,8	0,32	$2 \cdot 10^{-9}$	9,7	Кварц+К-слюда+Na-слюда+Na-Mg алюмосиликат+Fe окись+CaCO ₃

вариантных точек (фиг. 2), и поэтому состав водной фазы существенно зависит от соотношения вода/порода, т. е. от степени проработки породы водой. Сравнивая вычисленные (таблица) и установленные в природных водах концентрации различных компонентов, можно отметить, что состав речной воды близок к рассчитанному при соотношении порода/вода $\approx 0,01-0,1$, т. е. соответствует очень незначительной проработке породы водой (и близок к первой невариантной точке рассматриваемой системы). Более глубокая проработка породы водой ведет к росту минерализации и щелочному pH раствора.

УСЛОВИЯ ПРИЛОЖЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ К РЕАЛЬНЫМ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ (НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМ CaF₂ — РАСТВОРЫ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА)

Приложение методов физико-химической термодинамики к моделированию и познанию гидрогеохимических явлений, происходящих в природных гетерогенных системах, основано на постулате, диктующем необходимость установления в этих системах состояния химического равновесия. Поэтому методологическим требованием приложения физико-химической термодинамики к реальным гидрогеохимическим системам является необходимость доказательства, что такие химически равновесные состояния (или приближения к этим состояниям) в реальных природных системах действительно существуют. Анализ разработки этого вопроса в геохимии, где методы физико-химической термодинамики применяют наиболее активно, показывает, что геохимики обычно обосновывают приложение физико-химической термодинамики положением о существовании в изучаемых системах частичных или локальных (по Д. С. Коржинскому) равновесий, не доказывая реальности их существования. При этом в лучшем случае предполагается, что скорость релаксации систем к химически равновесному состоянию больше скорости изменения внешних параметров, приводящих к возникновению новых градиентов в системе. Между тем реальные геохимические и гидрогеохимические системы достаточно часто неравновесны, поэтому наряду с относительно хорошей сходимостью расчетных данных с реально наблюдаемыми распределениями элементов в гидрогеохимических системах всегда существует обильный материал, иллюстрирующий значительное несоответствие расчетных концентраций реальным данным.

Отсюда важно подчеркнуть следующее.

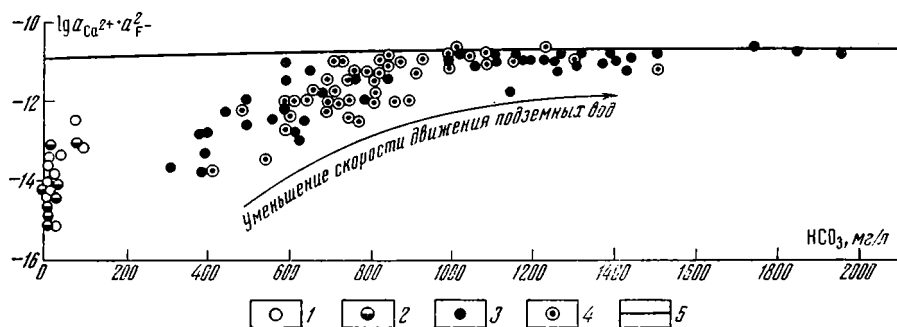
1. Результаты физико-химического моделирования взаимодействий в гетерогенных системах вода — порода надо рассматривать как эталонные, характерные только для идеальных условий химического равновесия при заданных геохимических и термобарических параметрах.

2. Степень отклонения реальных распределений элементов в гетерогенных гидрогеохимических системах от результатов их физико-химиче-

ского моделирования следует считать показателем меры отклонения этих реальных систем от состояния химического равновесия.

3. Прямой перенос результатов моделирования на реальные гидрогеохимические системы для познания и прогнозирования происходящих в них явлений требует доказательств, что эти системы находятся в состоянии химического равновесия или приближаются к этим состояниям.

В зависимости от среды протекания физико-химических процессов разные природные системы имеют разные природные факторы, определяющие приведение этих систем к равновесным состояниям. В подземной гидросфере процессы взаимодействий вода — порода происходят на фоне движения (фильтрации) подземных вод, поэтому в изотермических



Фиг. 3. Степень приближения произведения $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^{-}}^2$ в HCO_3 -Na-водах к PP_{CaF_2} в зависимости от скорости движения подземных вод и концентрации в них HCO_3^-

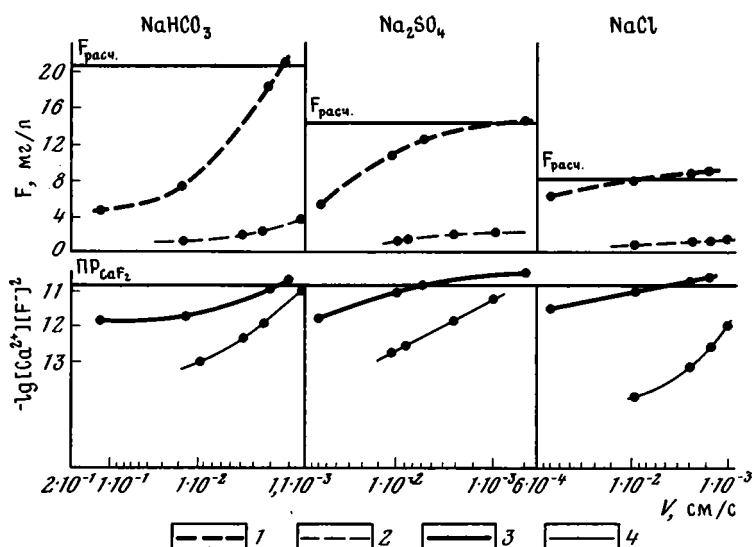
Подземные воды: 1 — пегматитовых месторождений Восточного Саяна; 2 — массивов нефелиновых сиенитов Кольского полуострова; 3 — нижнесарматского горизонта Молдавского бассейна; 4 — верхнемелового горизонта того же бассейна; 5 — линия PP_{CaF_2}

и изобарических условиях решающим фактором приведения отдельных термодинамических физико-химических систем к состоянию химического равновесия является соотношение между временем релаксации этих отдельных систем к равновесному состоянию и временем возникновения новых градиентов (по концентрациям), вызываемых различной скоростью фильтрации подземных вод. Роль скорости фильтрации при этом значительна, так как она служит одним из факторов, изменяющих градиент концентраций или, иначе говоря, значения химического потенциала в гетерогенных гидрогеохимических системах. Равновесие между твердой фазой и раствором достигается тогда, когда химический потенциал вещества в растворе станет равным химическому потенциалу в твердом состоянии.

На фиг. 3 показано влияние скорости движения подземных вод на степень приближения произведения активности $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^{-}}^2$ в HCO_3 -Na-водах различных фторсодержащих пород. При построении рисунка учтена степень закомплексованности кальция и фтора в каждой пробе подземных вод, установленная на основе машинных расчетов по ранее рассмотренной методике [6]. Из этого рисунка следует, что при уменьшении скорости движения подземных вод произведения активности $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^{-}}^2$ приближаются к PP_{CaF_2} , что может рассматриваться в качестве одного из признаков, говорящих о приближении систем Ca^{2+} — F^- реальных подземных вод к состояниям химического равновесия. Влияние скоростей фильтрации растворов на степень приближения систем Ca^{2+} — F^- к состояниям химического равновесия было воспроизведено нами экспериментально, при этом в качестве эталонных равновесных концентраций использовались расчетные равновесные концентрации кальция и фтора

в системе CaF_2 — растворы NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl . Эти расчетные концентрации приведены в статье [7]. В экспериментах были изучены взаимодействия растворов NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl с флюоритом и фторсодержащим гранитом (содержание фтора 0, $n\%$) в динамических условиях. Была принята следующая методика экспериментов. Навески измельченного флюорита и гранита загружали в бюретки и фильтровали растворы в напорном режиме. Скорость фильтрации изменяли в пределах $0, n-0,00n$ см/с.

Выводы из сопоставления расчетных и экспериментальных данных (фиг. 4) следующие. Уменьшение скорости фильтрации, т. е. уменьшение скорости отвода продуктов растворения от поверхности реакции, приводит к увеличению концентраций фтора и кальция в растворе и к достижению им стадии насыщения результирующих растворов. Как только



Фиг. 4. Динамика изменения содержаний фтора и произведения $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ при взаимодействии растворов $\text{HCO}_3\text{-Na-SO}_4\text{-Na-}$ и Cl-Na- состава с флюоритом и фторсодержащим гранитом в условиях различной скорости фильтрации растворов (концентрация раствора 0,1 m). Изменения содержаний фтора при взаимодействиях: 1 — с флюоритом, 2 — с фторсодержащим гранитом. Изменения произведения $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ при взаимодействиях: 3 — с флюоритом, 4 — с фторсодержащим гранитом

раствор при данной скорости фильтрации и температуре становится насыщенным, дальнейшего растворения не происходит, и концентрации компонентов при последующем уменьшении скорости фильтрации становятся постоянными, соответствующими расчетным, если исходить из равновесной модели. В этих условиях химический потенциал растворенного вещества уравнивается с его химическим потенциалом в твердом веществе. Таким образом, с определенного предела скоростей фильтрации (разных для каждой гидрогеохимической системы) концентрации фтора и кальция достигают насыщения по CaF_2 , и при дальнейшем уменьшении скоростей фильтрации в данной гетерогенной системе определяются только равновесиями $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$. Это означает, что при минимальных скоростях фильтрации растворов в условиях химического равновесия концентрации фтора и кальция не находятся в зависимости от геохимических свойств пород (концентрации и формы нахождения элементов), а зависят только от химического состава растворов. В связи с этим в условиях равновесия воды одинакового химического состава независимо от геохимического типа пород содержат близкие концен-

трации фтора, соответствующие рассчитанным для данных систем. Влияние геохимических особенностей пород значительно только при первых стадиях взаимодействий, когда система неравновесна. Эти особенности пород (концентрации элементов и их формы нахождения) определяют градиенты приближения систем к равновесным состояниям.

Из изложенного возникает несколько важных вопросов, решение которых необходимо для обоснования и разработки методики приложения физико-химического моделирования к реальным гидрогеохимическим системам.

Первый вопрос — существуют ли в конкретных условиях подземной гидросферы состояния химического равновесия (или приближения к этим состояниям) и каковы площади водоносных пород, в которых соблюдаются условия химического равновесия по отдельным геохимическим системам? Оказывается, площади, на которых возможны приближения к химически равновесным состояниям, могут быть значительными. Их размеры на примере системы $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ были показаны в работе [7]. В таких зонах распределение концентраций компонентов в подземных водах соответствует расчетным, полученным в результате физико-химического моделирования взаимодействий в системе вода — порода на основе методов равновесной термодинамики. В то же время имеются гидрогеологические зоны, в пределах которых распределения концентраций компонентов в подземных водах в значительной степени не согласуются с расчетными на основе принятых равновесных физико-химических моделей. В пределе первые зоны являются зонами с минимальными значениями скоростей движения воды, вторые — с их максимальными значениями.

Другой важный вопрос — какие принципиальные причины определяют подчинение распределения концентраций компонентов в реальных динамичных гидрогеохимических системах расчетным, установленным на основе методов равновесной термодинамики? Наиболее вероятная причина в том, что скорость релаксации отдельных химических реакций системы вода — порода к равновесным состояниям больше скорости изменения внешних независимых параметров в окружающей среде, приводящих к возникновению новых градиентов в этой системе. Растворение флюорита, как и многих других природных соединений, происходит по внешнедиффузионной кинетике [2]. Это означает, что массоперенос в системе CaF_2 — растворы различного химического состава лимитируется конвективно-диффузионным переносом вещества к поверхности взаимодействия и его отводом от этой поверхности. Чем меньше скорости фильтрации растворов, тем меньше интенсивность оттока продуктов реакции и тем меньше градиент химического потенциала в названной системе. При малых скоростях фильтрации скорость релаксации систем к химическому равновесию становится больше скорости изменения градиентов химического потенциала, вызываемых фильтрацией подземных вод. В реальных гидрогеологических водонапорных структурах скорость движения подземных вод обычно невелика (порядка $n-n \cdot 100$ см/год), а время водообмена в таких структурах достаточно велико (даже в структурах, содержащих маломинерализованные воды, время водообмена достигает тысяч и десятков тысяч лет). Длительность водообмена в гидрогеологических структурах при малых скоростях движения подземных вод и при значительной скорости релаксирования отдельных реакций к равновесным состояниям определяет возникновение в таких гидрогеологических структурах крупных полей, в пределах которых соблюдаются приближения к частичным равновесиям. Степень приближения к таким равновесиям зависит от соотношения скоростей движения подземных вод и скоростей релаксирования реакций к равновесным состояниям. В связи с этим можно утверждать, что значимость химически равновесных состояний в гидрогеохимических системах возрастает

в более глубоких структурах, где температура среды (т. е. скорости химических реакций) увеличивается, а скорость фильтрации подземных вод уменьшается.

Наш опыт использования физико-химического моделирования взаимодействия вода — порода для познания гидрогеохимических явлений показал, что даже при оптимальных скоростях фильтрации подземных вод всегда существует дисперсия реальных концентраций вокруг линии расчетных значений. Основная причина этого заключается в том, что физико-химическое моделирование гидрогеохимических процессов — метод познания таких процессов на основе построения и исследования их теоретических детерминированных физико-химических моделей, тогда как реальные гидрогеохимические явления нам сейчас представляются только как вероятностные. Между ними всегда существует определенное несоответствие, зависящее от степени познания существа реальных гидрогеохимических явлений и полноты их отображения в физико-химических моделях. Другие причины заключаются в отклонении реальных систем от модели раствора, использующей коэффициенты активности эмпирического или полутеоретического происхождения; погрешностях стандартных термодинамических данных, которые берутся при расчете моделей; несовершенстве химико-аналитических методов определения компонентов подземных вод; существовании в подземных водах метастабильных состояний. Ценность любых моделей прогнозирования химического состава подземных вод зависит от степени учета всех этих существующих факторов.

В настоящее время степень разработки физико-химического и математического аппаратов моделирования достаточно высока. Поэтому направление дальнейшего развития физико-химического моделирования гидрогеохимических явлений в системе вода — порода не в совершенствовании этого аппарата, а в разработке методов учета всех особенностей реальных гидрогеохимических процессов и погрешностей методов их изучения. В связи с этим работа в области совершенствования физико-химического моделирования взаимодействий в системе вода — порода должна состоять: а) в установлении количественных гидродинамических и гидрогеохимических параметров, определяющих приближение разных систем к равновесным состояниям и в соответствии с этим установление возможностей физико-химического моделирования систем вода — порода для познания явлений, происходящих в различных вертикальных зонах общего разреза гидрогеохимической зональности; б) в статистическом анализе влияния ранее перечисленных факторов на степень соответствия результатов физико-химического моделирования распределению элементов в реальных гидрохимических системах.

Познание этих факторов и их учет при физико-химическом моделировании может способствовать переводу вероятностных гидрогеохимических систем в детерминированные. Очевидно, что природные химически равновесные системы (или системы, приближающиеся к состоянию химического равновесия) в своей физико-химической основе являются детерминированными и только несовершенство наших методов их изучения (погрешности этих методов) делают эти системы в нашем техническом восприятии вероятностными.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ВОДА — ПОРОДА В РЕАЛЬНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Рассмотренный в предыдущих разделах подход к познанию и моделированию взаимодействий в системе вода — порода не учитывает кинетики гидрогеохимических процессов. Между тем познание гидрогеохимических явлений с позиций физико-химической кинетики в настоящее время уже совершенно необходимо. Эта необходимость определяется

логикой развития геохимии подземных вод, в ней заложен дальнейший прогресс моделирования и прогнозирования гидрогеохимических явлений. Задача их познания с кинетических позиций в настоящее время находится на уровне становления и поисков оптимальных путей ее решения. Здесь излагается один из таких путей.

Рассмотрим химическое взаимодействие водного флюида, движущегося через горную породу. Предположим, что взаимодействие флюида и твердых фаз породы происходит в две стадии: необратимая химическая реакция I порядка на поверхности твердых фаз и диффузия растворенных компонентов в глубь раствора (без термо- и бародиффузии). Для каждого компонента системы можем записать в поверхностном слое на контакте твердой фазы и водного раствора

$$\frac{dm_{st}}{dt} = k(m_{\text{нас}} - m_{st}). \quad (1)$$

Полагая $m_{st} = m_0$ в момент времени $t=0$, имеем

$$m_{st} = m_{\text{нас}} - (m_{\text{нас}} - m_0)e^{-kt}. \quad (1a)$$

Далее для концентрации компонента в растворе m_t

$$\frac{dm_t}{dt} = D(m_{st} - m_t); \quad (2)$$

$$\frac{dm_t}{dt} = -Dm_t + D(m_{\text{нас}} - (m_{\text{нас}} - m_0)e^{-kt}); \quad (2a)$$

$$m_t = m_{\text{нас}} - (m_{\text{нас}} - m_0) \cdot \frac{D}{D - k} e^{-kt} + \text{const} \cdot e^{-Dt}. \quad (26)$$

Полагая $m_t = m_0$ в момент времени $t=0$, имеем

$$m_t = m_{\text{нас}} - (m_{\text{нас}} - m_0) \left[\frac{D}{D - k} e^{-kt} - \frac{k}{D - k} e^{-Dt} \right]; \quad (3)$$

$$D = D^0 \frac{S}{Vd}, \quad (4)$$

где m_0 — концентрация компонента в растворе в исходный момент времени $t=0$; $m_{\text{нас}}$ — концентрация насыщения компонента в растворе в данной системе при данных термодинамических параметрах состояния; m_{st} — концентрация компонента на поверхности твердой фазы в момент времени; m_t — концентрация компонента в растворе в момент времени t ; k — константа необратимой химической реакции I порядка на поверхности твердой фазы; D^0 — коэффициент диффузии компонента в растворе; S — площадь поверхности твердой фазы; V — объем раствора; d — расстояние, на котором имеется градиент концентрации, вызывающий диффузию компонента из поверхностного слоя в глубь раствора.

Отметим, что если исходный раствор пересыщен относительно твердых фаз породы по какому-либо компоненту, т. е. $m_0 > m_{\text{нас}}$, то уравнение будет описывать противоположный растворению процесс осаждения и тогда величина пересыщения определяется выражением

$$m_t - m_{\text{нас}} = (m_0 - m_{\text{нас}}) \left[\frac{D}{D - k} e^{-kt} - \frac{k}{D - k} e^{-Dt} \right]. \quad (5)$$

Уравнения (4) — (5) показывают так называемые диффузионный (при $k \gg D$) и кинетический (при $k \ll D$) типы взаимодействия твердой фазы и водного раствора. Принимая время контакта твердой фазы и флюида за время их взаимодействия и полагая, что движение флюида через породу происходит в соответствии с законом Дарси, имеем

$$V = \frac{k}{\mu} \text{grad } P; \quad (6)$$

$$t = \frac{l}{V} = \frac{l\mu}{k\Delta P}, \quad (7)$$

где V — скорость движения флюида; k — проницаемость породы; μ — кинематическая вязкость флюида; l — расстояние от исходной позиции; t — время движения флюида, $\text{grad } P = \Delta P$ — градиент давления флюида.

Согласно уравнениям (4)–(5) и (7) имеем

$$m_l = m_{\text{нас}} - (m_{\text{нас}} - m_0) \left[\frac{D}{D-k} e^{-kt} - \frac{k}{D-k} e^{-Dt} \right]; \quad (8)$$

$$m_l - m_{\text{нас}} = (m_0 - m_{\text{нас}}) \left[\frac{D}{D-k} e^{-kt} - \frac{k}{D-k} e^{-Dt} \right]. \quad (9)$$

Анализ уравнений (8), (9) показывает, что на данном расстоянии от исходной позиции концентрация компонента во флюиде зависит от исходной (m_0) концентрации и свойств флюида (μ); температуры, давления, состава ($m_{\text{нас}}$) и свойств (k) породы; градиента давления (ΔP) флюида в системе. Обратим внимание на некоторые выводы, которые можно сделать на основе полученных уравнений (8), (9). Во-первых, для каждого компонента существует такое расстояние l , начиная с которого раствор становится насыщенным и, следовательно, не оказывает дальнейшего химического воздействия на породу. Нетрудно видеть, что при этом

$$\left[\frac{D}{D-k} e^{-kt} - \frac{k}{D-k} e^{-Dt} \right] = 0.$$

Во-вторых, на двух участках с различной проницаемостью, удаленных на одинаковое расстояние l от исходной позиции, в данный момент времени концентрация ненасыщенного раствора (8) или величина пересыщения (9) по каждому компоненту будет тем меньше, чем больше проницаемость породы k и величина градиента давления ΔP . А соотношение количеств q -компонента, перешедших в раствор или осажденных из раствора на участках (I) и (II), определяется выражением

$$\frac{q'}{q''} = \frac{m'_l}{m''_l} \cdot \frac{k' \Delta P}{k'' \Delta P}.$$

Следовательно, уравнения (8), (9) позволяют определить относительное изменение участков породы, обусловленное различием проницаемости, состава, температуры и градиента давления флюида. Напомним, что для каждого компонента концентрация $m_{\text{нас}}$ соответствует равновесной с породой данного состава, при данных температуре и давлении. Для конгруэнтно растворяющихся фаз $m_{\text{нас}}$ не зависит от соотношения вода/порода, для инконгруэнтно растворяющихся фаз такая зависимость существует.

Литература

1. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 268 с.
2. Добровольский Е. В. Исследование кинетики и механизма процесса метасоматического замещения кальцита флюоритом (экспериментальные и геологические приложения): Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. геол.-мин. наук, М.: ГЕОХИ АН СССР, 1978. 19 с.
3. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 785 с.
4. Карапетянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
5. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1978. 255 с.
6. Крайнов С. Р., Кирюхин В. К. и др. Состояния фтора в подземных водах с около-нейтральной и щелочной реакциями. — Геохимия, 1978, № 1, с. 102–109.
7. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н. и др. Гидродинамические условия приложения машинного моделирования физико-химических взаимодействий в системе вода — по-

- рода для прогнозирования гидрогеохимических явлений (на примере изучения системы CaF_2 — растворы различного химического состава).— *Геохимия*, 1980, № 5, с. 645—660.
8. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
 9. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
 10. *Рыженко Б. Н.* Основные закономерности термодинамики электролитической диссоциации и растворимости в гидротермальных растворах: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1977. 54 с.
 11. *Рыженко Б. Н., Мельникова Г. Л., Шваров Ю. В.* Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры.— *Геохимия*, 1977, № 6, с. 819—830.
 12. Термические константы вещества/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1965—1978.
 13. *Тимофеев П. П., Щербаков А. В.* Проблема энергетики осадочного процесса.— *Литол. и полезн. ископ.*, 1979, № 1, с. 3—22.
 14. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
 15. *Шваров Ю. В.* Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 29, № 5, с. 1224—1226.
 16. *Эльянов Б. С., Гоникберг М. Г.* Расчет констант диссоциации слабых электролитов при высоких давлениях.— *Ж. физ. химии*, 1972, № 6, с. 1494—1497.
 17. *Barton P., Bethke P., Toulmin P.* Equilibrium in ore deposits.— *Miner. Soc. Paper., Amer. Spec. Paper*, 1963, № 1, p. 171—185.
 18. *Helgeson H.* Thermodynamics of complexes dissociation in aqueous solution at elevated temperatures.— *J. Phys. Chem.*, v. 7, № 10, 1967, p. 3121—3136.
 19. *Helgeson H.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressure.— *Amer. J. Sci.*, v. 267, 1969, p. 729—804.
 20. *Helgeson H.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 35, № 5, 1971, p. 421—470.
 21. *Sillen R., Martell A.* Stability constants of metal complexes. London, 1964, p. 250.
 22. *Smith R., Martell A.* Critical stability constants, v. 4, Inorganic complexes, 1977, p. 251.

ВСЕГИНГЕО,
ГЕОХИ АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
16.1.1981

УДК 551.31.231 : 551.581 (213)

ЛАТЕРИТНЫЕ ПОКРОВЫ СОВРЕМЕННОЙ ТРОПИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ЗЕМЛИ

**МИХАЙЛОВ Б. М., БРОНЕВОЙ В. А., ОДОКИЯ Б. Н.,
СЕЛИВЕРСТОВ Ю. П., ТЕНЯКОВ В. А., ЯКУШЕВ В. М., БОГАТЫРЕВ Б. А.**

Латеритные покровы тропической зоны Земли являются не «осадком металлоносных гидротерм», как это предполагает В. Н. Разумова, а представляют собой полипородный полифациальный комплекс отложений, формирующихся на поверхности Земли в условиях жаркого гумидного климата путем выветривания субстрата и частичного перемещения возникающих при этом продуктов.

Поводом для написания настоящей статьи послужила работа В. Н. Разумовой «О возможном происхождении бокситов латеритных покровов Гвинеи» [3], написанная ею на основе анализа ряда публикаций в советских журналах и изучения образцов латеритных кор выветривания из коллекций Б. А. Богатырева, В. И. Мамедова и Б. Н. Одокия. Работа В. Н. Разумовой состоит из двух неравных частей. В первой, основной по объему, приведено краткое обобщение исследований советских геологов по изучению латеритных покровов Гвинеи. Автор следующим образом формулирует основные выводы, вытекающие из этих работ:

абсолютное большинство исследователей считают латеритные структурные (пseudоморфные) бокситы, т. е. бокситы, сохраняющие реликтовые структуры и текстуры субстрата, частью латеритной коры выветривания;

пseudоморфные бокситы залегают как на глинистых породах коры выветривания, так и непосредственно на породах субстрата;

объемные пересчеты химических анализов pseudоморфных бокситов свидетельствуют о подвижности всех петрогенных элементов при латеритизации и широком развитии процессов гипергенного метасоматоза. Это обстоятельство позволяет говорить не о латеритной (оставшейся на месте), а латеритно-метасоматической (латеритно-иллювиальной) природе значительной части pseudоморфных бокситов, которые иногда наполовину состоят из вещества, привнесенного извне;

выше pseudоморфных бокситов, а в ряде разрезов непосредственно на литомарже залегают обломочные образования, часто имеющие облик осадочных пород.

Этот раздел статьи В. Н. Разумовой достаточно объективен и не вызывает существенных замечаний, за исключением некоторых эмоциональных комментариев, обусловленных желанием автора обосновать участие в процессе формирования гвинейских бокситов «высокоглиноземистых рудных растворов», приходивших извне [3, с. 76].

Однако второй раздел статьи, где как бы на основе анализа фактического материала, содержащегося в публикациях разных геологов, В. Н. Разумова развивает идею о гидротермально-метасоматическом генезисе бокситов Гвинеи, с нашей точки зрения не может выдер-

жать никакой критики. Автор так формулирует свое отношение к бокситам крупнейших в мире месторождений Гвине́йской республики: «Перед нами, по-видимому, рудные травертины глиноземного состава гидротермального происхождения — осадки металлоносных гидротерм» [с. 78]. Очевидно, обоснованием гидротермально-метасоматического генезиса бокситов послужили следующие положения:

1. Залегание псевдоморфных бокситов «... с резким контактом как на глинистых продуктах коры выветривания, так и на неизменных породах» [с. 76].

2. «... Трудно себе представить, что в результате элювиального выщелачивания и последующего перераспределения элементов за счет таких богатых кремнеземом пород, как сланцы силура, ... могли сформироваться мощные (до 20 м) промышленного типа залежи, сложенные почти исключительно окислами и гидроокислами железа и алюминия... Для получения такого рудного остатка необходимо было бы подвергнуть выщелачиванию громадные толщи сланцев, и трудно предполагать, что в таком случае могла сохраниться реликтовая структура материнских пород» [с. 76].

3. «... присутствие в Гвине́йских бокситах самородной меди, гнезд гематита, а также в небольших количествах (первые проценты) таких высокотемпературных минералов, как диаспор и корунд...» [с. 79].

4. «... приуроченность бокситовых покровов на Либерийском щите к региональным разломам...» [с. 79].

5. «... невозможность объяснения с позиции латеритной теории незначительной примеси в бокситах терригенного материала, неизбежной при переносе рудного материала даже на короткое расстояние» [с. 77].

6. Разнообразный состав материала в обломочных бокситах: «Среди обломочного материала присутствуют обломки бокситов разных литологических типов, бемитовых пород, аллитовых железняков, гиббситизированных осадочных и эффузивных пород и пород каолинитового состава» [с. 78].

7. «Присутствие жильных травертинов с захваченными при внедрении ксенолитами пелитоморфных слоистых бокситов» [с. 79].

Несостоятельность перечисленных положений следует из анализа того же фактического материала, если подойти к нему более внимательно без предвзятой точки зрения.

1. Действительно, псевдоморфные бокситы имеют довольно резкий нижний контакт. Более того, в исключительных случаях в особо благоприятных для бокситообразования условиях наблюдается непосредственный переход пород субстрата в бокситы в пределах даже одного кристалла полевого шпата, где гиббсит замещает плагиоклаз, практически без промежуточных продуктов выветривания. Но, как правило, в латеритной коре выветривания наблюдается гипергенная зональность, отчетливо контролируемая рельефом времени бокситообразования.

2. В. Н. Разумовой «трудно себе представить» привнос глинозема и окислов железа при разрушении залегающих на поверхности латеритов кирас, ибо «необходимо было бы подвергнуть выщелачиванию громадные толщи...». Средние мощности пластов псевдоморфных бокситов обычно колеблются в пределах нескольких метров, редко достигая 10—15 м. Многочисленные пересчеты химических анализов показывают, что привнесенный (аллохтонный) глинозем составляет не более 20—50% его общего содержания в бокситах, а во многих случаях (например, бокситы о. Коса в Гвинее) практически отсутствует вовсе. Иными словами, для получения такого количества аллохтонного глинозема мощность «громадных толщ», подвергшихся полному выщелачиванию (растворению), могла не превышать первых метров. Для иллюстрации этого положения нами была рассчитана номограмма зависимости содержания

глинозема в породах субстрата от мощности его выщелоченной части, необходимой для получения 1 м боксита различного качества (фиг. 1). При расчете номограммы плотность субстрата была условно принята равной $2,5 \text{ г/см}^3$, латерит-боксита $2,0 \text{ г/см}^3$.

3. Ссылку на присутствие в бокситах «высокотемпературных» корунда и диаспора, вероятно, следует считать недоразумением, поскольку возможность образования этих минералов при $t=15-25^\circ \text{C}$ доказана экспериментальными исследованиями [4] и давно установлена в природе (в бокситах Казахстана и др.). И совершенно неясно, почему наличие самородной меди должно свидетельствовать о гидротермальном генезисе пород. Скорее наоборот, так как наличие восстановленных форм этого элемента говорит о присутствии сильного восстановителя, каковым в гипергенезе является органическое вещество.

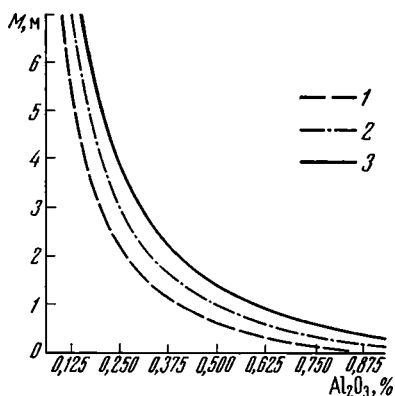
4. Приуроченность бокситовых покровов на Либерийском щите к региональным разломам в общем плане, безусловно, отсутствует, ибо эти покровы имеют площадное распространение. Если в некоторых случаях, например в районе Боке, это как будто и следует из геологической карты, то надо иметь в виду, что дизъюнктивная деятельность всегда является одним из основных рельефообразующих факторов и, таким образом, опосредованно влияет на возникновение и последующую локализацию бокситовых залежей.

5, 6. Присутствие в составе бокситовых кирас разнообразного кластогенного рудного (бокситового) материала и незначительная примесь в них

терригенного материала как раз свидетельствуют о том, что бокситовые кирасы являются экзогенными производными псевдоморфных бокситов, образовавшимися при их химической деградации без существенного перемещения по латерали (например, сползание по склону латеритизированных бовалей с образованием шлейфовых бокситовых кирас).

7. Что такое «жилые травертины» по В. Н. Разумовой, авторам настоящей статьи осталось неясным, поскольку на приводимой в подтверждение фиг. 4 изображена одна (из действительно существующих на месторождении Фриа) поверхностная полость глубиной 2—3 м, заполненная обломками псевдоморфного боксита. Такие полости и каверны характерны для тропического пояса Земли и нигде на глубину не прослеживаются (например, район Боэ в Гвинее-Бисау, Фриа в Гвинее и др.).

При рассмотрении перечисленных положений наблюдается полное отсутствие прямых доказательств гидротермальной деятельности. Да их и не может быть, поскольку анализ такого регионального явления, как латеритизация в глобальном масштабе, показывает, что этот процесс — порождение специфических физико-химических условий, возникающих на контакте осадочных, метаморфических и магматических пород с атмосферой и биосферой в жарких гумидных областях. На новейшем этапе развития Земли процессы латеритизации широко распространились в гумидных областях ее тропического пояса. К сожалению, советские геологи долгое время не имели возможности непосредственно наблюдать и изучать эти образования. И лишь с начала 60-х годов они



Фиг. 1. Номограмма зависимости содержания глинозема в породах субстрата от мощности его выщелоченной части, необходимой для получения 1 м боксита (M)

1 — боксит с $\text{Al}_2\text{O}_3=60\%$; 2 — боксит с $\text{Al}_2\text{O}_3=50\%$; 3 — боксит с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3=40\%$

получили широкий доступ к этим своеобразным геологическим объектам. За прошедшие 20 лет в нашей печати опубликовано большое количество работ, посвященных различным вопросам геологии латеритов. Естественно, трудно ожидать, чтобы все исследователи, впервые столкнувшиеся с «живыми» латеритами, пришли к единому заключению о закономерностях строения и особенно условиях их образования. Но все же отчетливо наблюдается общность позиций подавляющего большинства советских исследователей. Сейчас уже можно подвести первые итоги этих исследований по проблеме латеритов, приведших к созданию достаточно обоснованной теории их стадийного развития.

Изложенные ниже данные основаны на личных впечатлениях авторов, проводивших в разные годы геологические изыскания в тропических странах. В связи с этим в основу наших обобщений положен максимально разносторонний фактический материал, базирующийся в первую очередь на полевых наблюдениях конкретных разрезов латеритных покровов в различных геологических, геоморфологических и отчасти климатических обстановках [1, 2, 5, 6, 7]. Закономерности строения латеритных покровов рассматриваются на примерах четырех тропических районов: Западной Африки, Индокитая, Восточного Индостана и Австралии, заключающих более 65% мировых запасов бокситов. Геологические разрезы этих районов содержат практически все разнообразие латеритных покровов, обусловленное их возрастом, продолжительностью и скоростью формирования, особенностями геоморфологического положения, климата и состава подстилающих пород. С целью облегчения восприятия наших материалов приводим принятое в статье содержание основных употребляемых терминов.

Гипергенный покров — полипородный, полифациальный комплекс отложений, формирующихся на поверхности Земли в процессе выветривания субстрата и частичного перемещения в субэкральных условиях возникающих при этом продуктов.

Латеритный покров — частный случай гипергенного покрова, возникающего в условиях жаркого гумидного климата. Основными составляющими латеритного покрова обычно являются: сапролит, литомарж, латерит и кираса.

Сапролит — комплекс в различной степени выветренных пород, залегающих в основании покрова и полностью сохранивших реликтовые текстуры и структуры субстрата. Для сапролита характерно одновременное присутствие в соизмеримом количестве как новообразованных гипергенных минеральных фаз, так и минералов материнских пород. В ряде случаев неизменные породы субстрата обособляются в этой зоне в виде «ядер», неправильной формы обломков, линз и пластов, окруженных в различной степени выветренными образованиями.

Литомарж — комплекс интенсивно химически выветренных пород глинистого состава, представленный в основном каолинитом и гетитом с хорошо сохранившимися реликтовыми структурами и текстурами субстрата. В полных разрезах залегает между сапролитом и латеритом.

Латерит — часть латеритного покрова, сложенная наиболее выветренными породами, всегда сохраняющими реликтовые текстуры, а иногда и структуры субстрата. Обычно каолинит-гетит-гематит-гипсбитового состава, с примесью бемита и диаспора. Для латерита характерно широкое развитие процессов гипергенного алюможелезистого метасоматоза с частичным привносом вещества.

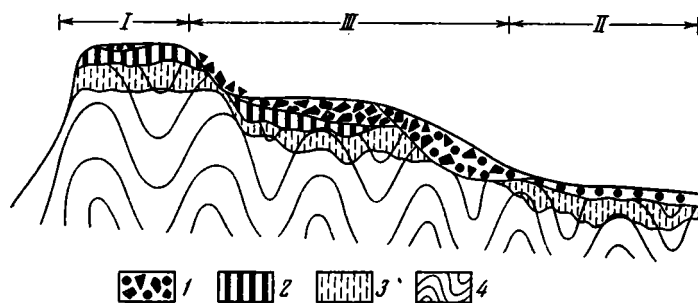
Кираса — каменные поверхностные образования, состоящие из обломков латерита, конкреций, оолитов и пизолитов, сцементированных железистым или алюможелезистым материалом. В зависимости от структурно-текстурных особенностей и положения в рельефе, кирасы подразделяются на цементационно-обломочные бовальные и шлейфо-

вые, преимущественно инфильтрационные равнинные и пр. Кираса является важнейшим элементом разреза зрелых латеритных покровов.

Ниже приводится краткая характеристика разрезов латеритных покровов по основным бокситоносным регионам мира.

ЗАПАДНАЯ АФРИКА

Западная Африка является районом наиболее широкого и мощного развития латеритных покровов. Последние распространены здесь на площади в миллионы квадратных километров и заключают многочисленные крупные месторождения высококачественных бокситов. Все месторождения приурочены к поверхностям и склонам бовалей, образующим в свою очередь частично денудированные разновозрастные поверхности выравнивания. Изучение латеритных покровов разновысотных бовалей показало принципиальное сходство в их строении. Различия обусловлены главным образом геоморфологическим положением разреза, т. е. отношением рассматриваемого участка к окружающему рельефу и базисам денудации. Наиболее резко отличны друг от друга латеритные покровы двух основных геоморфологических уровней — водораздельного и пьедестального (фиг. 2).



Фиг. 2. Схема строения латеритного покрова в Западной Африке
1 — кирасы; 2 — латерит (псевдоморфный боксит); 3 — литомарж;
4 — породы субстрата

Весьма детально советскими геологами изучено строение латеритных покровов на западе Гвинеи, к северу от ныне эксплуатируемых месторождений Фриа. Здесь, на бовальях группы Содиоре (Мадина и др.), сложенных полимиктовыми алевроитами и песчаниками девона с пластовыми интрузиями долеритов, латеритный покров имеет следующее строение (сверху вниз, табл. 1).

Зона бовальных кирас — породы псевдообломочно-глыбового сложения, представленные растресканными слабо смещенными глыбами латерита, сцементированными гиббсит-гематит-гетитовой массой . . . 1,5 м.

Зона латерита (преимущественно латерит-боксит), имеющая слоистое зональное строение. Верхний горизонт — каменистый мелкокристаллический латерит-боксит существенно гиббситового состава с беми-том, гетитом и гематитом, пористый, реликтивно-слоистый либо мелкой псевдообломочной текстуры . . . 3,5 м.
Средний горизонт — латерит-боксит полукаменистый разрыхленный, более железистый . . . 4,0 м.

Нижний горизонт — глиноподобный латерит с неправильной формы обособлениями каменистого латерит-боксит. Глинистая составляющая представлена преимущественно гиббситом, каолинитом и гетитом 3,0 м.

Все разности пород зоны латерита имеют между собою нечеткие постепенные переходы с ясным уменьшением пористости и железистости с глубиной и незаметно сменяются литомаржем.

**Химический состав латеритных покровов Западной Африки
(Гвинейская республика)**

Геоморфологические уровни	Зона латеритного покрова	Глубина или интервал опробования, м	Содержание, %					Al_2O_3/SiO_2
			SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	п.п.п.	
Водораздельный (боваль Фалита)	Бовальной кирасы Латерита	0,0—1,5	2,62	2,36	42,52	22,60	24,34	16,3
		3,0—4,5	2,72	2,24	51,26	17,49	26,30	18,8
	Литомаржа	4,5—6,0	1,62	2,16	47,87	22,11	25,54	29,5
		6,0—7,5	1,72	1,99	50,35	18,27	26,00	29,3
		7,5—9,0	3,00	2,04	42,12	29,70	29,20	14,0
		9,0—10,5	1,96	2,24	47,07	23,43	24,84	24,0
		12,0—13,5	2,20	2,76	44,80	25,04	24,12	20,4
		15,0—16,5	13,36	2,46	40,25	23,43	20,42	3,4
		18,0—19,5	22,68	2,18	37,79	18,31	17,72	1,7
		24,0—25,5	27,00	2,40	32,08	21,12	14,66	1,2
		32,0—33,0	42,50	2,00	21,03	18,81	9,32	0,5
		33,5	53,30	0,98	14,45	10,86	1,97	0,5
	Долерит	—	—	—	—	—	—	—
	Равнинной кирасы Шлейфовой кирасы	0,0—1,0	1,66	1,86	38,22	38,44	19,76	23,0
		1,0—2,2	1,64	2,50	46,06	25,08	24,36	28,1
Пьедестальный (боваль Менги)	Шлейфовой кирасы	2,2—2,7	0,78	2,68	54,46	13,53	28,34	70,0
		2,7—4,0	0,84	2,43	51,39	18,21	27,14	61,2
		4,0—5,0	0,84	2,94	47,57	22,77	26,04	56,6
		5,6—6,2	0,70	2,40	36,43	42,07	18,66	52,0
		6,2—7,2	0,54	2,36	48,82	22,27	26,20	90,0
		7,2—8,0	1,00	2,50	45,37	27,88	29,60	45,4
		8,0—9,0	2,42	2,00	26,23	53,75	15,88	10,88
		9,0—9,4	7,56	2,30	23,16	50,63	14,68	3,1
		9,4—10,6	23,82	2,52	27,98	27,31	15,54	1,2
		11,5—12,3	68,92	1,28	15,81	5,64	6,48	0,2
	Литомаржа Алевролит кварцевый	—	61,87	0,70	15,72	6,54	5,81	—
		—	—	—	—	—	—	—
	Шлейфовой кирасы Латерита	0,0—1,5	18,50	2,18	34,34	25,10	19,23	1,8
		1,5—3,0	2,40	1,96	41,55	30,86	29,58	17,3
		3,0—4,5	2,00	1,96	40,24	32,71	23,20	20,1
		4,5—6,0	2,50	2,08	45,92	24,48	25,42	18,4
		6,0—7,5	1,90	1,92	46,30	24,69	25,50	24,4
		7,5—9,0	1,40	2,04	50,67	19,75	26,40	36,2
		9,0—10,5	1,40	2,40	49,00	21,39	26,31	35,0
		10,5—19,5	50,20	1,20	26,13	10,75	8,82	0,5
	Литомаржа Алевролит полимиктовый	—	54,20	1,68	25,23	3,87	6,71	—
		—	—	—	—	—	—	—
Промежуточные (боваль Дунка-лура)	Шлейфовой кирасы Латерита	0,0—1,5	18,50	2,18	34,34	25,10	19,23	1,8
		1,5—3,0	2,40	1,96	41,55	30,86	29,58	17,3
		3,0—4,5	2,00	1,96	40,24	32,71	23,20	20,1
		4,5—6,0	2,50	2,08	45,92	24,48	25,42	18,4
		6,0—7,5	1,90	1,92	46,30	24,69	25,50	24,4
		7,5—9,0	1,40	2,04	50,67	19,75	26,40	36,2
		9,0—10,5	1,40	2,40	49,00	21,39	26,31	35,0
		10,5—19,5	50,20	1,20	26,13	10,75	8,82	0,5
		—	54,20	1,68	25,23	3,87	6,71	—
		—	—	—	—	—	—	—

Зона литомаржа — глины пятнистые (охристо-желтые и голубовато-серые) существенно каолинитового состава с участками глинистого латерит-бокситов. Повсеместно наблюдаются реликты текстур субстрата. В некоторых местах мощность литомаржа возрастает до 16—18 м, а весь латеритный покров достигает 30 м. Подобное строение латеритный покров имеет на породах разного состава (долеритах, зеленых сланцах, аргиллитах, алевролитах и др.), слагающих водораздельные поверхности в Центральной Гвинее, в Гане, на Берегу Слоновой Кости, в Гвинее-Бисау.

Строение латеритного покрова пьедестальных поверхностей может быть наглядно проиллюстрировано широко известными аккумулятивными бовальми Западно-Киндийской группы бокситовых месторождений, сформированных на граптолитовых сланцах силура, алевролитах и песчаниках девона, долеритах триаса. Развитие в этом районе обширные поля равнинных инфильтрационно-обломочных кирас подверглись частичному размыву с образованием «вторичных» бовалей, где латеритный покров имеет следующее строение (сверху вниз).

Зона кирас является основным членом латеритного покрова и повсеместно характеризуется разнообразием как морфологических типов кирас (шлейфовые, инфильтрационные и др.), так и слагающих их пород. Здесь наблюдается приуроченность к верхней части разреза пизолитовых и оолитово-обломочных разностей кирас, которые ниже замещаются существенно обломочными. Среди зоны кирас преобладающе распространены боксит-кирасы существенно гиббситового состава. По сравнению с латерит-бокситом они обычно содержат больше бемита и гематита. В основании зоны кирас часто прослеживается горизонт железистых жеод с обломками железистого латерита 5—15 м.

Зона литомаржа обычно резко отделена от зоны кирас, но иногда процессы инфильтрации алюможелезистых растворов образуют на границе раздела своеобразную маломощную (0,5—1 м) зону глинистого латерита, быстро переходящего в гетит-каолиновые глины светло-розового и светло-коричневого цветов. Мощность зоны литомаржа на пьедестальных поверхностях чрезвычайно изменчива и зависит от господствовавших ранее процессов выветривания и эрозии, но в среднем колеблется от первых метров до 20—30 м.

Общая особенность промежуточных уровней — широкое развитие шлейфовых кирас при одновременном сокращении (вплоть до уничтожения) собственно латеритных образований. Промежуточная боваль обычно сформирована обломочной кирасой различной мощности. В среднем это 3 м плотной железистой пустотно-обломочной брекчиевидной породы, обломки в основном остроугольные, состоящие из аналогичной кирасы или латерита, цемент железистый, отчасти с заметными железистыми (гетит-гематитовыми) стяжениями. На отдельных участках пустоты имеют трубчатую форму. Кираса с неровной границей залегает на каменистом пористом латерите (4—5 м), внизу несколько разрыхленном с постепенно сменяемым сравнительно рыхлым латеритом (3 м) с хорошо заметной реликтовой слоистостью. Ниже наблюдаются глины литомаржа (9 м). Вверху они пятнистые с реликтовой слоистостью, слабопористые и слегка уплотненные, ниже — более однородные пластичные. Внизу, вблизи субстрата, в глинах сохраняются участки сравнительно плотных слабо выветренных коренных пород, относительно свежие разности которых встречаются уже на глубинах 15—25 м. Таким строением обладает подавляющее большинство известных бокситовых месторождений Гвинеи (районы Мали, Лабэ, Дабола, Туге и др.), а также Ганы, Сьерра-Леоне, Берега Слоновой Кости, Мали, Гвинеи-Бисау.

Чрезвычайно важно отметить, что кроме относительно древних покровов в Западной Африке существуют еще совсем молодые, сейчас формирующиеся гипергенные покровы, которые в зависимости от стадии развития имеют различное строение и состав. Их отличительная особенность — отсутствие или очень слабое проявление вертикальной зональности и переотложения гипергенного материала, а также практически повсеместное присутствие в разрезах реликтов слабо выветренных исходных пород. Последние обычно образуют «ядра», вокруг которых по более податливым зонам (трещинам отдельности и т. п.) образуется скорлупа бокситового состава. Подобные покровы в Западной Африке наблюдаются сравнительно редко (бассейны рек Конкуре, Коленте) и обычно в относительно неблагоприятной для латеритообразования обстановке.

Таким образом, латеритные покровы в Западной Африке развиты практически повсеместно. Они длительное время формировались на различных элементах рельефа. При этом на водоразделах латеритные покровы в общем случае имеют трехчленное строение (кирасы, латерит, литомарж), а на пьедестальных поверхностях часто двучленное (кирасы, литомарж). Мощность их колеблется в среднем от 10—15 до

20—30 м. В отдельных случаях, главным образом на промежуточных уровнях вблизи склонов, наблюдаются шлейфовые бокситоносные кирасы мощностью в десятки метров, которые вместе с латеритом и литомаржем увеличивают мощность латеритного покрова до 50—70 м.

ИНДОКИТАЙСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Латеритные покровы на Индокитайском полуострове известны давно, но изучение их, а главное, промышленная оценка на бокситы были предприняты лишь в 70-е годы после окончания длительного периода освободительных войн. В настоящее время установлено, что только в центре полуострова на останцах плато базальтов неоген-четвертичного возраста имеются обширные площади латеритных образований каолинит-гетитового состава с желваками и стяжениями бокситов, из которых после весьма дешевого обогащения (отделение грохочением фракции +2 мм) может быть получена бокситовая руда с содержанием 35—45% Al_2O_3 и 3—5% SiO_2 . Бокситоносные останцы вулканических плато развиты спорадически, занимают площадь более 20 тыс. км² и сосредоточены главным образом в южной части Вьетнама и пограничных с ней районах Кампучии и Лаоса [7]. Вулканические плато обычно имеют размеры от первых км² до 6000 км² и возвышаются в рельефе на 20—40 м. Сложены они переслаиванием базальтовых потоков, общая мощность которых составляет около 80 м.

Базальты — темно-серые до черных массивные породы с офитовой или миндалекаменной текстурой, по составу чрезвычайно разнообразны: от оливиновых до кварцсодержащих. Базальты разных потоков кроме вещественного состава различаются также и по структурно-текстурным особенностям. При этом весьма широко распространены массивные разности с шаровой отдельностью.

Гипергенный покров в Индокитае развит практически повсеместно, но, как правило, представлен слабо выветренным глинистым сапролитом либо каолинизированными породами (литомаржем), всегда отчетливо сохраняющими текстуры и структуры базальтов. Продукты переотложения латеритных образований распространены ограничено и представлены либо каменистыми свалами, либо маломощным существенно глинистым делювием по склонам возвышенностей. Бокситоносный латеритный покров развит спорадически и только на вершинах останцев плато базальтов. Общая мощность его обычно составляет порядка 10—15 м, а верхней части, заключающей бокситы, от 1 до 5 м (фиг. 3). В латеритном покрове отчетливо выделяются три зоны, последовательно залегающие на базальтах (сверху вниз).

Зона контракции (зона рыхлой кирасы) представлена плащом железистоглиноземистых образований желвако-обломочного сложения. Желваки и обломки, как правило, погружены в рыхлую каолинит-гетит-гипсировую массу и не сцементированы между собой. На отдельных участках в зоне контракции прослеживаются железистые горизонты с плотностью пород до 3 г/см³ и содержанием Fe_2O_3 до 74%. Железо в этих прослоях входит в состав гематита. Средняя мощность зоны 2—4 м. Именно эта зона и представляет наиболее важный в промышленном отношении горизонт латеритного покрова Индокитайского полуострова. Минеральный состав фракции +2 мм пород зоны следующий: гипс (42,2—65,9%), диаспор (0,6—1,3%), бемит (1,50—2,70%), гематит, каолинит, гетит, анатаз, рутил. Промышленное значение имеет лишь рыхлая кираса, развитая на латеритах в пределах наиболее высоких останцев базальтовых плато. На склонах и под уступами этих останцев рыхлые отложения либо отсутствуют, либо имеют иной минеральный состав (табл. 2).

Зона латерита представлена преимущественно глиноподобной значительно ожелезненной массой красновато-бурого цвета, отчетливо сохра-

няющей скорлуповато-шаровую отдельность и структуры базальтов. Вокруг базальтового ядра можно наблюдать несколько концентров бокситового вещества гиббсит-гетитового состава с незначительной примесью каолинита (фиг. 4, табл. 2). В некоторых местах встречена зона латерита, представленная полностью бокситизированным базальтом (см. табл. 2). Мощность ее не превышает 0,3 м. В общем же случае зона латерита повсеместно характеризуется скорлуповато-шаровой отдельностью и состоит из многочисленных ядер в разной степени гидратиро-



Фиг. 3. Разрез латеритной коры выветривания на базальтах в Южном Вьетнаме. Отчетливо видны «ядра» выветренных базальтов

ванных базальтов, окруженных скорлуповатой рубашкой каолинит-гиббситового и гетит-гематит-гиббситового состава. Мощность зоны 1,5—8 м.

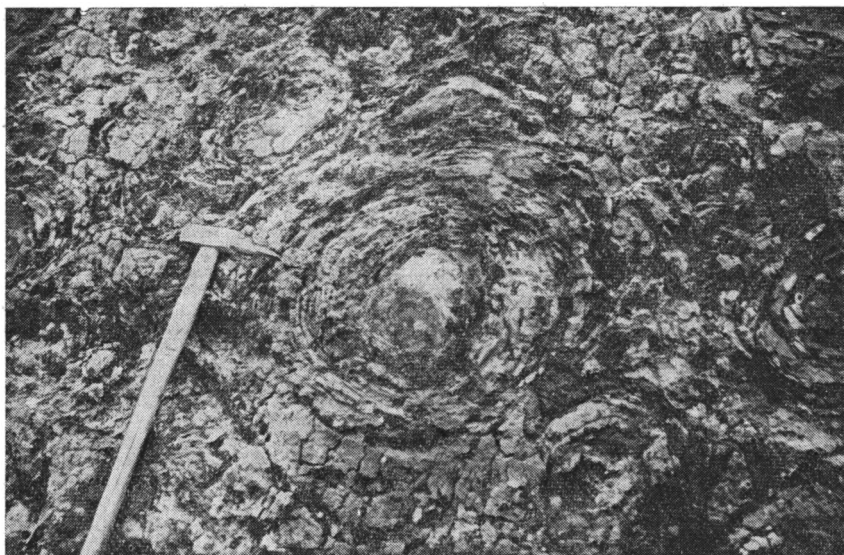
Зона сапролита — интенсивно выветренные базальты, превращенные в глинистую, обычно фиолетово-серую или буро-серую массу с отчетливо сохранившейся реликтовой структурой материнских пород. Чрезвычайно характерно для этой зоны появление скорлуповатой шаровой отдельности, проявляющейся в процессе неравномерного выветривания базальтов вдоль полигональных трещин. В центрах образующихся многоугольников сохраняются шаровидные реликты (ядра) плотных, практически не затронутых выветриванием базальтов. Состав «скорлупы» преобладающе каолинитовый, монтмориллонит-каолинитовый, но в отдельных случаях вдоль трещин уже появляется гиббсит (см. табл. 2). Мощность зоны 2—7 м.

Таким образом, своеобразие латеритного покрова в Индокитае заключается в относительно слабой химической дифференциации слагающих его продуктов, а также практическом отсутствии кирас, являю-

Химический состав латеритных покровов Индокитайского полуострова

Зона латеритного покрова	Порода	Содержание, %					Al_2O_3/SiO_2
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	п. п. п.	
Контракции (рыхлой бо- вальной кира- сы)	Валовые пробы	5—15	2—4	35—40	20—30	18—22	3—5
	Желваки латерит-бок- сита	0,5—3,5	2—4	40—50	20—30	20—25	10—30
Латерита	Глинистые	15—25	2—4	25—30	20—30	15—20	2—3
	Внешние бокситовые скорлупы	0,56 1,40	4,37 7,10	43,82 28,35	25,18 43,06	23,20 17,83	78,2 20,2
Сапролита	Выветренный базальт	18,56	3,95	28,37	31,23	14,98	1,5
	Базальт в ядрах	44,40	2,23	14,34	15,51	5,29	—
	Красновато-коричневый выветренный базальт	19,80	3,68	32,01	25,21	16,35	1,6
	Серовато-фиолетовый выветренный базальт	27,24	3,45	27,35	25,26	13,85	1,0

щихся признаком зрелых стадий развития рельефа во влажном жарком климате. Зона латеритов почти не содержит промышленных залежей бокситов, так как обычно характеризуется присутствием остаточных

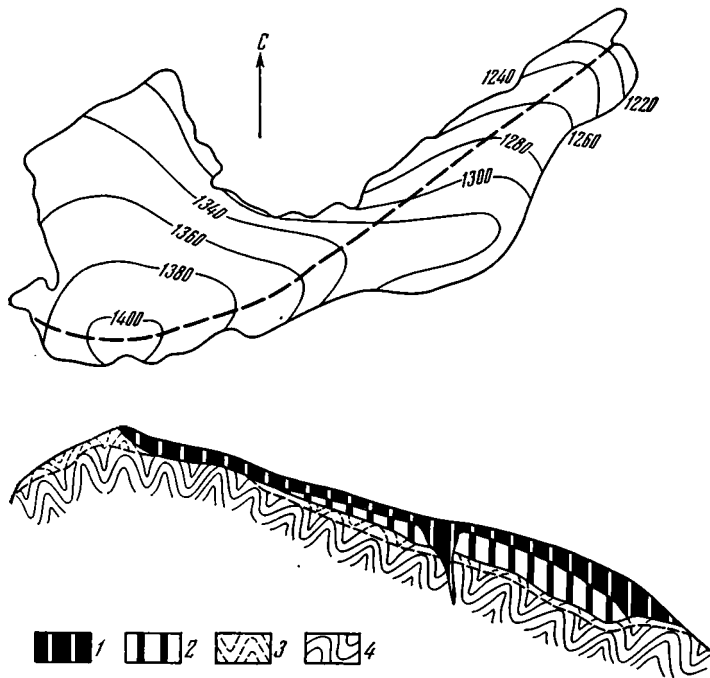


Фиг. 4. Выветренные частично бокситизированные базальты на вершинах плато Южного Вьетнама. Видны «ядра» выветренных базальтов с железисто-каолиновыми бокситовыми оболочками

«ядер» субстрата и каолиновых скорлуп вокруг них. Основные запасы бокситовых руд сосредоточены в верхней зоне контракции, развитой на латеритизированных поверхностях платобазальтов неоген-раннечетвертичного возраста.

ВОСТОЧНОЕ ПОБЕРЕЖЬЕ ПОЛУОСТРОВА ИНДОСТАН

Промышленные месторождения латеритных бокситов на востоке п-ова Индостан открыты в 1970—1972 гг. в Восточных Гатах. Общие запасы их определяются индийскими геологами в 1,5—2 млрд. т при средних содержаниях Al_2O_3 45—50% и SiO_2 4%.



Фиг. 5. План и разрез бокситоносной возвышенности в восточных Гатах (полуостров Индостан)

1 — зона латерит-бокситов; 2 — переходная зона; 3 — зона сапролита; 4 — породы кодуритовой формации

Восточные Гаты в районе месторождений представляют собой среднегорную страну с абсолютными отметками 900—1700 м. Относительные превышения составляют десятки и первые сотни метров. Углы наклона склонов колеблются в больших пределах и в отдельных случаях достигают 30—70°. В районе месторождений отсутствуют столь характерные для бокситоносных площадей Африки, Южной Америки и Австралии бовали. Латеритные покровы развиты исключительно на современных водоразделах, представляющих собою наиболее приподнятые в рельефе гористые участки с относительными превышениями 50—100 м (иногда 200—300 м) и углами наклонов 10—20° (фиг. 5). На поверхностях с меньшими или большими углами наклона бокситоносные латериты, как правило, отсутствуют либо резко сокращены в мощности.

В геологическом строении района принимает участие комплекс сложно дислоцированных и смятых в пloyчатые складки глубоко метаморфизованных архейских пород кодуритовой и чарнокитовой формаций. Кодуритовая формация сложена контрастной серией гранат-силлиманитовых и гранат-кварц-полевошпатовых гнейсов, гранулитов, кварцитов и известковистых гранулитов. Мощность отдельных прослоев колеблется от первых миллиметров до десятков и первых сотен метров. Чарнокитовая формация представлена преимущественно массивными телами чарнокитов среди гиперстен-биотитовых гнейсов, гранулитов и пироксенитов. Латеритный покров, развитый на водоразделах, находится в юной стадии развития. Он на всю мощность отчетливо сохраняет реликтовую структуру и первичные текстуры пород фундамента, практически лишен бовальной и шлейфовой кирас. В профиле латеритного покрова выделяются три зоны (сверху вниз, см. фиг. 5).

Зона латерит-бокситов — исключительно псевдоморфные образования, представленные гетит-гематит-гипсбситовыми бокситами с редкими

Химический состав латеритных покровов Восточной Индии

Зона латеритного покрова	Состав пород	Количество проб	Содержание, %					Al_2O_3/SiO_2
			SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	п.п.п.	
Латерит-бокситов	Железистые латерит-бокситы кровли	280	5,23	1,90	39,52	31,24	21,92	7,6
	Верхняя часть	1120	2,14	1,96	45,67	25,68	24,63	24,4
	Средняя часть	1120	1,67	2,09	46,95	23,91	25,21	28,1
	Нижняя часть	1120	2,23	2,26	49,97	19,03	26,57	22,4
Переходная зона от латерит-бокситов к сапролитам	Верхняя часть *	320	8,84	2,18	41,76	25,09	21,61	4,7
	Средняя часть *	290	12,84	2,04	40,31	23,78	20,53	3,1
	Нижняя часть *	180	14,30	2,05	38,32	25,07	19,76	2,7
Материнские породы	Кодуриты	6	62,91	0,65	20,44	5,90	0,3	0,3

* Средние пробы по разрезу зоны.

прослоями аллитов, высокоглиноземистых железняков и каолинизированных пород субстрата (табл. 3). Мощность зоны крайне изменчива (от 0 до 50 м), но средние значения колеблются в пределах 20—30 м.

Переходная зона — комплекс разнородных пород субстрата, подвергшихся различным стадиям разложения, что обусловлено их первичным минеральным составом, плотностью и характером проникновения растворов. В общем случае переходная зона — это выветренная сложнодислоцированная тонкослоистая толща, представленная частым переслаиванием кондиционных бокситов, ожелезненных каолинов, высокоглиноземистых железняков. Постоянно в небольших количествах встречаются гидратированные гранаты, силлиманит 2—15 м.

Зона сапролита — гидратированные, частично каолинизированные породы субстрата, в значительном количестве сохранившие силлиманит, частично полевошпат 5—8 м.

Таким образом, общая мощность латеритного покрова составляет порядка 60—70 м. При этом по всему разрезу развиты псевдоморфные образования, т. е. породы, отчетливо сохранившие текстуры сложнодислоцированной архейской толщи, а также сланцеватую и гранобластковую структуры пород субстрата.

Формы рудных тел повсеместно контролируются современным рельефом. В разрезе тела представлены асимметричными линзами, всегда облекающими положительные формы рельефа. При этом мощность тел возрастает от вершины к подножию склонов (см. фиг. 4). В связи с этим при средних углах наклона кровли 5—20° угол наклона их неровной подошвы в отдельных случаях достигает 40°. Средняя площадь рудных тел для всего района около 3 км², хотя отдельные залежи имеют размеры до 10—15 км² при средней мощности порядка 10 м. Максимальные подсеечения кондиционных руд составляют 40—55 м. Рудные тела латерит-бокситов через переходную зону контактируют с зоной сапролитов, характеризующейся высокой контрастностью степеней выветривания минералов и пород субстрата.

СЕВЕРНАЯ АВСТРАЛИЯ

Австралия обладает крупными месторождениями бокситов с общими запасами около 10 млрд. т. Основная часть их сосредоточена в трех рудных районах, расположенных на севере материка, Уэйпа, Гов и Митчелл-плато. Несмотря на ряд существенных отличий, все месторождения бокситов Австралии объединяет единство строения и минерального состава развитого здесь латеритного покрова. Районы месторож-

Химический состав латеритных покровов Северной Австралии

Тип бокситов	Содержание, %					Al ₂ O ₃ /SiO ₂
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п.	
Мелкопизолитовый: сцементированный (каменистый)	0,90	3,14	47,66	24,00	25,62	5,30
рыхлый	5,46	2,32	58,78	10,80	22,55	10,8
Крупнопизолитовый: сцементированный (каменистый)	2,70	3,06	57,94	14,20	22,15	21,5
Тубулярный	6,84	2,20	53,20	15,04	23,13	7,8

дений представляют собою слегка всхолмленную равнину, полого наклоненную в сторону океана. Латеритный покров имеет довольно выдержанные мощности и залегает на породах различного состава: на полимиктовых существенно каолинит-кварцевых песчаниках и глинах раннего мела (Уэйпа), на полевошпатовых сланцах протерозоя (Гов), на базальтах (Митчелл-плато). Мощность его обычно колеблется в пределах 10—20 м. Строение, несмотря на кажущееся разнообразие его пород, сравнительно однородно и выдерживается на значительных расстояниях (сверху вниз).

1. Бокситы пизолитовые, оолитовые, бобовые, часто псевдообломочные 2—6 м.
2. Бокситы кавернозные трубчатые (тубулярные) красно-коричневые 1—6 м.
3. Аллиты красно-коричневые землистого сложения 1—3 м.
4. Глины песчанистые светлые, пятнистые, белые, красно-коричневые 4—6 м.
5. Породы субстрата — каолинит-кварцевые образования верхнего мела.

Вопрос о латеритной природе этого покрова, т. е. об образовании бокситов и аллитов на месте за счет латеритизации, например, каолинит-кварцевых песчаников (для Уэйпы), до сих пор еще остается дискуссионным.

Наиболее интенсивна и важна в практическом отношении верхняя часть латеритного покрова, которая повсеместно представлена однородными по сложению и составу слабоцементированными пизолитовыми бокситами (табл. 4). Размер пизолитов (оолитов) колеблется в пределах от десятых долей до 10—20 мм, но обычно составляет 7—10 мм. Количество их в породах изменяется от 60 до 90—95%. Среди пизолитовых бокситов встречаются как плотные сцементированные, так и весьма рыхлые разности. Все бокситы преимущественно гиббситовые с примесью до 5—7% бемита и диаспора, а большая часть SiO₂ связана с остаточными зернами кварца. Встречающиеся среди руд два типа пизолитов — темные магнитные и красно-бурые немагнитные — резко отличны по составу от цемента: в последнем преобладают гиббсит, гематит и гетит. Темно-бурые, почти черные пизолиты содержат сильномагнитное вещество из криптористаллических маггемита, магнетита, корунда, гематита. Красно-бурые, иногда очень светлые пизолиты иного типа сложены гетитом, гематитом, бемитом и гиббситом. Развившиеся на месторождениях Австралии одновременно с пизолитовыми тубулярные (трубчатые) бокситы представляют собою сильно переработанные пизолитовые бокситы. Они более плотны и железисты, пронизаны многочисленными извилистыми ходами и трубками.

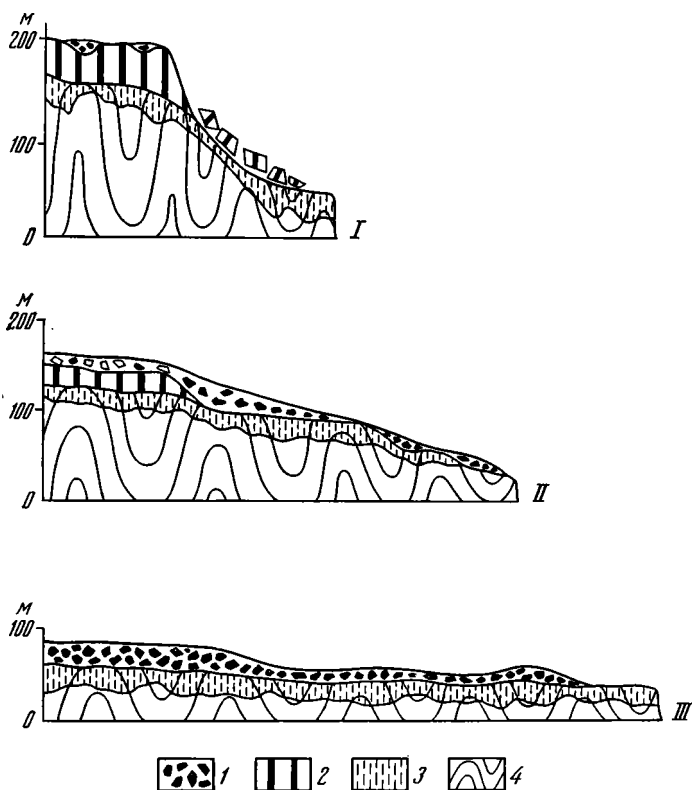
Зона латеритов на крупнейших в Австралии месторождениях на севере материка практически отсутствует, но она широко распространена в более южных районах, где латеритный покров развивается на относи-

тельно молодых (эоцен-олигоценых) базальтах, слагающих интенсивно расчлененные вулканические плато.

Анализ геологии бокситовых месторождений, характерных морфологических особенностей их строения, парагенеза слагающих минералов, а также сравнение бокситовых залежей с породами бовальных кирас и других членов латеритных покровов Африки, Азии и Америки позволяет нам уверенно предполагать, что горизонты пизолитовых и тубулярных бокситов представляют собою верхнюю зону своеобразных гипергенных (латеритных) покровов, длительно развивавшихся в условиях различных климатов и геоморфологических обстановок [6].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Латеритные покровы представляют собой своеобразную геологическую формацию, образующуюся в гумидном тропическом поясе Земли и сложенную комплексом субэдральных полипородных, полифациальных образований. Часть пород, слагающих латеритные покровы, является гипергенными метасоматическими образованиями, возникающими при субсинхронном развитии процессов выщелачивания щелочей, щелочных земель и кремния, перераспределения и привноса алюминия и железа.



Фиг. 6. Схема эволюции латеритных покровов
1 — кирасы; 2 — латерит; 3 — литомарж и сапролит; 4 — породы субстрата

2. Состав и строение латеритных покровов зависит от фациальных обстановок выветривания, продолжительности и интенсивности этого процесса, а также от строения, вещественного состава и физического состояния пород субстрата.

Сравнительная характеристика параметров латеритных покровов различных регионов мира

Параметры сравнения	Индокитайский полуостров	Восточная Индия	Западная Африка	Северная Австралия
Строение разреза	Зона контракции — латерит — сапролит	Латерит — сапролит	Кираса — латерит — литомарж	Кираса — литомарж
Площади развития	Только поверхности останцев базальтовых плато	Только водоразделы	Водораздельные и пьедестальные поверхности, промежуточные уровни выравнивания, склоны	Пьедестальные поверхности
Средняя мощность, м	10—15	20—40	50—70	5—15
Максимально рудоносные	Зона контракции (рыхлая кираса)	Латерит	А. Водораздельные поверхности — латерит Б. Пьедестальные поверхности — кирасы	Кирасы
Состав рудоносных зон	Гетит-гиббситовый с каолинитом	Гетит-гематит-гиббситовый	Гематит-гиббситовый с гетитом и бемитом	Гематит-гиббситовый с гетитом, бемитом, маггемитом
Прогнозные запасы бокситов	Первые миллиарды тонн	Миллиарды тонн	Десятки миллиардов тонн	Десятки миллиардов тонн
Продолжительность латеритообразования	Небольшая продолжительность, высокие скорости процесса	Значительная продолжительность и скорость	Значительная продолжительность при уменьшающейся скорости	Весьма значительная продолжительность, затухание процесса латеритизации
Стадии развития	Юная	Юная, переход к зрелой	Зрелая	Старческая

3. В истории развития как конкретного латеритного покрова, так и совокупности латеритных покровов крупных регионов мира выделяются три основные стадии: юная, зрелая, старческая (стадия деградации, фиг. 6).

Юная стадия развития латеритных покровов характеризуется слабой степенью дифференциации их разреза, отсутствием кирасы и нечетким разделением профиля выветривания. Из описанных латеритных покровов к юным следует, видимо, относить покровы Индокитайского полуострова, республики Коста-Рика, где выветривание развивается в основном не во всем объеме выветривающихся пород, а по наиболее ослабленным зонам, связанным с текстурными особенностями субстрата. Латеритные покровы восточной части полуострова Индостан также следует отнести к юной стадии, так как здесь слабо развит литомарж, почти полностью отсутствуют кирасы и широко распространены породы, переходные от зоны сапролита к латериту.

Зрелая стадия развития латеритных покровов характеризуется оптимальным развитием всех составных частей этой формации: сапролита, литомаржа, латерита и кирасы. В целом именно к этой стадии следует относить латеритные покровы Западной Африки.

Старческая стадия (стадия деградации) латеритных покровов может быть связана с двумя принципиально различными условиями их развития: а) существованием в обстановках, когда дальнейшее латеритообразование возможно по климатическим условиям, но не может быть реализовано в связи со стабилизацией тектонического режима региона;

б) наступлением климатических условий, препятствующих латеритообразованию. В первом случае в связи с невозможностью продвижения зоны латеритизации вниз по разрезу и неравновесностью бокситов к атмосферным осадкам должно происходить сначала постепенное замещение латерита кирасой, а в последующем полная деградация бокситов (латеритов и кирас) с образованием панциря высокоглиноземистых железняков.

Во втором случае возможны два варианта: 1) химическая деградация пород латеритного покрова с развитием явлений ресилификации и обеления (в умеренном гумидном климате при заболачивании территории); 2) структурная деградация пород латеритного покрова за счет образования бобово-оолитовых структур при перераспределении вещества в субаридном климате. К последнему варианту, видимо, можно отнести латеритные покровы Австралии, деградация которых развивалась при медленном опускании территории и аридизации климата.

Сравнительная схема основных параметров латеритных покровов рассмотренных регионов мира приведена в табл. 5. Анализ данных табл. 5 показывает, что несмотря на имеющиеся различия все известные на Земле латеритные покровы характеризуются принципиальной общностью строения разреза. Их можно расположить в единый эволюционный ряд, характеризующийся последовательными стадиями развития (юная, зрелая, старческая). Полный цикл развития латеритного покрова при благоприятных условиях может охватывать несколько десятков миллионов лет. Продолжительность отдельных стадий — миллионы лет. Наибольшее промышленное значение имеют латеритные покровы, находящиеся в зрелой стадии развития.

Литература

1. Бронева В. А., Иванов В. А., Ким Ю. И. и др. Некоторые вопросы формирования и развития латеритных покровов на Либерийском Щите (Западная Африка) — Сов. геология, 1970, № 9, с. 3—18.
2. Михайлов Б. М. Локальные и региональные закономерности размещения месторождений бокситов. Л.: Недра, 1978, с. 67.
3. Разумова В. Н. О возможном происхождении бокситов латеритных покровов Гвинеи. — Литол. и полезн. ископ., 1980, № 1, с. 61—84.
4. Сафонова О. Ф., Фурмакова Л. Н., Бронева В. А. и др. Проблемы генезиса бокситов — В кн.: Изучение систем с участием алюминия в стандартных условиях. М.: Наука, 1975, с. 280—288.
5. Селиверстов Ю. П. Эволюция рельефа и покровных образований влажных тропиков Сахарской платформы. Л.: Недра, 1978, с. 239.
6. Теняков В. А., Пастухова М. В. Происхождение пизолитовых и тубулярных бокситов сверхгигантских месторождений типа Вейпа. — Докл. сов. геологов к XXV МГК. М.: Наука, 1976, с. 134—146.
7. Jacusep V. Bauxit laterit o Viet-Nam. — Cia chât, Ha Noi, № 144, 7—8, 1979, p. 1—6.

ВСЕГЕИ, ЛГУ,
Ленинград;
ИГЕМ АН СССР, ВИЭМС, ВИМС, ВАМИ,
Москва;
ПГО «Уралгеология»,
Свердловск

Поступила в редакцию
8.VII.1980

УДК 551.312.3(575.3)

К ИЗУЧЕНИЮ ПРИРОДЫ РИТМИЧЕСКИ ПОСТРОЕННЫХ ПЛИОЦЕН-ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ТОЛЩ МОЛАССОВОЙ ФОРМАЦИИ ТАДЖИКСКОЙ ДЕПРЕССИИ

ЧЕРНЯХОВСКИЙ А. Г., МАКАРОВА О. В., ГРАДУСОВ Б. П., КРЫЛОВ А. Г.

Пересмотрены традиционные представления о почвенном происхождении ритмичности так называемой «лессово-почвенной» формации плиоцен-среднеплейстоценового возраста Таджикской депрессии. На основании детального минералого-петрографического изучения доказывается отсутствие в описываемых образованиях признаков древних почвообразовательных процессов и приводятся соображения о катагенетической природе этой ритмичности вследствие воздействия на первично-красноцветные отложения жестких напорных вод.

Описываемые образования входят в состав ритмически построенной толщи алевроитов верхней части молассовой плиоцен-нижне-среднеплейстоценовой формации Таджикской депрессии. Ритмичность этих отложений прослеживается по закономерному чередованию палевых рыхлых или уплотненных карбонатных алевроитов с красно-бурыми или коричнево-бурыми глинистыми алевроитами, к подошве которых часто, но не всегда приурочены пластообразные тела каменистых известковистых алевроитов. Упомянутые красно-бурые глинистые алевроиты и связанные с ними карбонатные слои проинтерпретированы рядом авторов как погребенные почвы, а вмещающая их толща рассматривается как покров настоящих водораздельных лессов [6—8, 11, 16]. Авторы перечисленных работ предполагали, что горизонты «лесса» соответствуют холодным и сухим климатолитам и связаны с эпохами оледенений или их крупными стадиями. Однако существует мнение, что «лессы» формировались в сухих, но теплых условиях [12]. «Почвы» соответственно были сопоставлены с теплыми и относительно более влажными климатолитами. Благодаря такой интерпретации рассматриваемые толщи алевроитов привлекли к себе внимание различных специалистов, так как открывалась перспектива для палеогеографических реконструкций, составления местной климато-стратиграфической схемы и широких межрегиональных корреляций.

В этой связи необходимо учитывать два обстоятельства: отсутствие надежных морфологических признаков почвенного профиля в слоях красно-бурых алевроитов Таджикской депрессии и отсутствие в современном почвенном покрове мира того идеального образа погребенных таджикских почв, который сложился в представлении ряда исследователей. Несмотря на это, в литературе существует описание как образа профиля погребенных почв, так и обстановки формирования его. По имеющимся данным [11, 12], в профиле так называемой полноразвитой погребенной «почвы зонального типа» Таджикской депрессии различаются следующие горизонты, которым придают генетический смысл: верхний, несколько осветленный, переходный к лессу A_c (0,4—0,6 м),

одинаково окрашенные в красно-бурые или коричневато-бурые тона — гумусовый А (0,8—1,1 м) и иллювиальный В₁ (0,3—0,7 м) и, наконец, белесый — иллювиально-карбонатный В_к (0,7—1,1 м). От вмещающих лессов «полноразвитые почвы» резко отличаются не только окрасками, но и более глинистым составом и главным образом весьма контрастным распределением карбонатов: от 0—0,5% СаСО₃ в горизонтах А и В₁ до 25—70% в горизонте В_к. Однако у разных авторов образ профиля плейстоценовых «почв» различен. Так, некоторые исследователи [14] указывают, что в погребенных «почвах» гумусовый горизонт (А) не выделяется. Одни авторы характеризуют «почвы» как лугово-степные или существенно луговые и находят отдаленные аналоги их в наиболее влажных вариантах красноцветных почв Средиземноморья [11, 16]. Другие, справедливо отмечая, что их современных аналогов нет, тем не менее утверждают, что по морфологическим и физико-химическим свойствам почвы близки коричневым, в том числе их типичным вариантам, или бурым лесным почвам [12, 14].

Для выяснения действительной природы описываемых образований рассмотрим последовательно все гипотетические почвенные горизонты, выделяемые в толще исследуемых алевритов. В основу нашей работы положены полевые наблюдения в течение 7-дневной экскурсии по Таджикской депрессии, организованной к Международному симпозиуму по проблеме «Граница неогена и четвертичной системы» осенью 1977 г.; детальное изучение с помощью комплекса методов собранного во время экскурсий каменного материала с учетом многолетнего опыта исследования современных и древних почвенно-элювиальных образований в различных климатических зонах, накопленного авторами; наконец, критический анализ литературных материалов. Известно, что гумус в почвах недолговечен и довольно быстро разрушается при погребении их [1, 15]. В погребенных почвах обычно сохраняются лишь наиболее устойчивые продукты изменения гумусовых кислот — гуминовый уголь, который придает гумусовому горизонту погребенных почв даже при очень незначительном содержании достаточно темные окраски. Былое воздействие гумусовых веществ на минеральный скелет почвы должно было отразиться, кроме того, через редукцию или процессы комплексообразования и на содержание железистого пигмента, а следовательно, горизонт А погребенной почвы, особенно если она характеризуется как лугово-степная или луговая, должен резко выделяться цветом.

Следует также напомнить, что в горизонте А сосредоточено огромное количество различной почвенной фауны (грызунов, червей, кивсяков, личинок, беспозвоночных, муравьев и термитов), которая особенно обильна в почвах лесостепи, степей и саванн. Общая зоомасса в современных луговых черноземных степях составляет, например, 1443 кг/га, а в пустынях Средней Азии — 220 кг/га [4]. Выделения животных в сотни раз превышают массу их. В результате роющей деятельности этих животных почвенная масса, главным образом в пределах гумусового горизонта, многократно перемешивается и приобретает характерные, только ей свойственные структуры, отличные от структур нижележащих горизонтов почвы и материнских субстратов. Все перечисленные признаки полностью отсутствуют в описываемых «погребенных почвах», а, следовательно, выделение горизонта А в них, в соответствии с мнением С. П. Ломова, не подтверждается фактическим материалом.

Теперь остановимся на слоях, отождествляемых с иллювиальными горизонтами почв. Появление мощного (более 1,5—2 м) глинистого и довольно интенсивно окрашенного гидроокислами железа в красно-бурые и коричневато-бурые тона горизонта В₁ в лугово-степных или даже сухолесных субтропических почвах настораживает. Попробуем поэтому рассмотреть генетическую сущность этого горизонта на примерах VIII «почвы» стратотипичного разреза Лахути, которая относится к так на-

зывается вахшскому литостратиграфическому комплексу нижнего плейстоцена (профиль 957) и VI «почвы» другого стратитипичного разреза Хонако, относящейся к илякскому литостратиграфическому комплексу среднего плейстоцена (профиль 959). Выбор именно этой пары «почв» обусловлен тем, что в них по-разному выражены карбонатные иллювиальные горизонты. В остальном он случаен: «почвы» по сравнению с другими слоями, обнаженными на крутых стенках, были легко доступны и имели во время экскурсий соответствующие маркировки.

VIII «почва» разреза Лахути покрывается палевой плотной лессовидной породой с горизонтом крупных карбонатных конкреций. Она имеет следующее строение (сверху вниз).

1. Красновато-бурый глинистый алеврит. В верхней части поры инкрустированы кальцитом. На глубине 0,5—0,75 м от кровли и ниже наблюдается плотный глинистый алеврит со слабо заметной комковатой структурой. Поры, инкрустированные кальцитом, отсутствуют или встречаются спорадически. Кровля и подошва слоя слабо волнистые, резкие. Мощность 2 м.

2. Плотная карбонатная плита с отчетливо выраженной субгоризонтальной сетчатой ориентацией карбонатных слоев повышенной плотности. Мощность 0,20—0,25 м.

3. Лессовидная порода, палевая, пористая.

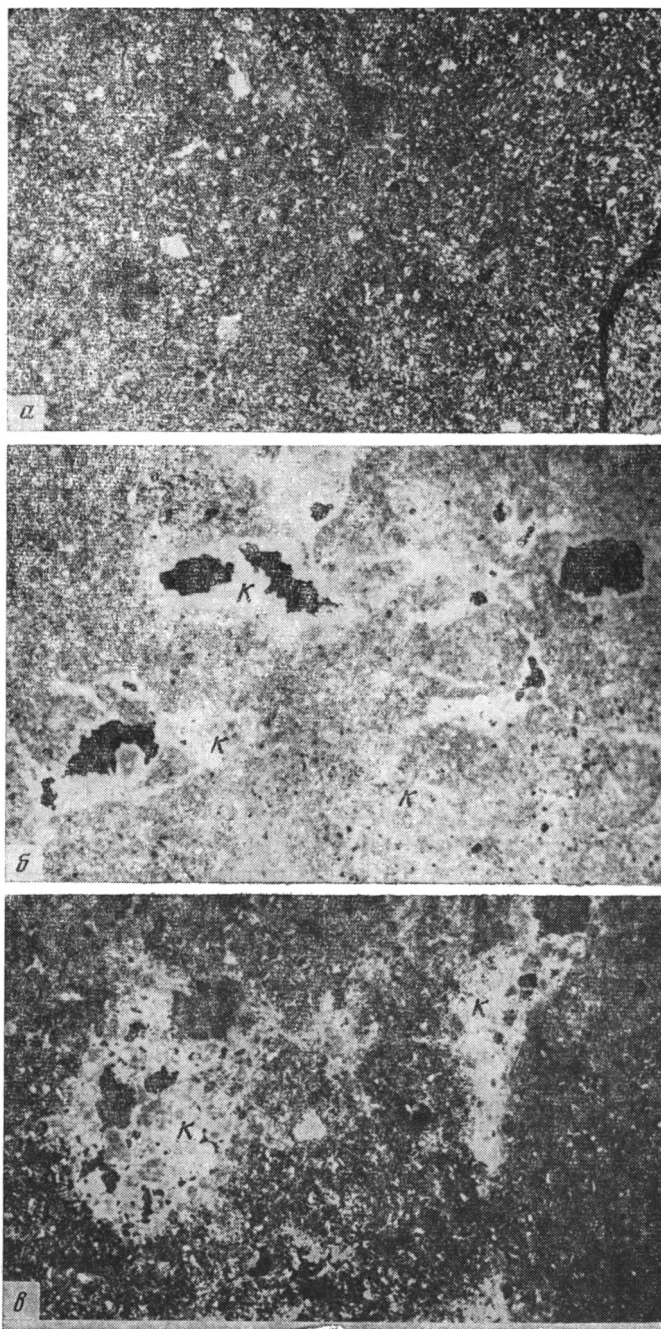
VI «почва» в разрезе Хонако покрывается палевой, сравнительно рыхлой пористой, карбонатной лессовидной породой. В строении «почвы» сверху вниз различается.

1. Красновато-бурый глинистый алеврит с заметной комковатой структурой. Поры и стенки комковатой отдельности в верхней части слоя инкрустированы кальцитом. На глубине 0,5—0,75 м, так же как и в разрезе VIII «почвы» Лахути, количество инкрустированных пор резко сокращается. Близ подошвы слоя на плоскостях комковатой отдельности иногда видны пленки глинистых натек. Кровля и подошва слоя резкие. Мощность 3,6 м.

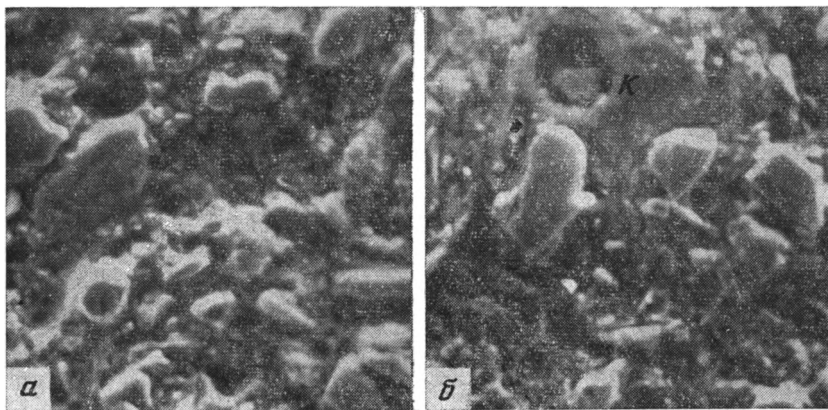
2. Палевая с буроватым оттенком, пористая лессовидная порода с обильной инкрустацией стенок пор кальцитом.

Происхождение окраски и повышенной глинистости красновато-бурых алевритов, отождествляемых с переходными горизонтами ископаемых почв, можно попытаться объяснить с помощью представлений об иллювиальном или почвенно-метаморфическом их генезисе. Следует отметить, что признак элювиально-иллювиальной дифференциации профиля по илу не характерен для луговых, лугово-степных и коричневых почв, но такая дифференциация может быть в оподзоленных вариантах бурых лесных почв. В погребенных почвах, где осветленные, обедненные полуторными окислами и илом элювиальные горизонты по тем или иным причинам отсутствуют, признаками элювиально-иллювиальной дифференциации профиля по перечисленным компонентам служат характерные, хорошо сохраняющиеся в ископаемых иллювиальных горизонтах почв новообразованные структуры в виде колломорфных глинистых натек, инкрустаций оптически ориентированной глиной стенок пор и сходных по оптическим свойствам глинистых каемок по периферии песчано-алевритовых зерен [5]. По материалам настоящего исследования и литературным данным [11, 12], подобные структуры для описываемых образований не типичны. Слои красно-бурых алевритов отличаются неупорядоченной тонкощупчатой структурой основной глинистой массы, как правило, без признаков профильного перераспределения глинистых суспензий (фиг. 1, а). Другими словами, они не могут быть интерпретированы как иллювиальные почвенные горизонты.

Попытаемся теперь применить представление о почвенно-метаморфическом генезисе глинистых алевритов. Поскольку в цитируемой литературе отсутствуют соответствующие материалы, рассмотрим полученные



Фиг. 1. Микроструктуры пород «лессово-почвенных образований» Таджикской депрессии
а — типичная микроструктура коричневатого-бурого глинистого алеврита (обр. 957-5, увел. 40, николи+); *б* — метасоматическое замещение обломочного матрикса суглинков кальцитом в карбонатной плите (обр. 957-8, увел. 40, николи+); *в* — типичные микроструктуры палевых лессовидных пород (обр. 959-7, увел. 40, николи+); *К* — участки карбонатного метасоматоза

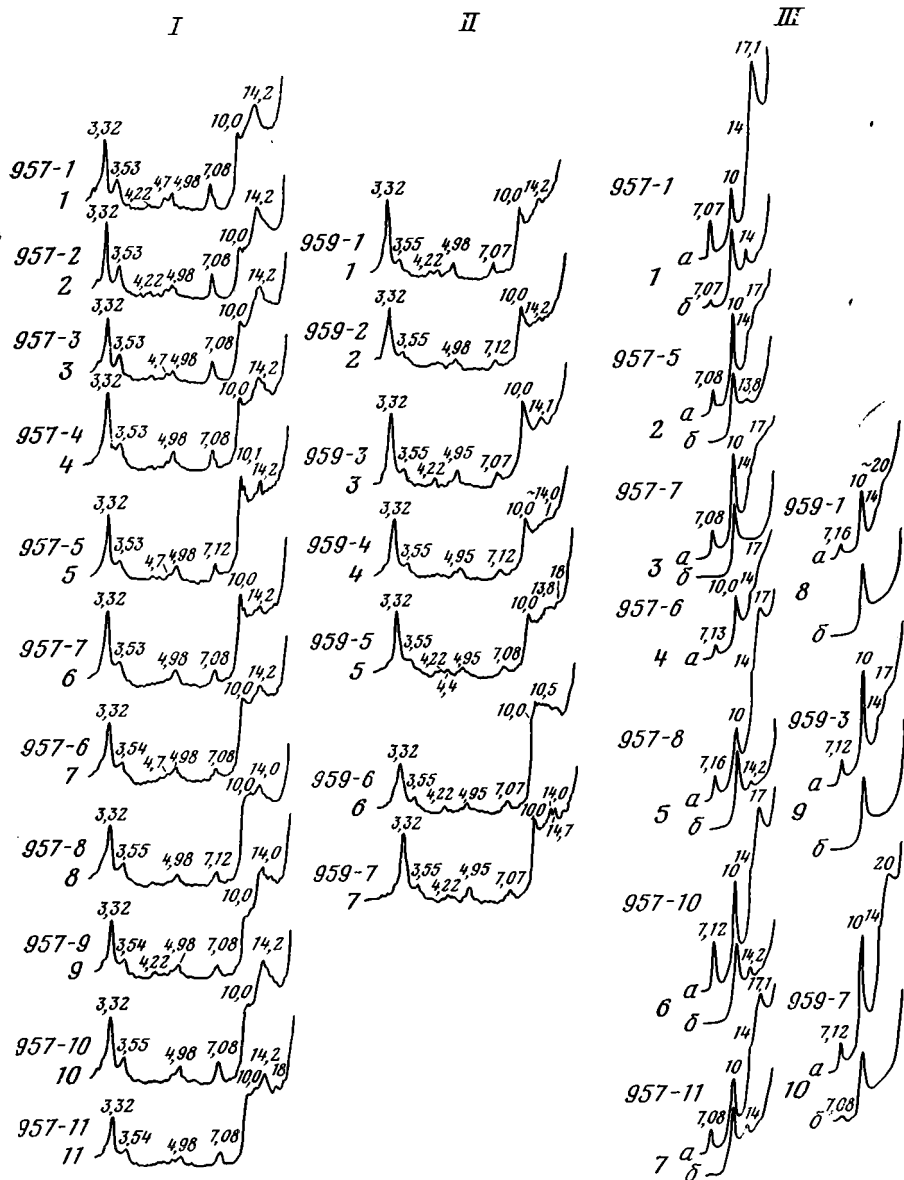


Фиг. 2. Типичные микроструктуры коричневато-бурых глинистых алевролитов
 а — обр. 967-4 из разреза Лахути; б — обр. 959-3 из разреза Хонако.
 Съемка методом РЭМ во вторичных электронах, увел. 400

данные по их минеральному и химическому составу в сравнении с вмещающими «лессами».

Песчано-алевроитовые составляющие палевых лессовидных пород — материнских субстратов VI «почвы» разреза Хонако и VIII «почвы» разреза Лахути практически аналогичны. По данным петрографического и иммерсионного анализов, в них содержатся угловатые зерна кварца, полевых шпатов, чешуйки биотита и мусковита, глинистые катуны, в частности обломки хлоритизированных и монтмориллонитизированных пород и минералов, роговые обманки, кальцит, обломки точно не определенных рудных минералов и акцессорные зерна. Кварц и полевые шпаты резко преобладают во фракциях $>0,01$ мм, а слюды концентрируются преимущественно в предылистой фракции $0,01—0,001$ мм. Исследуемые разрезы различаются главным образом содержанием слюдистого компонента, которым более богаты лессовидные суглинки Хонако. Породы связаны глинистым и карбонатным цементом. Карбонатная составляющая цемента представлена тонкозернистым и пелитоморфным кальцитом, который определен рентгеновским анализом по отражению с $d/n = 3,03$ Å и его игольчатой модификацией — люблинитом. В большинстве случаев удается наблюдать признаки эпигенетического характера карбонатной цементации: это неправильные по форме сгустки, секущие прожилки и инкрустации пор различного происхождения (см. фиг. 1, в). Эпигенетический характер цементации подчеркивается отчетливо выраженным явлением метасоматоза, в результате которого минеральные зерна, особенно кварца и полевых шпатов, а также целые участки породы полностью замещаются кальцитом. Глинистая составляющая цемента дисперсна, и исследование ее обычными оптическими методами затруднено.

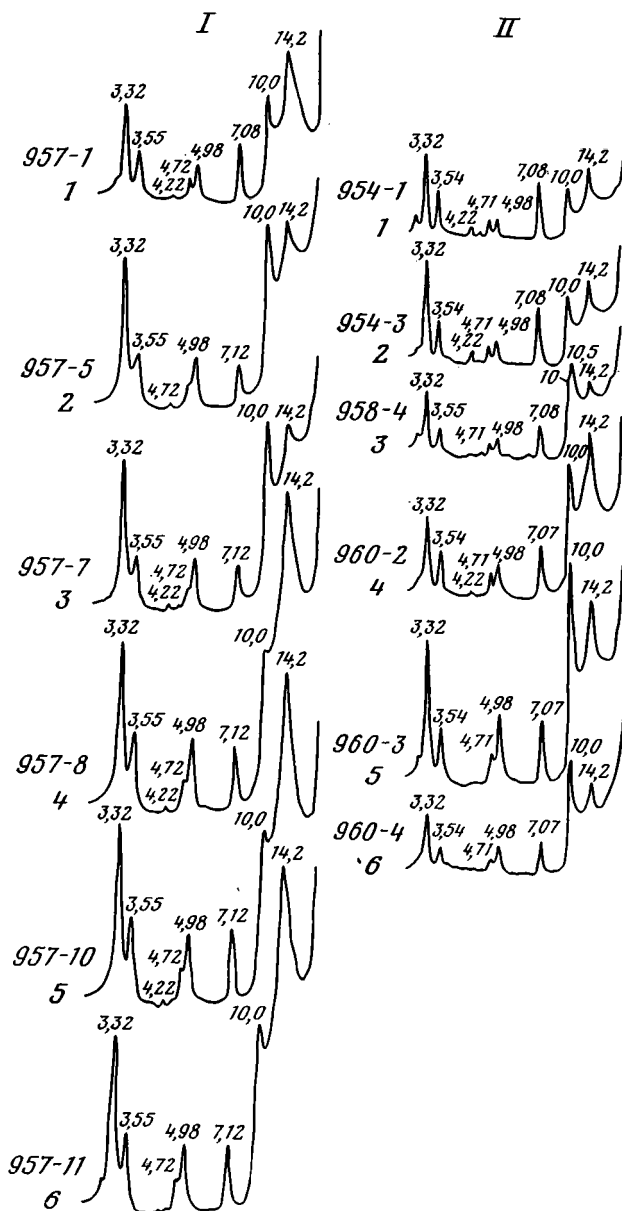
В целях более детальной характеристики глинистой составляющей алевролитов кроме рентгенодифрактометрических и ИК-спектроскопических исследований проведены растровые электронные наблюдения и микрозондовый элементный анализ на приборе «Камебакс». Установлено, что глинистая составляющая алевролитов в «лессах» и «почвах» образована скоплением мельчайших катунов, размер которых колеблется в пределах от нескольких сотых до тысячных долей миллиметра (фиг. 2), т. е. отчетливо выражено обломочное происхождение. Фазовый состав глинистых катунов палевых лессовидных суглинков, подстилающих и покрывающих «почвы» в обоих исследуемых разрезах, по данным рентгенодифрактометрического анализа фракций $<0,001$ мм (фиг. 3,



Фиг. 3. Дифрактограммы фракций $<0,001$ мм пород «лессово-почвенных образований» Таджикской депрессии

I — разрез Лахути: 1 и 2 — палевые лессовидные породы и содержащиеся в них конкреции, 3—7 — коричневатно-бурые алевроиты VIII «почвы», 8—10 — карбонатная плита, 11 — подстилающие ее палевые лессовидные суглинки; II — разрез Хонако: 1 — палевые лессовидные породы, 2—6 — подстилающие их коричневатно-бурые алевроиты VI «почвы», 7 — палевые лессовидные породы, подстилающие «почву»; III — фракции $<0,001$ мм тех же пород, обработанные по методике Мэра и Джексона, насыщенные этиленгликолем (a) и прокаленные при 550°C (б)

обр. 957-1, 957-2, 957-11, 959-1, 959-7) и ИК-спектроскопии, в общих чертах сходен. Во фракциях присутствуют следующие основные компоненты: гидрослюда, которая идентифицируется по рефлексам с d/n 10; 4,98; 3,32 Å; хлорит, установленный по отражениям 14,0—14,2; 7,07—7,08; 4,7 и 3,53—3,55 Å, не изменяющимся при насыщении этиленгликолем;



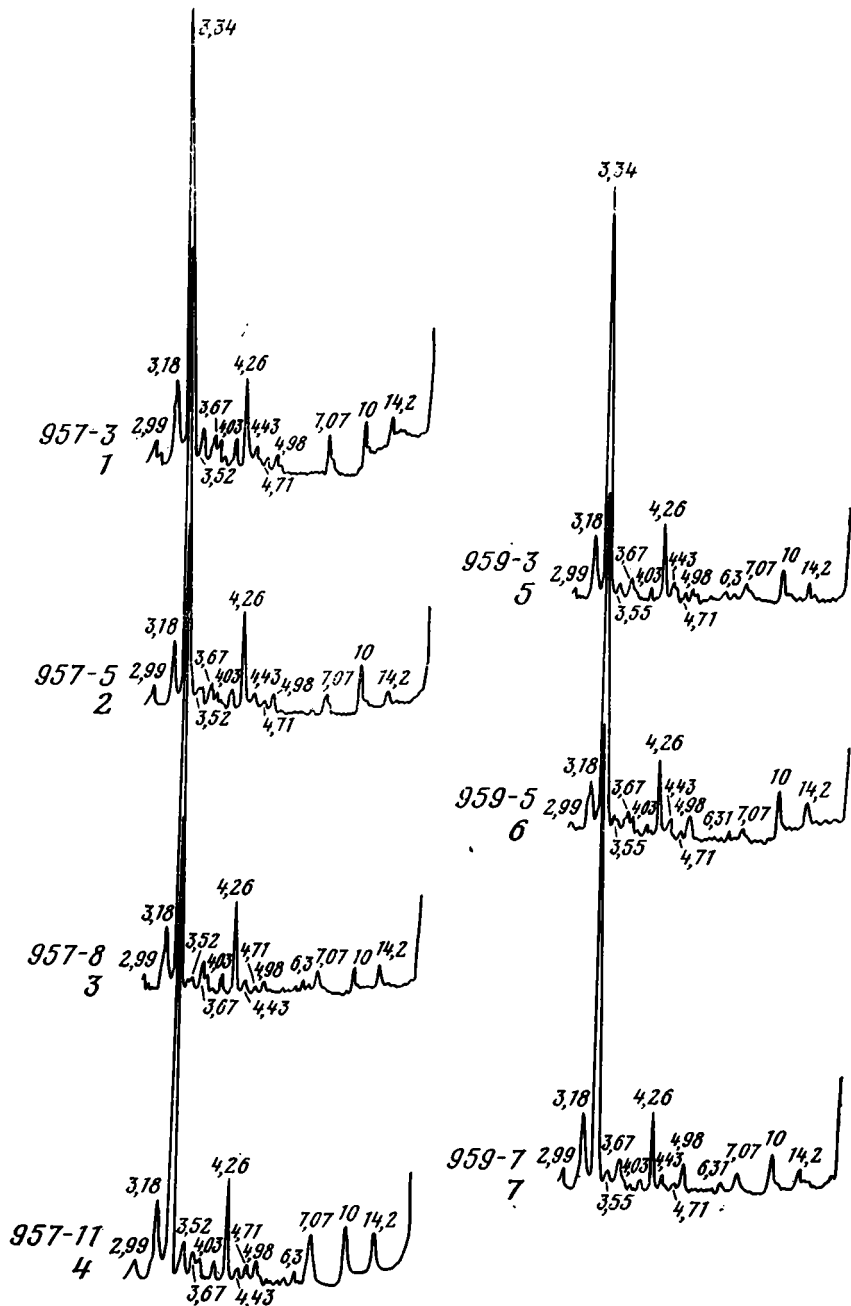
Фиг. 4. Дифрактограммы фракций $<0,001$ мм некоторых пород Таджикской депрессии I — лишенная рентгеноаморфных соединений, после обработки по методу Мэра и Джексона, и насыщенная магнием глинистая составляющая коричневатых алевритов VIII «почвы» разреза Лахути (кривые 2 и 3), карбонатной плиты (кривые 4 и 5) и вмещающих их палевых лессовидных суглинков (кривые 1 и 6); II — воздушно-сухие, ориентированные препараты глинистой составляющей красноцветных неогеновых отложений разрезов Ак-Джар (кривые 1 и 2), Лахути (кривая 3) и Курукская (кривые 5 и 6)

неупорядоченное смешанослойное образование слюда-сметитового типа, иногда вместе с индивидуальным смектитом, устанавливаемые по широким рефлексам в пределах значений d больше 10 Å, но меньше 15 Å, увеличивающимся при насыщении этиленгликолем до 17—20 Å и сокращающимся после прокаливании до 10 Å. Отмеченное петрографиче-

ски большее содержание гидрослюд в профиле Хонако прослеживается и во фракции $>0,001$ мм.

Дифракционные картины высаженных на покровные стекла в исходном состоянии фракций $>0,001$ мм характеризуются слабыми базальными отражениями. При этом наблюдаются и небольшие общие рефлексии при $4,4 \text{ \AA}$. Указанные особенности дифракционных картин свидетельствуют о присутствии рентгеноаморфных соединений и относительно слабой степени ориентации частиц на базальную плоскость. Последнее подтверждает то, что и во фракции $>0,001$ мм частички минералов склеены в агрегаты. Дифракционные картины фракций значительно улучшаются после обработки по методу Мэра и Джексона (фиг. 4, обр. 957-1, 957-11), так как при этом удаляются рентгеноаморфные соединения и улучшается ориентация частиц при их седиментации.

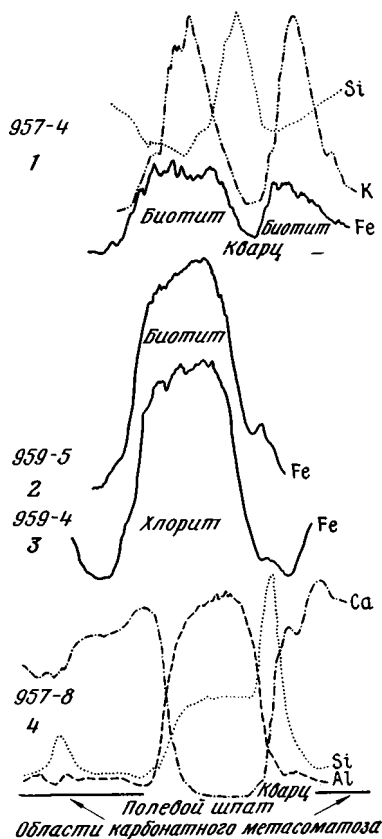
Поскольку нас интересует происхождение окраски, связанной с железистой пигментацией, и повышенной глинистости красновато-бурых алевроитов, как возможных «метаморфических» горизонтов древней почвы, то необходимо исследовать прежде всего внутрипочвенное выветривание железосодержащих минералов песчано-алевритовой составляющей породы и тех минералов, которые могут быть потенциальным источником глинистого компонента. В данном случае это биотит, катуны хлоритизированных и монтмориллонитизированных пород и минералов, роговые обманки и полевые шпаты. Опыт исследования процессов и продуктов выветривания и почвообразования в степях, аридных редколесьях, саваннах и сухолесных ландшафтах умеренного, субтропического и тропического пояса [2, 3, 18, 19] показывает, что признаки внутрипочвенного выветривания лучше всего проявляются при наличии в породе биотита и хлорита. В элювии при этом образуется гамма вторичных продуктов трансформации от гидробиотита, хлорит-сметита и хлорит-вермикулита до вермикулита и сметита. Трансформация сопряжена с понижением суммарного отрицательного заряда на поверхности трехэтажного слоя, что обусловлено отчасти удалением из структуры железа. Оно образует отчетливые ореолы пигментации вокруг каждой выветривающейся частицы и служит одной из основных причин изменения окраски элювия. Роговые обманки и полевые шпаты в этом отношении менее информативны. Признаки внутрипочвенного выветривания, однако, проявляются в них по коррозионным формам кристаллов. Разрушение роговых обманок сопровождается ореолами железистой пигментации, а выветривание полевых шпатов, особенно плагиоклазов, приводит к накоплению в элювии рентгеноаморфного компонента и синтезу метagalлуазита или сметита. Между тем петрографическим и иммерсионным методами в составе песчаной и алевроитовой фракций красновато-бурых глинистых алевроитов обоих разрезов обнаружены те же минералы, что и во вмещающих палевых лессовидных суглинках. Идентичность минерального состава предылистой фракции $0,01—0,001$ мм «лессов» и «почв» подтверждается рентгеновским анализом (фиг. 5). В этой фракции, которая в силу своей дисперсности в первую очередь подвергается гипергенным преобразованиям, тем не менее сохраняются в исходных количественных соотношениях все описанные в «лессах» минералы: кварц ($d/n=4,26; 3,34 \text{ \AA}$), кислые плагиоклазы ($d/n=6,3; 4,43; 4,03; 3,67; 3,18 \text{ \AA}$), хлорит ($d/n=14,2; 7,07; 4,71; 3,52—3,55 \text{ \AA}$) и слюды ($d/n=10; 4,98; 3,34 \text{ \AA}$). Аналогично и распределение минералов по фракциям: слюды здесь также сконцентрированы главным образом в предылистой фракции и их больше в красновато-бурых алевроитах разреза Хонако. Приведенные наблюдения и материалы позволили предположить, что внутрипочвенное выветривание при формировании красновато-бурых алевроитов не играет существенной роли, и они, следовательно, не являются «метаморфическими» горизонтами древней почвы.



Фиг. 5. Дифрактограммы фракций 0,01—0,001 мм пород VIII «почвы» разреза Лахути (кривые 1—4) и VI «почвы» разреза Хонако (кривые 5—7)
1, 2, 5, 6 — коричневатно-бурые алевроиты; 3 — карбонатная плита; 4, 7 — па-
левые лессовидные суглинки

Для того чтобы полностью убедиться в этом, было предпринято исследование малоустойчивых к выветриванию породообразующих минералов: биотита, хлоритов, роговых обманок и полевых шпатов с помощью растровой микроскопии. Одновременно рентгеноспектроскопическим методом на микроанализаторе изучалось распределение в них важнейших элементов: кремния, алюминия, железа, магния, кальция

и др. Материалы исследования, небольшая часть которых приведена на фиг. 2 и 6, подтверждают предположение, основанное на данных, полученных оптическим и рентгеновским методами. На микрофотографиях видно, что все породообразующие минералы, в том числе тонкоалевритовой и предылистистой размерности, не несут никаких признаков коррозии, а содержание железа в биотите, хлорите и роговых обманках колеблется, но нигде не образует концентраций и ореолов, выходящих за пределы зерен, как это свойственно продуктам их изменений при почвообразовании. Признаки внутрипочвенного выветривания не удалось обнаружить



Фиг. 6. Распределение основных элементов в зернах минералов

1—3 — Fe, Si и K в зернах биотита, хлорита и вмещающей их минеральной массе коричневатобурых алевритов разрезов Лахути и Хонако; 4 — Ca, Si и Al в результате карбонатного метасоматоза коричневатобурых алевритов в процессе образования «шоха». Микроанализатор «Камебакс»; линейное увел. 800

и при изучении глинистой составляющей породы: фазовый состав и относительное содержание ее компонентов в «почвах» и «лессах» оказались принципиально аналогичными. По данным растровой электронной микроскопии (см. фиг. 2), рентгеновского анализа фракций $>0,001$ мм (см. фиг. 3 и 4) и ИК-спектроскопии, глинистая составляющая «почв», так же как и «лессов», имеет в основном обломочное происхождение и представлена гидрослюдой, хлоритом, слюда-сметитом и смектитом с примесью рентгеноаморфных соединений. В ней не были обнаружены следы каких-либо минералов каолиновой группы. Обломочное происхождение основной массы глины в составе красновато-бурых алевритов подтверждается и тем, что различия в относительных содержаниях ее минеральных компонентов, которые все же наблюдаются в соседних разрезах и по профилю конкретной «почвы», не могут быть объяснены законами почвообразовательного процесса.

Природа стратифицированных карбонатных накоплений, отождествляемых исследователями с карбонатными иллювиальными горизонтами гипотетического почвенного профиля, требует особого рассмотрения. Их частое присутствие в подошве красно-бурых и коричневатобурых глинистых алевритов во многом способствовало формированию представлений о том, что это закономерно построенный почвенный профиль. Как известно, карбонатные иллювиальные горизонты автоморфных почв формируются в условиях непромывного режима увлажнения, когда ежегодное промачивание почвенной

толщи осуществляется на некоторую глубину (от нескольких десятков сантиметров до 1—2 м), ниже которой находится слой с постоянной низкой влажностью. Вся фильтрующаяся влага в этом случае расходуется на десукцию и внутригрунтовое испарение. Для иллювиально-карбонатных почвенных горизонтов характерны субвертикальная ориентация карбонатных выделений и отсутствие четких ограничений с генетически сопряженными покрывающими и нижележащими горизонтами.

Близ дневной поверхности карбонатные горизонты образуются также на уровне испарения капиллярной каймы в условиях так называемого выпотного или десукционно-выпотного режима увлажнения. При этом часто создаются пластовые формы карбонатной цементации со значительно большей, чем в иллювиальных почвенных горизонтах, полнотой заполнения. Карбонатные горизонты, формирующиеся на уровне испарения капиллярной каймы, относятся скорее к геологическим, чем к почвенным образованиям, во всяком случае для них нельзя представить генетическое сопряжение с вышележащими элювиальным, иллювиальным или метаморфическим глинистым горизонтами. Таким образом, пластообразная форма карбонатных тел в составе ритмически построенной толщи алевритов Таджикской депрессии с их четкими границами подошвы и кровли, полнота заполнения и часто наблюдающаяся в них субгоризонтальная ориентация текстур замещения плохо согласуются с представлениями об иллювиально-почвенной природе этих образований. Сомнения в правильности таких представлений не рассеиваются после петрографического исследования карбонатных горизонтов.

Исследования показали, что кальцитом, определенным рентгеновским анализом по $d/n=3,035 \text{ \AA}$, а в некоторых случаях, возможно, и магнезиальным кальцитом с $d/n=3,022 \text{ \AA}$ (последний описан в составе конкреции обр. 957-2), замещаются бескарбонатные глинистые алевриты, которые по минеральному составу идентичны описанным палевым лессовидным суглинкам и красновато-бурым глинистым алевритам. Это доказывается результатами петрографического изучения не замещенных кальцитом участков карбонатных плит, а также рентгеновского анализа их порообразующих фракций $0,01-0,001$ и $>0,001$ мм (см. фиг. 3—5). Из данных петрографического анализа следует, однако, что суглинки, впоследствии замещенные карбонатом, отличаются от покрывающих красновато-бурых алевритов несколько более грубым механическим составом, в том числе и за счет увеличения количества глинистых катунов грубоалевритовой размерности. В породе иногда можно видеть тени первичных минералов: кварца, полевых шпатов, слюд, хлоритов и др., но в большинстве случаев они полностью замещаются кальцитом (см. фиг. 1, б). На таких участках порода сложена тонкозернистым или пелитоморфным кальцитом и приобретает скальные свойства. Содержание элементов, входящих в состав первичных минералов: кремния, алюминия, железа и т. п., по данным микрозондового анализа (см. фиг. 6), колеблется в них на уровне фона. Перед нами, следовательно, типичные карбонатные метасоматиты. Метасоматические процессы осуществлялись таким образом в открытой системе, через которую проходили большие массы растворов, обеспечивших удаление кремния, алюминия и других элементов, т. е. в условиях прямо противоположных тем, в которых формируются карбонатные иллювиальные горизонты почв.

Материалы микроскопических, рентгеноструктурных и других исследований не подтверждают существующих представлений о наличии в изученных плиоцен-нижне-среднеплейстоценовых толщах алевритов Таджикской депрессии погребенных почвенных профилей. Необходимо искать другое объяснение генезиса этих образований. Главнейший признак, который используется при установлении почвенных профилей в толще алевритов,— окраска. Исследование под бинокулярным микроскопом различных фракций палевых «лессов» и красновато-бурых алевритов, отождествляемых с почвами, дополненное рентгеноспектроскопическим химическим анализом наиболее тонких фракций, показывает, что окраска их составляется из светло-серых окрасок кварца, полевых шпатов и кальцита, буровой окраски биотита, красноватых и буроватых включений, сложенных ближе неопределенными минералами гидроокислов железа, и главным образом довольно интенсивно окрашенной в красно-бурые тона глины, собранной в микроагрегаты. В свою очередь

красновато-бурая окраска глинистой составляющей всех пород определяется аморфными соединениями железа, так как после удаления их масса частиц $<0,001$ мм становится серой. Из этого следует, что именно глина ответственна за окраску породы.

Исследования показали, что такую красновато-бурую окраску имеют все илистые фракции, выделенные как из толщ, отождествляемых с палевыми «лессами» и белесыми карбонатными горизонтами, так и с густо окрашенными в красновато-бурые тона «почвами». Различия же окрасок отдельных слоев определяются большим или меньшим содержанием в породах кальцита. Последний, как уже отмечалось, имеет эпигенетическое происхождение, и появление его скорее всего связано с циркуляцией межпластовых вод. Важно также подчеркнуть, что такие же красновато-бурые тона имеет и илистая фракция широко распространенных в областях мобилизации осадочного материала неогеновых красноцветов. Непосредственная связь глинистого компонента и обязанных ей окрасок «лессово-почвенных образований» с переотложением неогеновых красноцветов этого района доказывается близостью их минералогического состава (см. фиг. 4).

Учитывая все это, надо считать, что происхождение ритмически построенных толщ плиоцен-нижне-среднеплейстоценового возраста с чередованием красновато-бурых «почв» и палевых «лессов» связано со специфической историей геологического развития Таджикской депрессии, в частности с широким развитием в областях мобилизации красноцветных неогеновых отложений. Можно предполагать, следовательно, что первоначально на предгорной равнине [11] накапливались пролювиальные или делювиальные ритмически построенные отложения, отдельные ритмы которых различались по гранулометрическому составу, в частности по содержанию глинистого компонента, но были одинаково окрашены в красно-бурые или коричневатобурые тона, обязанные участию тонких фракций из неогеновых красноцветов. Эти осадки были малокарбонатны и не имели лессовых признаков. Они приобрели некоторые из таких признаков в стадию начального эпигенеза (катагенеза) под воздействием жестких напорных вод, вызвавших на пути своей миграции, преимущественно через более проницаемые слои, карбонатную цементацию и метасоматическое замещение кальцитом силикатного материала этих слоев. В меньшей мере карбонатным метасоматозом были затронуты более тяжелые по механическому составу ритмы. Тем самым и были образованы окончательно ритмически построенные толщи из слабокарбонатных красновато-бурых «почв», карбонатных палевых лессовидных слоев и белесых плотных карбонатных плит — «шоха». Не исключено, что пластовая карбонатная цементация в подошве красно-бурых алевроитов, создающая иллюзию почвенного профиля, дифференцированного по типу B_1B_n , обязана инфильтрационному эффекту [9, 10, 20], который приводит к резкому повышению концентрации растворов при циркуляции межпластовых напорных вод на границе с глинистыми прослоями. Это предположение согласуется с имеющимися данными о том, что современное положение описываемых отложений на водораздельных пространствах обусловлено новейшей тектонической перестройкой рельефа [11, 13], а также с признаками бывшего участия напорных жестких вод в процессах литификации отложений, которые отмечаются и в цитируемых работах. Возможность эпигенетического облессования окрашенных в красновато-бурые тона осадочных отложений вследствие карбонатного метасоматоза экспериментально доказана А. Н. Соколовским [17].

1. Герасимов И. П. Природа и сущность древних почв.— Почвоведение, 1971, № 2, с. 3—10.
2. Градусов Б. П., Девяткин Е. В., Черняховский А. Г. Изменения минеральной части почв при длительном воздействии сухостепного почвообразования.— В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1974, вып. 14, с. 208—217.
3. Градусов Б. П., Черняховский А. Г. Плейстоцен-голоценовые коры выветривания лесных ландшафтов Центрального и Восточного Закавказья.— В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1976, вып. 15, с. 97—120.
4. Добровольский В. В. География почв. М.: Просвещение, 1968. 349 с.
5. Добровольский Г. В., Морозова Т. Д., Шоба С. А. Применение микроморфологического метода для диагностики погребенных и древних (реликтовых) почв.— Тр. X Международ. конгресса почвоведов. М.: Наука, 1974, т. VII, с. 198—204.
6. Додонов А. Е. Принципы стратификации верхнеплиоцен-четвертичных отложений Таджикистана. Международный симпозиум по проблеме «Граница неогена и четвертичной системы». М.: Наука, 1977, с. 12—41.
7. Додонов А. Е., Пеньков А. В. Некоторые данные по стратиграфии водораздельных лессов Таджикской депрессии (Южный Таджикистан).— Бюл. комиссии по изучению четвертичного периода, 1977, № 47, с. 67—76.
8. Додонов А. Е., Пеньков А. В., Ранов В. А. Геологические рубежи антропогена.— Природа, 1980, № 8, с. 68—73.
9. Дубов Р. И. Природа фильтрационного эффекта.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 3, с. 16—24.
10. Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 12, с. 35—48.
11. Лазаренко А. А. Погребенные почвы лессовой формации Средней Азии и их палеогеографическое значение.— Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 1, с. 181—185.
12. Лазаренко А. А. Основные черты строения и неотектоники лессовой формации Таджикской депрессии в связи с вопросами ее генезиса.— В кн.: Процессы континентального литогенеза. М.: Наука, с. 167—186 (Тр. ГИН АН СССР, вып. 350).
13. Лазаренко А. А., Пахомов М. М., Пеньков А. В., Шелкопляс В. Н. и др. О возможности климатостратиграфического расчленения лессовой формации Средней Азии.— В кн.: Поздний кайнозой Северной Евразии. Ч. I. М.: Наука, с. 70—133.
14. Ломов С. П. Ископаемые почвы в лессах и некоторые особенности их диагностирования в Таджикистане. Международный симпозиум по проблеме «Граница неогена и четвертичной системы».— М.: Наука, 1977, с. 99—113 (Тез. докл.).
15. Морозова Т. Д. Особенности диагностики генезиса ископаемых почв.— В кн.: Проблемы региональной и общей палеогеографии лессовых и перигляциальных областей. М.: Наука, 1975, с. 122—135.
16. Путеводитель экскурсий. Международный симпозиум по проблеме «Граница неогена и четвертичной системы». М.: Наука, 1977, с. 183.
17. Соколовский А. Н. Роль почвенных процессов в генезисе лесса.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1943, № 6, с. 125—144.
18. Черняховский А. Г., Градусов Б. П., Чижикова Н. П. Типизация, генезис и география современных кор выветривания.— Литол. и полезн. ископ., 1976, № 2, с. 47—63.
19. Черняховский А. Г., Пеньяльвер Л. Особенности литогенеза в условиях тропического климата (на примере четвертичных отложений Кубы).— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 5, с. 58—72.
20. Энгельгарт В. Поровые водные растворы и катагенез пород.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971, с. 443—458.

Геологический институт АН СССР,
Почвенный институт им. В. В. Докучаева,
Москва

Поступила в редакцию
3.XII.1979

УДК 552.123 : 549.69

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗЕРЕН ГЛАУКОНИТА И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

НИКОЛАЕВА И. В., МАТЮНИНА Н. С.

На примере палеогеновых и меловых отложений восточного Донбаса и северного крыла Азово-Кубанской впадины рассмотрены возможности генетической интерпретации результатов сравнительного гранулометрического анализа глауконитоносных пород и зерен глауконита в сочетании с морфологическим анализом зерен с позиций представлений о хемогенно-диагенетическом образовании глауконита. Различаются аутигенные, перемытые на месте образования, и терригенные скопления зерен глауконита и сделана попытка восстановить состав первичных глауконитообразующих осадков.

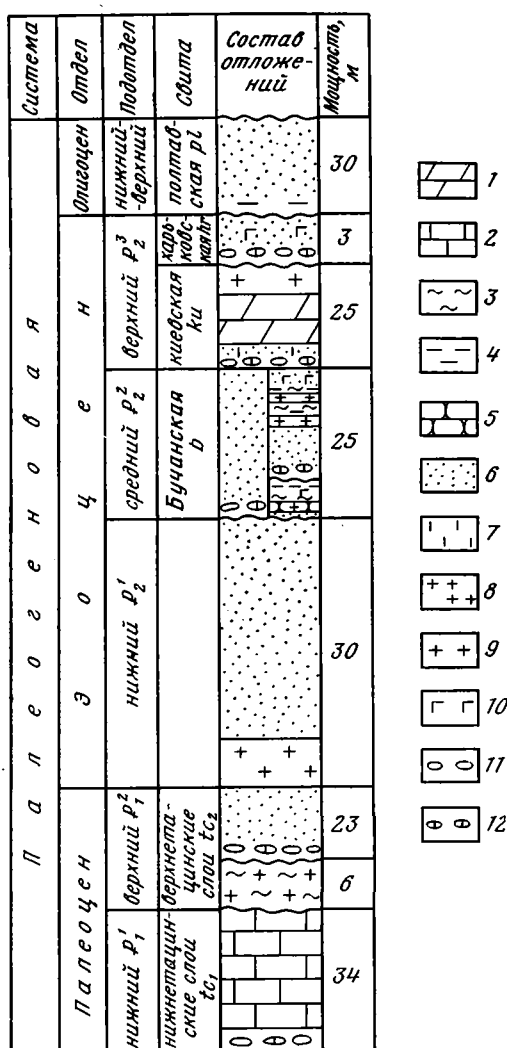
Для интерпретации гранулометрического состава терригенных пород рядом авторов [9, 13, 17, 31, 32] предложены генетические диаграммы. Однако эти диаграммы неприменимы к породам, сложенным терригенными и аутигенными минералами, поскольку размеры зерен (или агрегатов) одних и других определяются разными факторами [7]. Изучение гранулометрического состава таких пород осуществлялось в другом направлении: 1) по пути освобождения пород от аутигенных компонентов и анализа только терригенных составляющих, примером чего является гранулометрический анализ пород по «кварцу», предложенный А. В. Казаковым [7], и 2) по пути сравнительного гранулометрического анализа зерен аутигенных и терригенных минералов [22]. Для глауконита, в частности, Л. Н. Формозовой сформулирован следующий критерий аутигенности: размер зерен глауконита крупнее терригенных частиц. Этот критерий аутигенности предложен сторонниками хемогенно-седиментационного происхождения глауконита [16, 22, 29], по мнению которых глауконит образуется из коллоидных растворов, коагулирующих в морской воде в виде взвеси. С позиций представлений о хемогенно-диагенетическом образовании глауконита, теоретические основы которых заложены работами Н. М. Страхова [18—21], подобная генетическая интерпретация гранулометрического состава глауконитоносных пород неправомерна, и этот вопрос заслуживает дополнительного исследования. Настоящее сообщение посвящено сравнительному анализу гранулометрического состава зерен глауконита и вмещающих пород в сочетании с анализом морфологических особенностей зерен.

Для отработки методики выбраны глауконитоносные палеогеновые и меловые отложения северо-западного Предкавказья, поскольку в них широко распространен глауконит (фиг. 1), отложения рыхлые, легко поддаются дезинтеграции и вполне пригодны для ситового анализа. Рассматриваемые глауконитоносные отложения (полтавской серии, харьковской и бучакской свит палеогена, а также нижнего — верхнего мела) представлены мелкозернистыми песками и алевролитами, в разной степени глинистыми (фиг. 2). Глауконит тяготеет к породам двух гранулометрических типов: алевритовым псаммитам и песчанистым алевритам,

что подтверждается данными И. А. Шамрая [24] и Л. А. Юровского [27]. При просмотре пород под биноклем выяснено, что изометричные алевритовые и хорошо окатанные псаммитовые частицы терригенных минералов преобладают, и это, как и округлая форма глауконитовых зерен, благоприятствовало тому, что разделение частиц по фракциям не требовало больших вариаций в подборе режима, главным образом времени рассева. Результаты гранулометрического анализа (более 80 образцов) представлены в виде типовых гистограмм, а также обработаны статистическими методами: определены медианный диаметр, коэффициенты отсортированности и асимметрии. По этим характеристикам выделено пять групп пород, для которых установлены различия в значениях статистических параметров, позволяющие уточнять генетические особенности глауконитовых отложений. Интерпретация гранулометрического состава приводится нами с учетом данных по генетической интерпретации гранулометрического анализа пород [9, 12, 13, 17]. На диаграмме Р. Пассега [32] изученные терригенные породы занимают поле донной суспензии и волочения.

I группа объединяет глауконитосодержащие породы харьковской свиты Крюковского и Нижнежуровского месторождений и представлена мелко-, реже среднезернистыми ($Md = 0,18-0,32$ мм, см. таблицу), хорошо отсортированными ($S_0 = 1,11-1,38$) песками с незначительным содержанием алеврито-глинистого материала. Выделяемые подгруппы пород позволяют детализировать характеристику гранулометрического состава и уточнить генетические выводы (фиг. 3).

а) Мелкозернистый песок, кварц-глауконитовый, слабо-глинистый, хорошо отсортированный ($S_0 = 1,11-1,20$) с высоким содержанием глауконита (33—50%, обр. 13/1, 14/3). Медианный диаметр частиц песка 0,20—0,21 мм, глауконита 0,19—0,22 мм. Сортировка глауконита хорошая ($S_0 = 1,11-1,16$). Коэффициенты асимметрии близки к 1 с небольшими отклонениями в сторону более крупных или более мелких частиц. Основная масса

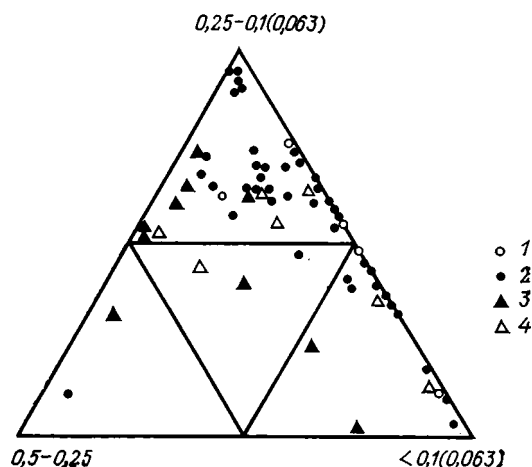


Фиг. 1. Литолого-стратиграфический разрез третичных отложений, погруженная часть Донбасса, ст. Тацинская [1, 11]

1 — мергель; 2 — известняк; 3 — глина; 4 — алеврит; 5 — песчаник; 6 — песок; 7 — известковистость; 8 — кремнистость; 9 — опока; 10 — глауконит; 11 — гравий; 12 — галька

глауконитовых зерен сосредоточена во фракции 0,25—0,2 мм. Содержания глауконита остаются высокими в широком диапазоне фракций от 0,5 до 0,063 мм, тогда как максимальные абсолютные содержания приурочены к крупным фракциям. Форма выделений зерен глауконита преимущественно лопастная и округлая. В мелких фракциях преобладают обломки микроконкреций.

а') Среднезернистый песок, кварцевый, хорошо отсортированный ($S_0=1,18$) с низким содержанием глауконита (4%), равномерно распределенного по фракциям (обр. 13/7¹). Медианный диаметр частиц 0,32 мм. Для этих песков характерно наличие обломков микроконкреций во всех фракциях, преобладают они в более мелких. Это свидетельствует об интенсивном перемыве осадков. Пескам в целом присуща наилучшая для пород рассматриваемой группы отсортированность.



Фиг. 2. Гранулометрический состав глауконитовых пород

1 — полтавская серия; 2 — харьковская свита;
3 — бучакская свита; 4 — нижнемеловые отложения

б) Песок переходного типа по размеру зерен и степени сортировки (обр. 11/1, 11/2, 3/11). Он более мелкозернистый, чем в подгруппе «а» (медианный диаметр частиц 0,18—0,20 мм) и с худшей отсортированностью ($S_0=1,37—1,38$). Концентрация глауконитовых микроконкреций снижается по мере уменьшения медианного диаметра и степени сортировки (от 27—28 до 10%). Медианный диаметр зерен глауконита больше, либо соответствует диаметру терригенных минералов. Максимальные относительные содержания зерен глауконита отмечаются во фракции 0,5—0,25 мм. Абсолютное содержание глауконита в разных фракциях различается менее отчетливо, чем в подгруппе «а». В мелких фракциях преобладают обломки глауконитовых глобуль.

II группа объединяет песчано-глинистые и глинистые алевриты харьковской свиты, переслаивающиеся с песками I группы и замещающие последние по простиранию, например, к северо-западной окраине Ростовской области, где предполагается существование палеодельты. Различаются две подгруппы алевритов (см. таблицу). а) Песчанисто-глинистый алеврит с низким содержанием глауконита (0,16—11%) средней сортировки ($S_0=2,65—3,55$). Медианный диаметр частиц 0,03—0,09 мм. Абсолютные содержания глауконита несколько увеличиваются в крупноалевритовой фракции, при этом преобладают обломки (см. фиг. 3). б) Глинистые алевриты (медианный диаметр 0,006—0,09 мм) средне-

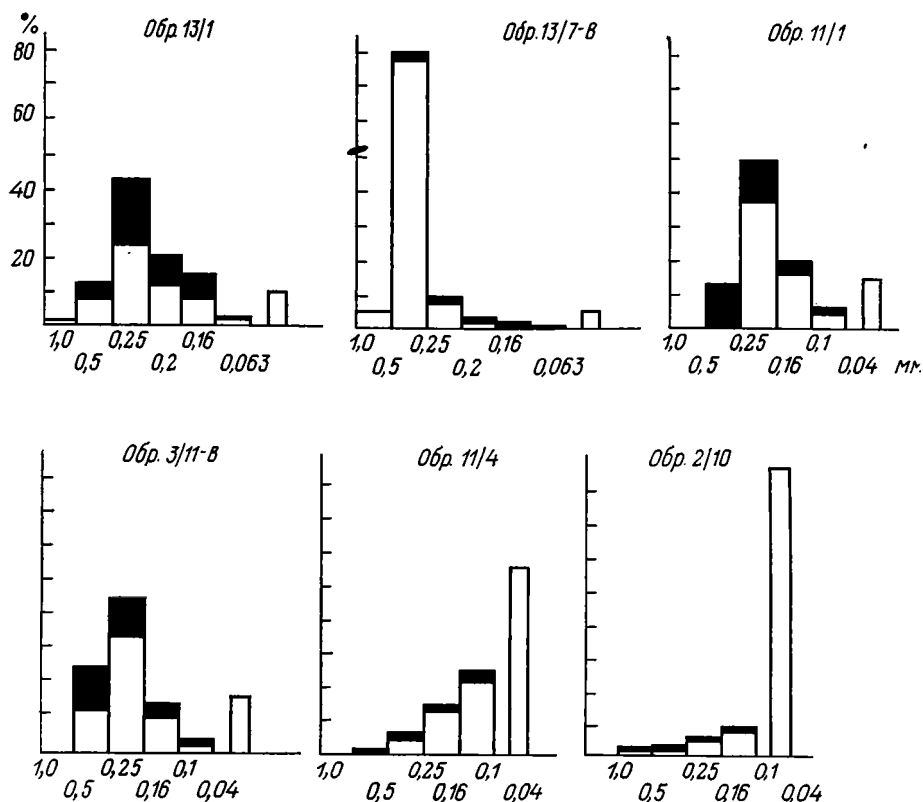
Статистические параметры гранулометрического состава глауконитоносных пород и зерен глауконита

Группа	Под-группа	№ образца	Для песков			Содержание глауконита, %	Для глауконита		
			<i>Md</i>	<i>S₀</i>	<i>A</i>		<i>Md</i>	<i>S₀</i>	<i>A</i>
I	а	13/1	0,21	1,20	0,84	33,2	0,19	1,16	1,1
		14/3в	0,21	1,12	1,13	50,14	0,22	1,13	1,1
		14/3д	0,20	1,11	0,9	41,1	0,19	1,11	0,99
	а ¹	13/7в	0,32	1,18	1,05	4			
		б 11/1	0,18	1,37	0,81	27,9	0,24	1,3	1,06
		3/11д	0,20	1,38	0,82	27,0	0,23	1,3	1,09
II	а	11/2	0,13	1,85	0,42	9,8	0,13	1,24	1,11
		11/4	0,03	3,55	0,66	4,28			
		11/4а	0,09	2,85	0,47	0,16			
	б	14/2	0,06	2,65	0,78	11,6			
		2/7	0,09	3,46	0,15	2,8			
		2/10	0,006	3,16	1,1	1,62			
III	а	3/18	0,13	2,45	0,57	9,6			
		3/21	0,11	1,87	0,46	6,1			
		3/19	0,14	1,17	0,84	8,35			
	б	3/22	0,02	3,16	0,90	0,34			
IV	а	400/14	0,24	1,82	0,48	10,1	0,14	1,4	0,97
		б 400/8	0,18	1,82	0,48	74			
	в	400/12	0,11	2,0	0,76	39,03	0,12	1,33	1,0
		400/5	0,02	4,65	1,95	35	0,16	1,3	0,89
		400/2	0,01	3,16	0,9	5			
V	а	17/11	0,28	1,3	0,93	1,23			
		17/10а	0,204	1,2	1,00	2,64			
		17/8а	0,24	1,35	1,05	4,84			
	б	17/1	0,05	6,3	0,14	1,39			

сортированные с небольшим содержанием глауконита (до 2,8%). Содержание глауконита равномерно распределяется по фракциям, соотношения глауконита с терригенными частицами возрастает к мелким фракциям за счет резкого преобладания обломков глобуль.

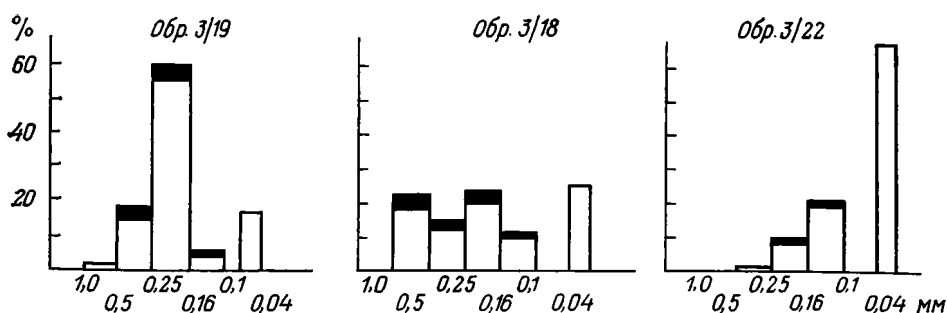
Рассмотрение гранулометрического состава I и II групп в совокупности показывает, что в песках концентрация микроконкреций происходила за счет выноса из них при перемыве относительно более мелких частиц, а в алеврите — за счет привноса обломков микроконкреций наряду с псаммитовыми частицами терригенных минералов. Это позволяет сделать вывод о том, что диагенетическое образование микроконкреций происходило в мелкозернистых песках. Высокая степень сортировки породы, преобладание кварца и полированная поверхность его зерен свидетельствуют в пользу длительного перемыва осадков в мелководно-морских условиях. Перемыв этих песков осуществлялся в одних случаях с привносом более крупного терригенного материала в связи с усилением подвижности вод, и тогда зерна глауконита дробились, формировались среднезернистые пески, содержание глауконита в которых значительно понижалось (подгруппа «а¹»). В других случаях перемыв глауконитобразующих песков происходил с выносом мелких частиц терригенного материала, и тогда концентрация микроконкреций в песке резко возрастала. Такие повышенные концентрации глауконита относятся к аутигенным остаточным. Концентрации обломков микроконкреций глауконита в алевритах можно рассматривать как вторичные, т. е. терригенные, связанные с перемывом первичных (глауконитобразующих) песков. Происхождение мелких округлых зерен в алеврите остается невыясненным; не исключено их аутигенное образование.

III группа пород характерна для полтавской серии Крюковского месторождения, перекрывающей харьковскую свиту. Группу можно разде-

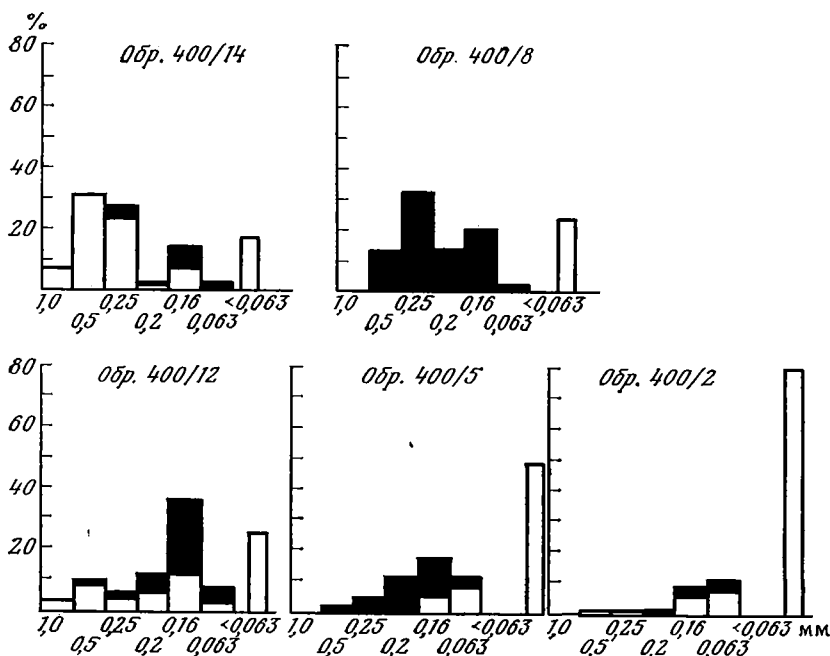


Фиг. 3. Гистограммы распределения зерен по размеру и доля микроконкреций и обломков их во фракциях

лить на две подгруппы (фиг. 4). а) Мелкозернистые глинистые пески характеризуются довольно хорошей отсортированностью ($S_0=1,17-2,45$) и низким содержанием глауконита (до 10%). Медианный диаметр 0,12—0,14 мм. Глауконит распределен по фракциям практически равномерно. Обломки зерен глауконита преобладают в мелких фракциях, однако в значительном количестве имеются во всех фракциях. С улучшением отсортированности (обр. 3/19) возрастает роль обломков микроконкреций в породе. б) Мелкозернистый сильноглинистый алеврит средней сортировки ($S_0=3,16$) и с весьма низким (<1%) содержанием глауконита. Медианный диаметр зерен 0,02 мм (см. фиг. 4, обр. 3/22). Глауконит равномерно распределен по фракциям. Практически во всех размерных фракциях отмечаются обломки; во фракции 0,1—0,04 мм они преобладают. Общее содержание (относительное) глауконита уменьшается от песков к алевритам. Равномерное содержание глобул и их обломков в различных размерных фракциях породы и увеличение роли обломков с улучшением отсортированности пород свидетельствуют о том, что глауконитсодержащие зерна находятся во вторичном залегании как в песках, так и в алевритах. Такие концентрации микроконкреций мы рассматриваем как терригенные. Поступление глауконита в осадки полтавской серии происходило, по всей вероятности, в связи с перемывом харьковских отложений. Очевидно, в связи с этим в основании полтавской серии на контакте с харьковскими песками гранулометрический состав песков и содержащихся в них микроконкреций имеет переходный характер — от типичных для харьковских к типичным для полтавских отложений (см. фиг. 4, обр. 3/18).



Фиг. 4. Гистограммы распределения зерен по размеру и доля микроконкреций и обломков их во фракциях



Фиг. 5. Гистограммы распределения зерен по размеру и доля микроконкреций и обломков их во фракциях

IV группа объединяет глауконитсодержащие породы альб-сеномана, вскрытые Кулешовской скважиной 400 (работы Комплексной экспедиции Ростовского НТГУ). Здесь различаются три подгруппы пород (фиг. 5). а) Мелкозернистый (медианный диаметр 0,24 мм, обр. 400/14) песок, хорошо отсортированный ($S_0=1,88$), с низким содержанием глауконита (10%). Наиболее высоки абсолютные содержания микроконкреций глауконита, характерные для крупноалевритовой фракции. Медианный диаметр микроконкреций соответствует размеру этой фракции (0,14 мм). Относительные содержания глауконита увеличиваются в мелких фракциях, в алевритовых фракциях преобладают обломки микроконкреций. б) Песок и глауконитит (обр. 400/8, 400/12; медианный диаметр 0,11—0,18 мм) глинистый, хорошо отсортированный ($S_0=1,82—2,0$), с высоким содержанием глауконита (39—74%). Медианный диаметр глауконитовых зерен такой же, как у песчаных частиц или больше. Песчаные частицы и глауконитовые микроконкреции обладают одинако-

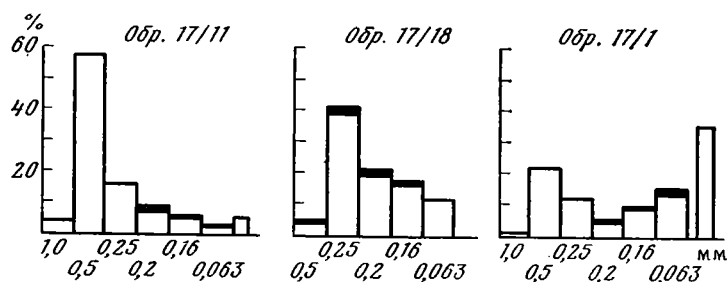
вой степенью сортировки. Максимальные абсолютные содержания глауконита наблюдаются и в песчаных, и в крупноалевритовых фракциях. Относительные содержания глауконита одинаково высоки по всему интервалу фракций. Увеличение содержания алеврито-глинистого материала (обр. 400/5) не меняет гистограмму глауконитовых микроконкреций, что свидетельствует о генетической связи их с алеврито-глинистым осадком. Зерна глауконита сильно корродированы, поэтому преобладание обломков микроконкреций говорит не только и, возможно, не столько об интенсивном перемысле осадков (хотя следы его влияния имеются), сколько об интенсивном химическом изменении силикатных микроконкреций, приводящем нередко к уменьшению прочности зерен за счет образования трещин и полостей растворения. в) Мелкозернистый (медианный диаметр 0,01—0,02 мм) сильноглинистый алеврит (обр. 400/2, 400/5) со средней и плохой отсортированностью ($S_0=3,16—4,65$), разными содержаниями глауконита — от 5 до 35%. Глауконитовые микроконкреции преобладают в песчаной и крупноалевритовой фракциях, обломки главным образом в мелких фракциях. Относительные содержания глауконита высоки по всем фракциям или только в песчано-алевритовой. Медианный диаметр зерен глауконита больше, чем терригенных частиц.

Таким образом, для пород IV группы характерны следующие особенности в распределении терригенных и аутигенных компонентов. Гистограммы распределения глауконитсодержащих микроконкреций по размеру принципиально не меняются в зависимости от содержания алеврито-глинистого материала в породе, а именно — максимальные концентрации их всегда тяготеют к наиболее крупным фракциям. В связи с увеличением псаммитовых частиц терригенных минералов максимальные содержания глауконита в породе смещаются к мелким фракциям, при этом в них увеличивается роль обломков микроконкреций. Глаукониты обладают близкой к пескам степенью сортировки, следовательно, увеличение содержания микроконкреций, ведущее к образованию глауконита, происходило за счет переважа осадка на месте его образования, сопровождающегося выносом мелких терригенных частиц первичного осадка. Такие глаукониты являются аутигенными остаточными образованиями. Совершенно очевидно, что образование первичных (диагенетических) микроконкреций связано с алеврито-глинистыми осадками.

V группа пород выделяется в разрезе бучакской свиты (p_2^a), вскрытом карьером на железнодорожной станции Тацинской. Это группа мелкозернистых песков и песчано-алеврито-глинистых пород с незначительным количеством глауконитсодержащих микроконкреций. Здесь различаются две подгруппы пород (фиг. 6). а) Мелко-среднезернистые пески с хорошей сортировкой, равномерным низким содержанием микроконкреций (до 4,8%) и коэффициентом асимметрии, близким к 1 и свидетельствующим о высокой степени их сортированности. Иногда относительные содержания микроконкреций повышаются в мелкоалевритовой фракции, где они представлены лопастной и обломочной формами выделения. б) Песчано-алеврито-глинистая порода (медианный диаметр 0,05 мм, обр. 17/1) весьма плохой сортировки ($S_0=6,3$), с низким содержанием микроконкреций (1,4%) при равномерном распределении их по размерным фракциям. Относительное содержание микроконкреций несколько повышается в мелкоалевритовой фракции, формы выделения — лопастная и обломочная.

Общая особенность гранулометрического состава микроконкреций — приуроченность их к мелкопесчаным и алевритовым фракциям независимо от гранулометрического состава и степени отсортированности терригенного материала. Эта особенность микроконкреций наряду с увеличением роли их обломков в мелких фракциях свидетельствует о вторичных концентрациях микроконкреций в рассматриваемых отложениях,

которые, судя по высокой степени сортировки, изометричной форме и преимущественно кварцевому составу частиц терригенных минералов с глянцевитой поверхностью, претерпели длительный перемыв в прибрежной зоне моря. Маленький размер первичных микроконкреций подтверждает первичное образование их в относительно более глубоководной области моря, осадки которой оказались размытыми, очевидно, в связи с последующим обмелением моря на рассматриваемой территории, сопровождающимся привносом более крупного терригенного материала. Такие микроконкреции могут рассматриваться как остаточные аутигенные, они разубожены терригенным материалом при перемыве первичных глауконитобразующих осадков.



Фиг. 6. Гистограммы распределения зерен по размеру и доля микроконкреций и обломков их во фракциях

Подводя итог сравнительной характеристике гранулометрического состава пород и содержащихся в них силикатных микроконкреций, можно сделать вывод о том, что такой анализ дает возможность уточнить соотношение разных факторов в возникновении концентраций микроконкреций: диагенетического минералообразования в осадке; перемыва осадка на месте образования (харьковская свита, Крюковское и Нижнежуравское месторождения, альб-сеноманские отложения пос. Кулешовка) без существенного привноса терригенного материала; перемыва осадка с существенным привносом терригенного материала (бучакская свита ст. Тацинской); переотложения микроконкреций в перекрывающие осадки в связи с размывом подстилающих глауконитоносных отложений. В изучаемом районе различаются два типа вторичных концентраций микроконкреций: аутигенные остаточные и терригенные. К аутигенным остаточным относятся скопления микроконкреций Крюковского и Нижнежуравского, а также Кулешовского месторождений, на которых глауконитоносные породы слагают залежи разного размера. Два первых месторождения имеют залежи мощностью до 17—20 м и протяженностью 2—3 км; Кулешовская залежь характеризуется мощностью около 100 м и протяженностью до 20 км. Залежи первого типа возникали, вероятно, в прибрежной зоне моря под влиянием волнений и течений и представляют собой барровые отложения. Залежи второго типа сформировались в относительно более глубоководной зоне моря на сводах локальных положительных структур. Очевидно, уменьшение глубины в таких участках моря и в связи с этим усиление волновой активности морских вод приводили к перемыву осадков и относительному обогащению их частицами с повышенным удельным весом, в данном случае зернами глауконита.

Итак, сравнительный гранулометрический анализ зерен глауконита и вмещающих отложений в сочетании с морфологическим анализом частиц позволяет подтвердить выводы И. А. Шамрая [24, 25] и Л. А. Юровского [27] о значительной роли перемывов в формировании

залежей глауконита в рассматриваемом регионе. Вместе с тем этот анализ дает возможность конкретизировать роль перемыва осадков в формировании скоплений глауконитосодержащих зерен разных типов: аутигенных остаточных и терригенных, а также уточнить состав первичных глауконитобразующих осадков. Остаточные аутигенные зерна глауконита, в свою очередь, можно разделить на два типа: а) образовавшиеся при перемыве глауконитосодержащих осадков на месте с выносом наиболее мелких частиц осадка и б) образовавшиеся в результате разубоживания глауконитобразующих осадков привнесенным при перемыве терригенным материалом. Аутигенные первичные зерна глауконита, не подвергавшиеся перемыву, в рассматриваемых отложениях нами не установлены.

Выделенные генетические разновидности глауконитосодержащих зерен по-разному распределяются на гистограммах по плотности. В остаточных аутигенных скоплениях, обогащенных глауконитом в результате выноса тонких терригенных частиц при перемыве осадков на склоне положительной структуры, отмечается относительно меньший разброс значений плотности минералов и на гистограмме четко выделяется максимальная частота. Остаточные концентрации, сформировавшиеся при перемыве первичных глауконитобразующих осадков в прибрежной зоне, сопровождавшемся привносом терригенного материала, показывают гораздо более растянутые гистограммы распределения зерен по плотности, что можно объяснить значительной ролью смещения глауконитосодержащих зерен из разных типов первичных глауконитобразующих осадков. Судя по многочисленным литературным данным [3—6, 10, 22—25, 28, 30], а также нашим наблюдениям [2, 8, 14, 15] аутигенные остаточные скопления зерен глауконита наиболее широко распространены, особенно в терригенных глауконитоносных отложениях.

В заключение подчеркнем основные особенности генетических типов скоплений зерен глауконита, наблюдающиеся в слое, разрезе и на площади. Общей особенностью аутигенности (и автохтонности) является отсутствие обусловленного гидродинамическим фактором соответствия в размерах зерен аутигенных и терригенных минералов. Аутигенные, перемывные на месте образования (остаточные) скопления характеризуются присутствием глауконитов, для которых максимумы частот на гистограммах определяют размерами микроконкреций. Глауконититы лишены не только примеси терригенного материала, но и остатков фауны, что объясняется влиянием тех же процессов перемыва осадков, приводивших к идеальной отсортированности зерен по размеру, форме и весу. Залежи глауконититов замещаются в сторону берега и в глубь моря слабо глауконитоносными породами с относительно повышенным содержанием обломков микроконкреций; в глубь моря размер микроконкреций обычно уменьшается. Аутигенный глауконит, перемыв которого на месте его образования сопровождался значительным привносом терригенного материала (бучакские пески), характеризуется тем, что повышенные скопления микроконкреций связаны с фракцией определенного размера и практически не зависят от гранулометрического состава терригенного материала, который может варьировать в значительных пределах. Терригенные скопления глауконита отличаются однонаправленным уменьшением количества и размера микроконкреций и увеличением содержания обломков их в связи с изменением гранулометрического состава терригенного материала по мере удаления от места размыва аутигенного глауконита. На гистограммах различаются два (и более) сопоставимых по величине максимума скоплений глауконита: один (или одни) из них отвечают преобладающим размерам микроконкреций, другой (или другие) — размерам основной массы их обломков. Устанавливается четкое соответствие размеров терригенных частиц и зерен глауконита (главным образом — обломков микроконкреций).

Литература

1. Геология СССР. Т. 46. М.: Наука, 1948. 667 с.
2. Глауконит в современных, нижнепалеозойских, и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971. 199 с.
3. Горбунова Л. И. Результаты сравнительного изучения глауконитов разных фаций.— Докл. АН СССР. Нов. сер., 1950, т. 70, № 5, с. 867—870.
4. Горбунова Л. И. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы.— Тр. ИГН АН СССР. Сер. геол., 1950, № 40, вып. 114. с. 65—103.
5. Гурова Т. И. О глауконитовых формациях третичных и верхнемеловых отложений юго-восточной части Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. Л.: Гостехиздат, 1959. с. 64—71. (Тр. СНИИГГиМС, вып. 1).
6. Гурова Т. И. Глауконитовые формации эоценовых отложений западной части Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. Л.: Гостехиздат, 1960 (Тр. СНИИГГиМС, вып. 10). с. 117—119.
7. Казаков А. В. Гранулометрический анализ осадочных пород «по кварцу».— Тр. ИГН АН СССР. Сер. геол. (№ 64), 1957, вып. 152, с. 143—162.
8. Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород. Новосибирск: 1975. 161 с.
9. Крумбейн В. К., Слосс Л. П. Стратиграфия и осадкообразование. М.: Гостоптехиздат, 1960. 411 с.
10. Лазаренко Е. К. О глауконите из сеноман-альбской толщи КМА.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 5. Львов: Изд-во Львовск. ун-та, 1958. с. 231—237.
11. Леонов Г. П. Основные вопросы региональной стратиграфии палеогеновых отложений Русской плиты. М.: Изд-во МГУ, 1961. 552 с.
12. Логвиненко Н. В. К проблеме глауконитообразования в океанах.— В кн.: Междунар. геол. конгресс, XXV сессия. Докл. сов. геол. М.: Наука, 1976. с. 176—190.
13. Методы изучения осадочных пород. Т. I. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 611 с.
14. Николаева И. В. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд. Новосибирск: Наука, 1967. 130 с.
15. Николаева И. В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 320 с.
16. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. М.: ОНТИ, 1940. ч. I, 476 с.; ч. II, 420 с.
17. Рухин Л. Б. Гранулометрический метод изучения песков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1947.
18. Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5. с. 12—49.
19. Страхов Н. И. Основы теории литогенеза. Т. I—II. М.: Изд-во АН СССР, 1960. т. I, 212 с.; т. II, 576 с.
20. Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4, с. 65—92.
21. Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
22. Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-Сай. М.: изд-во АН СССР, 1949. 84 с.
23. Шайнюк А. И. О некоторых особенностях глауконита бассейна рек Горыни и Вилии.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 5. Львов. Изд-во Львовск. ун-та, 1958. с. 238—262.
24. Шамрай И. А. Палеогеновые глаукониты в районе г. Сталинграда как пример морского аллохтонного рудообразования.— Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 3. с. 621.
25. Шамрай И. А. Аллохтонные типы прибрежного намыва залежей глауконитов в районе Сталинграда.— Уч. зап. Ростовск. ун-та, 1955, т. 33, вып. 6. с. 29—40.
26. Шамрай И. А. Палеоген Восточного Донбасса и северного крыла Азово-Кубанской впадины. Ростов-н/Д. Изд-во Рост. ун-та, 1965. 236 с.
27. Юровский Л. А. Глауконит палеогеновых отложений Приазовья.— В кн.: Геологическое строение и полезные ископаемые Волго-Донского района. Ростов-н/Дону, 1965. с. 170—180.
28. Adams J. K. Petrology and origin of the lower Tertiary formation of New Jersey.— J. Sediment. Petrol., 1963, v. 33, p. 587—603.
29. Hadding A. Glauconite and glauconitic rocks.— Pre-Quaternary sedimentary rocks of Sweden. Lunds, 1932. (Geol. mineral Inst. Medd., 51). p. 1—175.
30. Light M. A. Evidence of authigenic and detrital glauconite.— Science, 1952, v. 115, p. 73—75.
31. Passega R. Texture as characteristic of elastic deposition.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologist, 1957, v. 41, No. 9, p. 1952—1984.
32. Passega R. Grain size representation by CM patterns as a geological tool.— J. Sediment. Petrol., 1964, v. 34, № 4. p. 830—847.

Институт геологии и геофизики
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию
13.XI.1979

УДК 549.67 (478.9)

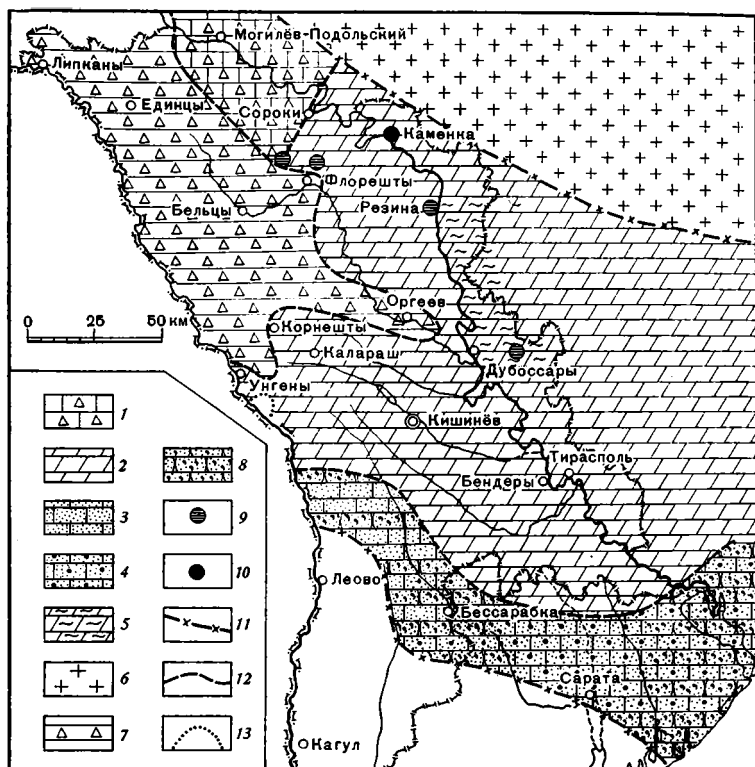
О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕОЛИТОВ В ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ ВЕРХНЕГО МЕЛА МОЛДАВСКОЙ ССР

ПЕРЕС Ф. С.

Охарактеризовано распределение клиноптилолита в верхнемеловых толщах Молдавской ССР. Установлена приуроченность высоких концентраций этого минерала к зонам фациальных замещений кремнистых и карбонатно-глинистых пород либо к границам литологических комплексов. Рассмотрены вопросы генезиса аутигенного клиноптилолита вне связи с пирокластикой.

Для осадочных образований верхнего мела Молдавии весьма характерна цеолитовая минерализация. Цеолиты установлены среди различных литологических типов и разновидностей пород в северных и отчасти центральных районах республики и представляют собой типичное аутигенное образование [1, 8—10]. Обычно фоновое содержание цеолитов в породах невелико и составляет 1—3% их объема. Однако местами количество этих минералов возрастает в 10—15 раз, вследствие чего они приобретают пороодообразующее значение и определенный практический интерес. Впервые наличие таких богатых цеолитом пород выявлено в 1967 г. в полосе, протянувшейся вдоль среднего течения р. Днестр от г. Рыбница до г. Дубоссары. В последнее время такие же породы установлены на территории Днестровско-Реутского междуречья, в окрестностях г. Каменка и с. Сенатовка, что значительно расширило географию цеолитовых проявлений. По соотношению главных пороодообразующих компонентов среди этих пород согласно существующей классификации [14] можно выделить: цеолитовые мергели, цеолитсодержащие глинистые известняки и цеолитсодержащие кремнеземистые известняки.

Рассмотрим некоторые особенности локализации, вещественного состава и генезиса перечисленных цеолитовых и цеолитсодержащих пород. Цеолитовые мергели вскрыты четырьмя скважинами в центральной Молдавии. Две из них расположены в Приднестровье, вблизи городов Дубоссары и Резина, а две другие — в верховьях р. Реута к северо-западу и северо-востоку от г. Флорешты у сел Изворы и Кирилловка (фиг. 1). Расстояние между наиболее удаленными скважинами свыше 100 км. Мергели приурочены к основанию нижнесеноманских отложений и образуют, по-видимому, крупные линзовидные тела, тяготеющие к зонам фациальных замещений кремнистых пород (опоки, гезы, спонголиты) карбонатно-глинистыми отложениями. Выше по разрезу они переходят в бесцеолитовые глинистые известняки, содержащие местами, вероятно, аутигенные полевые шпаты, а в основании подстилаются опоками сеномана или отложениями силура. Мощность цеолитовых мергелей изменяется от 10 до 20 м. Это наиболее мощные и богатые цеолитом породы мелового разреза Молдавии. Они состоят примерно из равных частей глинистого вещества, карбоната кальция и цеолита. Цвет их серый, пепельно-серый, излом полураковистый или скорлуповатый. В поверхност-



Фиг. 1. Схематическая карта распространения цеолитонесущих нижнесеноманских отложений Молдавской ССР и приуроченных к ним высоких концентраций цеолитов

Известняк: 1 — кремнеземистый, 2 — глинистый; 3 — алевролитистый, 4 — песчанистый; 5 — цеолитовый мергель; 6 — породы Украинского кристаллического массива; 7 — опок, гезы, спонголиты; 8 — глауконитово-кварцевые песчаники; скважины, вскрывшие отложения Sr_2 , содержащие высокие концентрации цеолитов: 9 — в зоне фациальных замещений, 10 — на границе литологических комплексов; границы: 11 — современного распространения нижнесеноманских отложений, 12 — преобладающих литологических типов пород (достоверные и вероятные), 13 — размывов нижнесеноманских отложений

ных условиях породы быстро растрескиваются, образуя мелкие остроугольные осколки либо округлые и овальные комки с поперечником до 2 см. Среди аутигенных минералов, сопутствующих цеолитам, обычны доломит, пирит, глауконит и глобулярный опал-кристобалит.

Цеолитсодержащие глинистые известняки установлены в окрестностях г. Каменка и с. Сенатовка. Они занимают среднюю часть мелового разреза, образуя пограничный слой мощностью 2—3 м, который служит естественной границей литостратиграфических комплексов и является, вероятно, фациальным аналогом иноцерамовых известняков, широко развитых в северном Приднестровье. Над этими известняками залегает толща верхнесеноманских кремнеземистых известняков, а подстилают их лишенные цеолитов глинистые известняки нижнего сеномана. Для цеолитсодержащих глинистых известняков характерно наличие многочисленных следов илюедов, образующих пятнистую ихнитовую текстуру. При этом сами хода окрашены в более светлые тона, чем основная масса породы, благодаря чему они хорошо заметны в стенках обнажений и могут служить своеобразным поисковым признаком. Содержание цеолитов в этих известняках достигает 20%. Сопутствующие аутигенные минералы — доломит, пирит, опал-кристобалит, глауконит.

Кремнеземистые известняки распространены преимущественно в северных районах республики. Здесь они слагают практически весь разрез мела, а к югу от г. Сороки — только его верхнюю часть (15—20 м). Как по своему внешнему виду, так и по физическим свойствам эти известняки весьма сходны с писчим мелом, за который они нередко принимались. В том или ином количестве в них почти всегда присутствуют конкреции кремния разнообразной формы и размеров. Цеолитовая минерализация прослеживается практически по всей толще, составляя обычно 1—3% объема породы. В кремневых желваках цеолиты отсутствуют. Повышенные концентрации цеолитов (до 15—20%) отмечаются лишь в нижней части толщи кремнеземистых известняков, вблизи контакта с подстилающими их глинистыми известняками, а иногда и в кровле слоя, на границе с вышележащими трепелами. Мощность прослоев, обогащенных цеолитом, обычно не превышает несколько десятков сантиметров, причем цеолит ассоциируется с аутигенным глобулярным кремнеземом, количество которого достигает 30—40, а иногда и 50%. Заметим, что подобная минеральная ассоциация отмечается нередко среди мел-палеогеновых пород юга и юго-востока Русской платформы [3, 6, 13] и Горного Крыма [12], а также в океанических отложениях в возрастном интервале от позднего мела до плейстоцена включительно [4, 5, 7, 16]. На юго-востоке рассматриваемой территории и за ее пределами вплоть до побережья Черного моря отложения верхнего мела представлены мощной (свыше 400 м) сеноман-туронской толщей высококарбонатных пород, среди которых преобладают писчий мел и мелоподобные мергели. В этих породах цеолиты, как правило, отсутствуют либо отмечаются крайне редко и в ничтожно малых количествах (как, например, в писчем мелу из скв. 341 у г. Сарата).

Таким образом, как по интенсивности цеолитообразования, так и по литологическому составу в пределах Днестровско-Прутского междуречья отчетливо прослеживаются три зоны — северная, центральная и южная. Возникновение этих зон обусловлено закономерной сменой морских фаций с северо-запада на юго-восток от прибрежных (глауконитовые пески, опоки, гезы) к более глубоководным глинисто-карбонатным и карбонатным (писчий мел, глинистые известняки и мергели). При этом максимальные концентрации цеолита тяготеют либо к участкам фациальных замещений кремнистых (опоки, гезы, спонголиты) и глинисто-карбонатных пород (мергели, глинистые известняки), либо к границам литологических комплексов. Следует обратить внимание и на то, что связь цеолитообразования с аутигенным кремнеземом, отчетливо прослеживаемая на севере рассматриваемой территории, в центральной части региона становится менее ощутимой. Здесь в ассоциации с цеолитом выступает обычно глинистое вещество. При этом по мере увеличения в породе количества последнего, как правило, возрастает и содержание цеолита. Несомненно, что такая зависимость имеет не случайный характер, она указывает на генетическое родство этих образований и обусловлена, как показывают наблюдения, наличием примеси аутигенного кремнезема (опал-кристобалита). В породах, содержащих глинистое вещество, но лишенных аутигенного SiO_2 , например в глинистых известняках сеномана Приднестровья или мергелях турона — сенона Причерноморской впадины цеолиты, как правило, отсутствуют. Поэтому богатые цеолитом породы (цеолитовые мергели и др.) кроме глинистого вещества почти всегда (обычно в небольшом количестве) содержат также аутигенный глобулярный кремнезем и спиккулы губок. Химический состав этих пород приведен в табл. 1. Высокие значения MgO здесь обусловлены присутствием доломита.

В описываемых породах цеолиты присутствуют в виде рассеянных кристаллов и их скоплений, образующих часто щетковидные агрегаты. Они выполняют поры и пустоты породы, камерки раковин фораминифер,

Химический состав цеолитовых мергелей Молдавии, %

№ образца	Место отбора	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.	Сумма	CaCO ₃
878	г. Рыбница	40,94	0,50	7,36	3,80	17,43	3,24	1,44	3,24	21,96	99,91	31,2
879	Там же	43,66	0,63	9,39	5,70	14,43	2,16	1,63	3,63	19,64	100,87	25,8
921	г. Дубоссары	50,70	0,50	10,33	9,80	16,83	2,37	Н.о.	0,72	8,45	99,70	30,1
922	Там же	41,16	0,45	6,55	2,52	21,64	1,73	0,90	2,56	22,86	100,37	38,1
10	с. Кирилловка	41,24	0,50	9,01	3,40	17,66	1,49	1,50	1,97	23,64	100,41	31,6
7	Там же	37,78	0,29	9,47	4,98	18,45	3,20	2,17	2,41	21,10	99,85	33,0
5	с. Изворы	32,14	0,44	5,53	4,30	25,61	2,29	0,82	1,53	27,14	99,80	45,8
6	Там же	30,50	0,23	7,01	2,72	26,09	2,29	2,30	1,64	26,32	99,10	46,7
3*	г. Каменка	18,30	0,35	4,12	0,79	39,53	1,33	0,24	0,67	34,82	100,15	70,7

* Цеолитсодержащий глинистый известняк.

полости от растворившихся спикул губок и других органических остатков. Отмечены случаи сонахождения в пустотах цеолита и глобулярного кремнезема. При одновременном образовании этих минералов они равномерно заполняют пространство пустот. Но когда цеолит кристаллизуется первым, он инкрустирует только стенки пор, а их центральная часть заполняется глобулами кремнезема. Чаше, однако, последние отсутствуют совершенно, и тогда практически все пространство оказывается занятым цеолитом, иногда цеолитом и глинистым веществом. Местами цеолит тесно ассоциирует с пиритом, образуя с ним неправильных очертаний обособления (микроконкреции?) с поперечником до 1 мм. В них цеолит включен в виде пойкилитовых вrostков. Такое соотношение минералов указывает на более позднее формирование сульфидного железа. Но нередко отдельные зерна пирита ведут себя как центры кристаллизации и, следовательно, являются более ранними образованиями по сравнению с включающим их цеолитом. В ряде случаев в качестве центра кристаллизации цеолитов выступают густки вторичного кальцита как самостоятельно, так и совместно с пиритом. Кроме того, цеолит образует иногда каймы вокруг зерен глауконита и заполняет в них трещинки синерезиса. Наконец, следует отметить случаи развития цеолита в межспайном пространстве обломочных зерен биотита. Обычно этот процесс сопровождается интенсивным разобщением спайных пластин, их деформацией и частичным замещением.

Данные гранулометрического анализа некарбонатных остатков цеолитовых и цеолитсодержащих пород верхнего мела Молдавской ССР (табл. 2) показывают широкое колебание в них частиц в классах пелита (<0,01 мм) и алевроита. Эти данные свидетельствуют не столько о разнотипном процессе дифференциации вещества во время его переноса и отложения, сколько о специфике условий диагенеза. Так, например, существенное возрастание выхода фракции 0,001—0,005 мм в образцах кремнеземистых известняков, как правило, обусловлено повышенным содержанием в них цеолита, который концентрируется именно в этой фракции. Одновременно резко снижается количество частиц алевроитовой (0,01—0,05 мм) и крупнопелитовой (0,01—0,005 мм) размерности, в которых сосредоточена основная масса глобулярного SiO₂. Отмеченная структурная особенность кремнеземистых известняков может служить надежным признаком для диагностики в них повышенных концентраций цеолитов по результатам механического анализа. Представление о количественно-минералогическом составе некарбонатных остатков можно получить из табл. 3. Из нее видно, что в подавляющем большинстве случаев нерастворимая в 10%-ной HCl часть на 60—70% сложена цеолитом. В пересчете на породу это составляет в цеолитовых мергелях 30—50%, в цеолитсодержащих глинистых известняках до 20% и в крем-

Таблица 2

Гранулометрический состав нерастворимых остатков из цеолитовых и цеолитсодержащих пород верхнего мела Молдавской ССР, %

№ образца	Место отбора	Нерастворимый остаток в 10%-ной HCl	Порода	Фракции, мм					
				>0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001
878	г. Резина, скв. 6	62,0	Цеолитовый мергель	0,64	2,03	45,28	23,09	21,42	7,54
879	То же	71,7	То же	2,27	3,23	51,56	3,63	24,12	15,19
921	г. Дубоссары, скв. 6	67,8	»	—	17,61	28,20	12,04	23,71	18,44
5	с. Изворы, скв. 1	54,2	»	0,12	6,19	20,63	23,00	34,62	15,50
6	То же	45,0	»	0,56	6,11	87,99	2,45	1,83	0,78
10	с. Кириловка, скв. 5	69,7	»	0,74	9,82	32,72	18,11	27,22	12,32
7	То же	63,2	»	23,66	10,38	22,59	14,53	19,74	9,13
3	г. Каменка, обн. 1	29,8	Цеолитсодержащий глинистый известняк	2,22	0,91	31,2	2,69	43,30	19,70
4	г. Каменка, обн. 77	26,0	То же	0,36	1,18	11,45	15,82	33,72	37,64
5	То же	28,0	»	0,45	1,73	11,46	17,09	32,91	36,18
3	»	20,0	»	3,09	3,84	19,59	15,27	26,22	32,00
2	»	27,0	»	0,84	3,16	19,16	15,42	35,20	26,24
24	с. Сенатовка, скв. 8	19,0	Цеолитсодержащий кремнеземистый известняк	0,66	0,83	15,34	29,32	33,0	20,68
6	г. Каменка, обн. 77	16,0	То же	0,24	0,75	2,37	12,63	44,64	39,47
1	г. Каменка, обн. 1	35,0	»	0,17	0,30	14,15	67,40	8,27	11,0
2	То же	31,7	»	0,17	0,51	11,2	2,07	45,2	23,7
698	с. Васильевцы, обн. 83	34,0	Кремнеземистый известняк	1,32	0,28	49,61	40,70	3,68	4,31
10	г. Каменка, обн. 77	35,0	То же	0,86	1,25	49,0	36,65	5,68	6,30
1	с. Наславча, обн. 7	33,5	»	0,26	0,91	37,09	54,54	3,00	5,17

Таблица 3

Примерный количественно-минералогический состав нерастворимых остатков цеолитовых и цеолитсодержащих пород верхнего мела Молдавской ССР

№ образца	Место отбора	Порода	Нерастворимый остаток, %	Главные компоненты, %						Содержание цеолита в породе, % *
				цеолит	глина	глобулярный SiO_2	кварц	глауконит	скелетные остатки губок	
878	г. Резина, скв. 6	Цеолитовый мергель	62,0	50—60	50—40	+	2—5	1—2	—	30—40
879	То же	То же	71,7	60—70	30—40	+	+	+	—	40—50
921	с. Гыртоп, скв. 6	»	67,8	60—70	30—35	1	2—3	1—2	1—2	40—50
922	То же	»	62,0	60—70	30—40	+	+	+	—	35—45
3	г. Каменка, обн. 1	Цеолитсодержащий глинистый известняк	29,8	60—70	20—30	1	+	+	—	18—20
4	г. Каменка, обн. 77	То же	26,0	60—70	20—30	+	+	+	—	15—18
5	То же	»	28,0	60—70	20—30	+	1—2	—	—	17—19
30	с. Сенатовка, скв. 8	»	15,0	50—60	40—50	1—2	+	—	—	8—10
6	г. Каменка, обн. 77	Цеолитсодержащий кремнеземистый известняк	16,0	50—60	25—30	30—40	3—5	+	—	8—10
2	г. Каменка, обн. 1	То же	31,7	50—60	15—20	30—40	+	—	+	15—20
24	с. Сенатовка, скв. 8	»	19,0	50—60	15—20	30—40	+	+	+	10—12
18	То же	»	40,0	30—40	5—10	55—60	1—2	+	1—2	10—15

* Приведены усредненные значения.

**Примерный количественно-минералогический состав размерных фракций
из нерастворимых остатков цеолитовых мергелей окрестности г. Резина (обр. 879)
и с. Кириловка (обр. 10)**

Фракции, мм	Главные компоненты фракций, %									
	Скв. 6, обр. 879					Скв. 5, обр. 10				
	цеолит	глина	глинисто-цеолитовые агрегаты	кварц	пирит	цеолит	глина	глинисто-цеолитовые агрегаты	кварц	пирит
<0,101	+	>90	—	+	—	+	>95	—	+	—
0,001—0,005	60—70	30—40	—	+	—	50—60	40—50	—	+	—
0,005—0,01	60—70	30—40	—	+	—	60—70	30—40	—	+	—
0,01—0,05	70—75	25—30	—	5—10	+	60—70	30—35	—	13—5	+
0,05—0,1			40—50	3—5	+			40—50	5—10	2
0,1—0,25			80—90	3—5	+			60—70	3—5	1—2
0,25—0,5			>90	+	2—3			80—90	2—3	1—2
>0,5				+	90			>90	+	+

Таблица 5

**Примерный количественно-минералогический состав размерных фракций
из нерастворимых остатков цеолитосодержащих глинистых известняков из окрестностей
г. Каменка**

Фракции, мм	Главные компоненты фракций, %									
	Обн. 77, обр. 5					Обн. 1, обр. 3				
	цеолит	глина	глинисто-цеолитовые агрегаты	кварц	глобулярный SiO ₂	цеолит	глина	глинисто-цеолитовые агрегаты	кварц	глобулярный SiO ₂
<0,001	+	>95	—	+	—	+	>95	—	+	—
0,001—0,005	80—90	10—20	—	+	+	70—80	20—30	—	+	1,0
0,005—0,01	70—80	25—30	—	1—2	+	70—80	20—30	—	+	+
0,01—0,05	70—80	25—30	—	3—5	+	80	15—20	—	+	+
0,05—0,1	+	—	>90	3—5	—	+	—	80—90	5—10	—
>0,1	+	—	>90	+	—	—	—	—	—	—

неземистых известняках около 10—15%. Следующими по значимости минералами некарбонатных остатков являются глинистое вещество и аутигенный глобулярный кремнезем. Последний существенную роль играет главным образом в кремнеземистых известняках, составляя в остальных разновидностях цеолитосодержащих пород доли или первые единицы процента. Анализ распределения цеолитов по отдельным фракциям нерастворимых остатков (табл. 4—6) свидетельствует о весьма высоком их содержании в каждой из них (до 80%) при главенствующей роли крупнопелитовых, а в отдельных разностях пород (цеолитовые мергели) также и алевроитовой фракций. Цеолиты присутствуют, правда, в незначительном количестве (1—5%) даже в пелитовой и песчаной фракциях. В последних доминируют обычно глинисто-цеолитовые агрегаты или сростки цеолита, пирита и глауконита. Здесь же бывают обильны цеолитовые псевдоморфозы выполнения раковин фораминифер и спикул губок. Нередко ими слагается почти вся псаммитовая фракция.

В большинстве своем кристаллики цеолитов лишены четких кристаллографических очертаний и обладают неправильной формой. Края зерен неровные, закругленные, зазубренные или извилистые с заливообразными углублениями и бухточками (фиг. 2, а), из-за прорастающего их глинистого вещества некоторые приобретают веретеновидный облик (фиг. 2, г). Реже встречаются хорошо окристаллизованные индивиды (фиг. 2, б, в, е). В цеолитовых мергелях довольно часты кристаллы несовершенных форм (веретеновидного и волокнистого облика). В кремнеземистых известняках преобладают призматические кристаллы таб-

Примерный количественно-минералогический состав размерных фракций из нерастворимых остатков цеолитсодержащих кремнеземистых известняков окрестностей с. Сенатовка (обр. 24) и г. Каменка (обр. 6)

Фракции, мм	Главные компоненты фракций, %									
	Скв. 8, обр. 24					Обн. 77, обр. 6				
	цеолит	глина	глобулярный SiO ₂	кварц + полевой шпат	спиккулы губок и их фрагменты	цеолит	глина	глобулярный SiO ₂	кварц	спиккулы губок и их фрагменты
<0,001	+	>95	+	+	—	+	>95	+	+	—
0,001—0,005	50—60	15—20	20—30	+	—	40—50	3—5	40—50	+	—
0,005—0,01	40—50	10—15	30—40	+	—	80—90	1—2	2—3	7—10	—
0,01—0,05	30—40	5—10	40—50	+	—	70—80	—	2—3	10—15	—
0,05—0,1	20—30	+	20—30	35—40	20—30	70—80*	+	+	10—15	+
>0,1	—	—	—	40	60	90*	—	—	5—10	—

* В указанных фракциях преобладают глинисто-кремнисто-цеолитовые агрегаты (в них 70—60% цеолитов, 10—20% глобулярного SiO₂).

литчатого, столбчатого или шестоватого габитуса, но и их грани нередко бывают частично деформированы и искажены. Иногда отмечаются колленчатые, Т- или крестообразные двойники и гребенчатые сростки (фиг. 2, д). У отдельных кристаллов вследствие раздвоения одной из вершин возникают формы типа «ласточкин хвост» (см. фиг. 2, з). Отмечаются также кристаллы цеолита, наросшие на глобулы аутигенного кремнезема (фиг. 3, а). В отдельных случаях удается проследить целую гамму взаимопереходов, сопровождающихся деформацией глобулярных частиц, из-за чего порой бывает трудно определить минералогическую принадлежность возникшего новообразования (фиг. 3, б, з). Размеры кристаллов колеблются в широких пределах, но чаще всего длина их составляет 5—15, а ширина 2—8 мкм. Они изотропны и лишь в более крупных индивидах обнаруживают слабое двупреломление и отрицательное удлинение. Показатель преломления варьирует от 1,475 до 1,483.

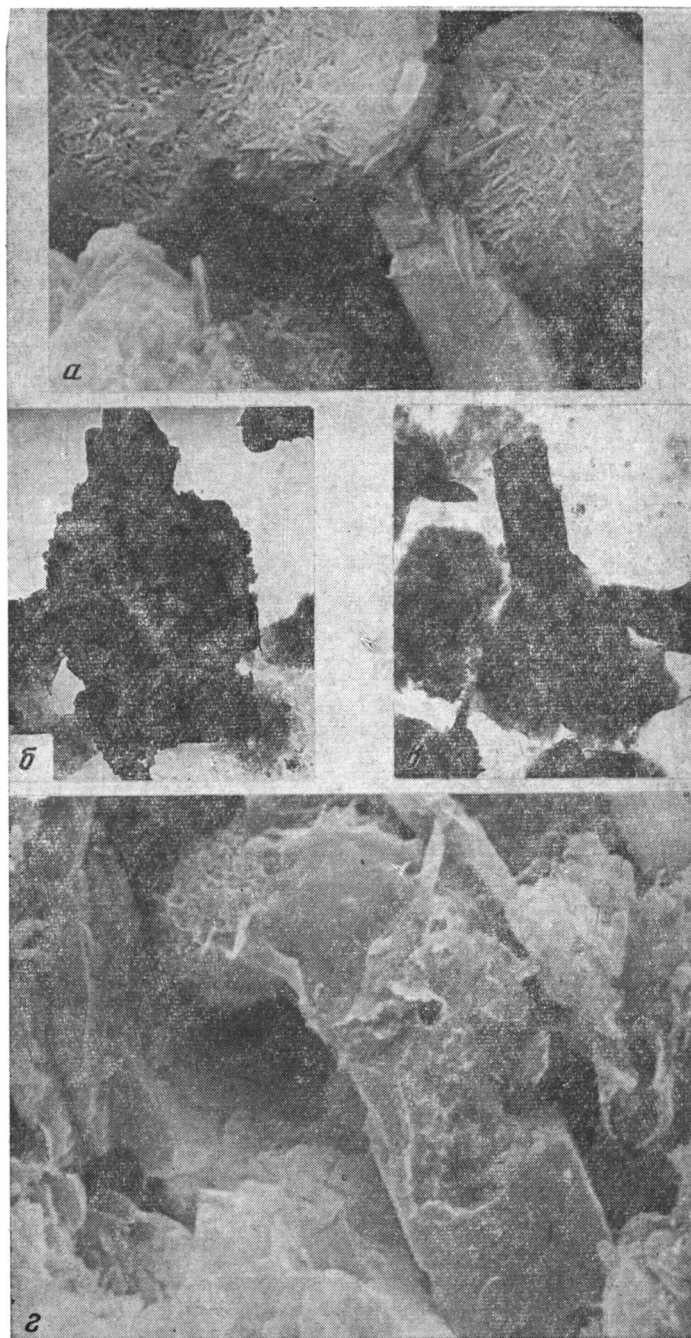
Установлено, что очень мелкие игольчатые кристаллы цеолитов характерны для тонкозернистых мелоподобных известняков, а удлиненно-призматические и широкотаблитчатые формы — для высокопористых иноцерамовых известняков и алевроитов, богатых глауконитом. Наконец, веретенновидные и неправильные кристаллы с неровными, часто корродированными краями преобладают в породах, обогащенных глинистым веществом. Нередко облик кристаллов цеолита определяется формой минерала-предшественника, например опал-кristобалита.

Комплексному исследованию подвергались предварительно обогащенные концентраты различных размерных фракций и нерастворимые в HCl остатки с содержанием цеолита 70—90%, а в отдельных случаях — практически мономинеральные образцы. Результаты рентгенографических анализов некоторых из них приведены на фиг. 4. Согласно этим данным, цеолиты из меловых толщ Молдавии принадлежат клиноптилолиту, его главные рефлексы на дифрактограммах 8,8—8,9; 3,95—3,97 и 2,95—2,97 Å. Слабые отражения, отвечающие межплоскостным расстояниям 11,2—12,6; 4,26 и 3,33 Å, обусловлены примесями иллит-монтмориллонитового минерала, богатого набухающими слоями, и кварца. В образцах 77/31, 77/6 и 6, кроме того, присутствует кристобалит (рефлексы 4,06 и 2,48—2,49 Å). Наблюдаемые вариации интенсивности пиков (9 Å) и (3,96 Å) обусловлены, вероятно, различной степенью совершенства кристаллографических форм клиноптилолита. Вследствие этого даже в одном и том же образце у хорошо окристаллизованного таблитчатого



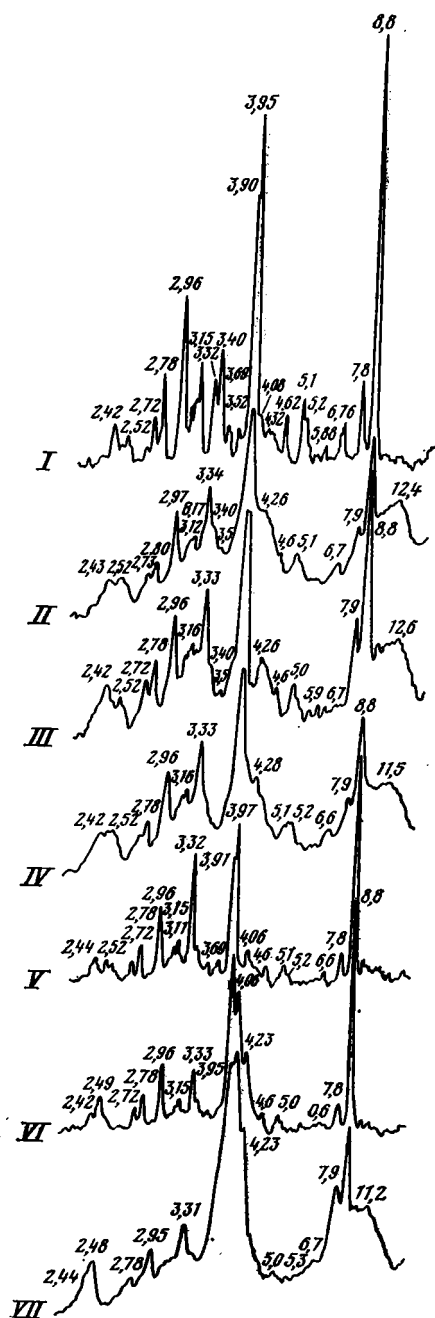
Фиг. 2. Электронно-микроскопические снимки клиноптилолита из верхнемеловых отложений Молдавской ССР

a — корродированный кристалл клиноптилолита, цеолитовый мергель, увел. 15000; таблитчатые кристаллы клиноптилолита, кремнеземистый известняк; *b* — увел. 7500; *c* — увел. 3000; *в* — призматические кристаллы цеолита с включением глинистого вещества, цеолитовый мергель, увел. 3500; *г* — шестоватые, веретеновидные и деформированные кристаллы и кристаллы с раздвоенной конечной гранью типа «ласточкин хвост» (нижняя часть снимка), увел. 5000; *д* — коленчатый двойник клиноптилолита, увел. 10000; *a, б, г, д* — просвечивающий микроскоп (фр. $< 0,001$ мм), *в, е* — растровый микроскоп (произвольные сколы породы)



Фиг. 3. Взаимоотношения кристаллов клиноптилолита с глинистым веществом и глобулярным кристобалит-тридимитом

***а* — сросток глобул кристобалит-тридимита и клиноптилолита, увел. 3500; *б* — клиноптилолитоподобный кристалл с сохранившейся глобулярной матрицей кристобалит-тридимита, увел. 15000; *г* — агрегат монтмориллонита, частично преобразованный в клиноптилолит, увел. 10000; *г* — клиноптилолит-кристобалит-тридимитовый агрегат, увел. 5300; *б, г* — просвечивающий микроскоп (фр. $<0,001$ мм), *а, г* — растровый микроскоп (произвольные сколы породы)**

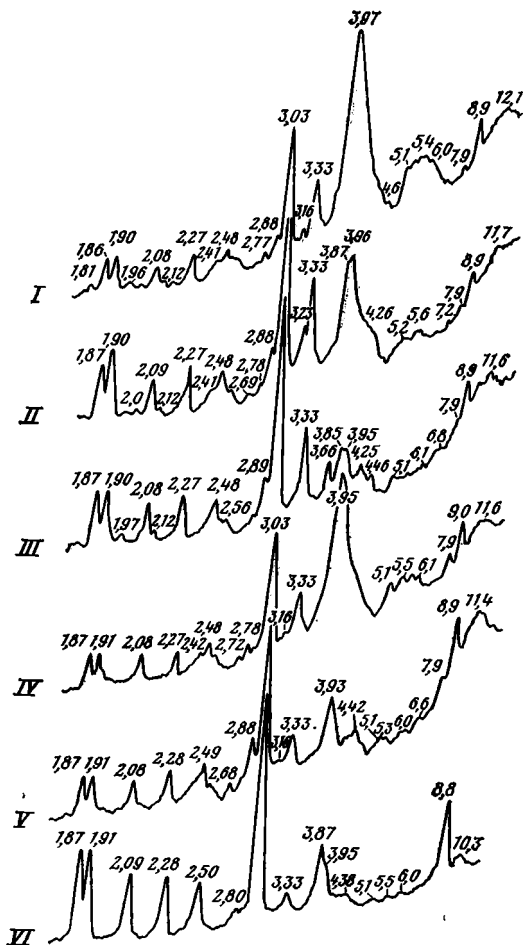


Фиг. 4

Фиг. 4. Дифрактограммы цеолитсодержащих фракций 0,01—0,005 мм кроме I (0,1—0,25 мм) некарбонатной части пород

I—II—цеолитовый мергель г. Резина, обр. 879; III—то же, с. Кирилловка, обр. 10; IV—V—цеолитсодержащий известняк, г. Каменка, обр. 3 и 77/4; VI—VII—цеолитсодержащий кремнеземистый известняк, г. Каменка, обр. 77/6, и с. Наславча, обр. 6.

Фиг. 5. Дифрактограммы цеолитовых и цеолитсодержащих пород I, II, IV, V—цеолитовый мергель, г. Дубоссары, обр. 921 и 922. г. Резина, обр. 879 и 878; III—VI—цеолитсодержащий глинистый известняк, г. Дубоссары, обр. 923 и г. Каменка, обр. 3



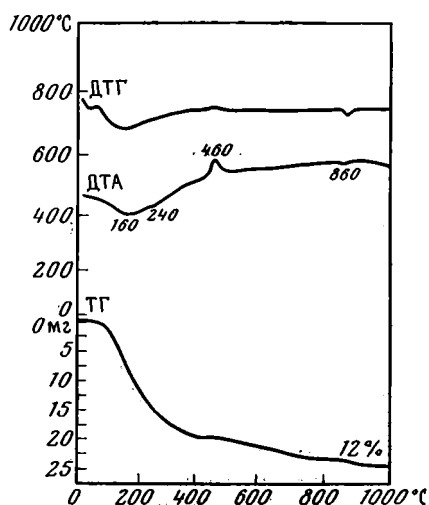
Фиг. 5

клиноптилолита из песчаных фракций интенсивность рефлекса (020) больше, чем (300), тогда как у этого же минерала, но из тонких фракций (где преобладают деформированные кристаллы) имеет место обратное соотношение указанных пиков (см. фиг. 4, кривые I и II). По сравнению с клиноптилолитом из большинства других районов СССР исследованные образцы обнаруживают дополнительный, достаточно интенсивный рефлекс в 3,90—3,91 Å. Клиноптилолит хорошо диагностируется не только в обогащенных им фракциях. На дифрактограммах цеолитовых

и цеолитсодержащих пород также отчетливо проявляются главные рефлексы клиноптилолита: 8,8—9,0 и 3,93—3,97 Å (фиг. 5). Но здесь зафиксирован и весь набор рефлексов, характерный для кальцита, и наиболее интенсивные пики доломита (2,88—2,89 Å) и пирита (2,68—2,72 Å).

Все исследованные образцы отличаются высокой термоустойчивостью, сохраняя кристаллическую структуру до температур выше 500°С. Согласно полученным данным, аморфизация происходит в интервале 850—950°С, что типично для клиноптилолита. Термодифференциальные кривые наиболее богатых клиноптилолитом фракций (более 90%) в общих чертах близки описанным в литературе и отличаются от них лишь в деталях. Для них характерен четко выраженный пологий и асимметричный эндотермический эффект дегидратации с максимумом при 160°С (фиг. 6). На правой растянутой половине плеча намечается едва заметный изгиб при 240°С. Наблюдаемый экзозффект при 460°С, сопровождающийся обычно незначительным увеличением веса навески и обладающий разной интенсивностью у различных образцов, скорей всего вызван

Фиг. 6. Дериватограмма клиноптилолита из цеолитового мергеля (обр. 921, фр. 0,1—0,25, навеска 200 мг, клиноптилолита 95%)



присутствием пирита. Но целиком отнести его за счет окисления сульфидного железа нельзя, так как этот пик в ослабленном виде проявляется также в образцах, в которых пирит рентгеновским методом не обнаружен. В высокотемпературной части кривой ДТА, кроме того, отмечается очень слабый эндотермический эффект при 860°С. Он, вероятно, обусловлен присутствием ничтожной примеси глинистого вещества. Выделение воды, как это и свойственно цеолитам, происходит плавно и однократно; причем большая ее часть (около 90%) удаляется прежде чем температура увеличится до 500°С. Полная потеря веса составляет 11—14%, достигая максимального значения в почти мономинеральном образце.

Адсорбционные свойства исходных цеолитсодержащих пород и полученного из них концентрата клиноптилолита исследовались с помощью вакуумной установки с кварцевыми весами по парам воды и бензола при 25°С. Анализ полученных изотерм адсорбции-десорбции паров воды [11] показывает, что даже исходная порода обладает адсорбционной активностью по парам воды, приближающейся к активности трепела. Причем форма изотерм имеет типичный для смешанопористых сорбентов вид. По мере обогащения образцов клиноптилолитом, при кислотной обработке с последующей отмывкой некарбонатной части от глинистой фракции адсорбционная емкость их заметно возрастает, достигая максимума

Химический состав клиноптилолита и ассоциирующего с ним глинистого вещества из цеолитовых и цеолитсодержащих пород Молдавии

Компонент	г. Каменка, обр. 3		г. Резина, обр. 879		с. Кирилловка, обр. 10		г. Дубоссары			
							обр. 921		обр. 922	обр. 879
	Клиноптилолит, 80–90% фр. 0,01–0,005 мм	Глина, фр. <0,001 мм	Клиноптилолит, 70–80% фр. 0,01–0,005 мм	Глина, фр. <0,001 мм	Клиноптилолит, 70–80% фр. 0,01–0,005 мм	Глина, фр. <0,001 мм	Клиноптилолит, 70% фр. 0,001–0,05 мм	Глина, фр. <0,001 мм	Клиноптилолит, 70–80% фр. 0,01–0,005 мм	Клиноптилолит, 95% фр. 0,1–0,2 мм
SiO ₂	67,94	53,30	65,00	55,04	61,32	55,56	65,44	65,58	66,00	67,36
TiO ₂	0,45	0,62	0,57	Нет	0,57	0,77	0,45	0,51	0,57	Нет
Al ₂ O ₃	11,20	14,59	12,93	16,62	12,82	15,35	12,36	11,38	13,51	11,57
Fe ₂ O ₃	1,30	4,33	2,25	2,05	4,98	4,98	2,27	3,76	1,38	1,68
CaO	2,13	1,0	1,22	0,90	1,27	1,53	0,73	1,13	0,91	1,70
MgO	1,75	5,18	1,57	3,12	2,06	3,13	1,53	2,06	1,75	0,81
Na ₂ O	0,25	0,19	0,27	0,13	1,29	1,23	2,09	1,34	0,25	0,30
K ₂ O	1,72	1,85	2,02	2,95	2,96	3,30	1,87	1,55	1,69	1,56
П.п.п.	12,50	17,84	13,40	18,42	13,06	15,74	12,78	13,40	13,36	14,0
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	10,3		8,6		8,1		8,9		8,2	9,9

Примечание. Образец 3—цеолитсодержащий глинистый известняк, остальные образцы — цеолитовый мергель.

для нерастворимого остатка, содержащего 90% цеолита. Изотерма адсорбции паров воды на изучаемом образце клиноптилолита имеет обратимый характер, типичный для цеолитов, причем адсорбционная емкость по воде 7,1 ммоль/г ($p/p_s=0,5$ и 25°С) приближается к емкости природного клиноптилолита (7,5 ммоль/г), описанного Баррером с сотрудниками [15]. Вместе с тем образцы клиноптилолита адсорбируют бензол незначительно — всего 0,48 ммоль/г при $p/p_s=0,5$. Таким образом, молдавский клиноптилолит обладает явно выраженным молекулярно-ситовым свойством, что подтверждает возможность его практического использования. Рассматривая химические анализы цеолитов (табл. 7), констатируем, что все они независимо от места отбора отличаются высоким содержанием кремнезема и значением отношения $SiO_2:Al_2O_3$ от 8,1 до 10,3, это также типично для клиноптилолита. Для сравнения укажем, что у цеолитов, отнесенных Мамптоном к клиноптилолиту, это отношение равно 8,5—10,5, т. е. практически совпадает с вышеприведенными значениями. Отмечаются колебания в содержании щелочей и кальция. Последний преобладает в обр. 3 из окрестности г. Каменка. В остальных образцах меньше кальция, но больше K_2O+Na_2O .

Содержание K_2O в клиноптилолите варьирует от 1,56 до 2,96% и находится в прямой зависимости от содержания этого компонента в ассоциирующем с ним глинистом веществе. В целом же цифры, характеризующие количество калия в изученных образцах цеолитов, по-видимому, несколько завышены за счет коллоидной фракции, не полностью удаленной из анализируемого материала. Действительно, минимальное количество K_2O (1,56%) определено в практически мономинеральном образце (см. табл. 7, ан. 6). Сравнивая химические анализы клиноптилолита и сопутствующего ему глинистого вещества, нетрудно заметить их сходство. Наиболее ощутимые различия касаются содержания SiO_2 , H_2O и MgO . По сравнению с глинистым веществом клиноптилолит обеднен водой и магнием, но обогащен двуокисью кремния. Завышенное содержание SiO_2 в микронной фракции обр. 921 (см. табл. 7) вызвано примесью в ней кристобалита (до 10%), который регистрируется и рентгенографически наличием рефлексов 4,06 и 2,48 Å. Отмеченная зависимость состава

ва цеолитов от состава глинистого вещества позволяет предположить, что это вещество принимало активное участие в цеолитогенезе. Высвободившаяся из глин часть магния, шла, по-видимому, на образование кристаллов доломита, которых довольно много в породах, обогащенных клиноптилолитом и глинистым веществом. Однако в осадочных образованиях, лишенных цеолитов и обедненных глиной, они отсутствуют или встречаются редко.

Подтверждением сказанному могут служить электронно-микроскопические снимки микронных фракций, на которых в отдельных случаях удается наблюдать бесформенные агрегаты монтмориллонита, преобразованные в длиннопризматические кристаллы клиноптилолита (см. фиг. 3, в). Судя по наблюдаемой картине, можно предположить, что клиноптилолит образуется непосредственно за счет глинистых компонентов осадка, т. е. в результате твердофазного превращения монтмориллонитовых слоев в каркасы цеолита. Согласно имеющимся экспериментальным данным подобные структурные превращения принципиально возможны и в природных условиях могли осуществляться, по-видимому, в больших масштабах в специфической геологической обстановке, в частности в зонах фациальных замещений. Именно здесь на границе двух разнообразных сред (кремнистой и карбонатно-глинистой) достигались оптимальные физико-химические условия и происходила концентрация главных цеолитообразующих компонентов: глинистого вещества и биогенно-осажденного кремнезема (опал-А). Можно предположить, что при достаточно высоких значениях рН растворялся не только кремнезем спикул, но в значительной степени приобретал подвижность и алюминий глинистых веществ, который частично замещался на Si в тетраэдрических сетках с последующей трансформацией структуры минерала-предшественника в структуру цеолита. О резко щелочном характере среды свидетельствует сам процесс цеолитогенеза, предполагающий именно такие условия, и наличие хорошо сохранившихся в породе мельчайших известковых водорослей-кокколитофорид, ажурные панцири которых нередко встречаются в изобилии даже на участках наиболее интенсивного растворения биогенного, обломочного кремнезема и развития клиноптилолита; они могли уцелеть лишь при достаточно высоких значениях рН.

Очевидно, вышеописанный путь цеолитообразования не исключает участия в нем аутигенного SiO_2 более поздних генераций (опал-кристобалита), широко распространенного в отложениях сеномана Молдавской ССР. О том, что это явление действительно имело место, можно судить на основании некоторых фактов. Замечено, что по мере увеличения в породе концентрации цеолитов содержание в ней аутигенного глобулярного кремнезема понижается. Одновременно с этим заметно уменьшаются и размеры глобулярных частиц SiO_2 . При максимально высоких содержаниях клиноптилолита, например в цеолитовых мергелях, аутигенный SiO_2 сосредотачивается уже в микронной фракции либо исчезает полностью, и интенсивной коррозии подвергается терригенный кварц. Наконец, на электронно-микроскопических снимках суспензий можно видеть новообразованные глобулярно-цеолитовые агрегаты, связанные взаимопереходами, что, несомненно, свидетельствует об их генетическом родстве. Это наблюдение подтверждает сообщения в литературе об использовании различных форм SiO_2 при синтезе кристаллов цеолита [2, 5]. Других потенциально возможных источников веществ для образования цеолитов (вулканическое стекло и другие алюмосиликаты) нами не установлено. В составе фракций преобладает комплекс устойчивых преимущественно метаморфогенных минералов: циркон, рутил, турмалин, дистен, ставролит, корунд, апатит. Спорадически присутствуют цоизит, эпидот, сфен, монацит, биотит, мусковит и анатаз. Доминируют мелкие, хорошо окатанные зерна. Среди рудных минералов преобладает аутигенный пирит, подчиненную роль играют ильменит и гематит. Общее

количество акцессорных минералов ничтожно (сотые доли процента веса породы), следовательно, их участие в формировании цеолитовых концентраций исключено. Судя по морфологическим признакам, особенностям локализации в породе и взаимоотношению клиноптилолита с другими минералами, образование его происходило на разных этапах диагенеза как за счет мобилизации аутигенного кремнезема, так и за счет структурной перестройки глинистых минералов.

Наиболее характерными временными веками диагенетического минералообразования меловых толщ Молдавии являются кремнистые и фосфоритовые конкреции. Первые из них представляют собой продукт раннего диагенеза и выделений цеолита не содержат. Фосфоритовые желваки формировались на более поздних этапах диагенеза, в них цеолитовая минерализация отмечается почти повсеместно и бывает весьма обильна [1]. Промежуток между этими двумя этапами, по-видимому, и есть время наиболее активного образования клиноптилолита. Возникновение цеолитов вне связи с пирокластикой открывает перспективу выявления месторождения этих минералов в регионах, где вулканическая деятельность в течение длительного времени не проявлялась, в частности, среди меловых отложений юго-запада Восточно-Европейской платформы. Подтверждением служит широкое распространение высококремнистых осадочно-диагенетических цеолитов в различных породах верхнего мела Молдавской ССР и наличие среди них многометровых толщ с содержанием клиноптилолита до 50%. Обнаружение промышленных концентраций цеолитов этого типа наиболее вероятно в районах Днестровско-Реутского междуречья, особенно в той его части, где происходит смена кремнистого фациального комплекса нижнего сеномана глинисто-карбонатным.

Литература

1. Бургеля Н. К. Гейландит из сеноманских отложений Молдавии.— Изв. АН МССР, 1962, № 4, с. 61—66.
2. Бутузова Г. И. К познанию цеолитов гейландитовой группы.— Литол. и полезн. ископ., 1964, № 5, с. 35—51.
3. Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днестровско-Донецкой впадины. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 80—186.
4. Коссовская А. Г., Муравьев В. И. О тождестве океанических и платформенных цеолит-кристобалитовых пород.— Докл. АН СССР, 1975, г. 223, № 2, с. 431—433.
5. Левитан М. А. Некоторые особенности постседиментационных преобразований океанических отложений.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 5, с. 3—16.
6. Муравьев В. И., Воронин Б. И. Особенности состава цеолитов глауконитово-кремнистой формации и проблема классификации группы клиноптилолита — гейландита.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 12, с. 75—83.
7. Журдмаа И. О., Михина В. В. Литология осадочных и вулканогенно-осадочных пород.— В кн.: Геологические формации северо-западной части Атлантического океана. М.: Наука, 1971, с. 46—50.
8. Перес Ф. С. Клиноптилолит из верхнемеловых отложений Молдавской ССР.— Матер. V конференции молодых ученых Молдавии. Кишинев, 1967, с. 22—25.
9. Перес Ф. С. Новые данные по литологии верхнемеловых отложений Молдавской ССР.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 4, с. 957—960.
10. Перес Ф. С. Новые данные о цеолитах Молдавской ССР.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 977—980.
11. Перес Ф. С., Кренис Г. А., Кердиваренко М. А. Клиноптилолит из верхнемеловых отложений окрестности г. Каменка (Молдавская ССР).— Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1977, № 1, с. 71—74.
12. Шехоткин В. В., Горбач Л. П., Давидиш С. И. Цеолиты группы гейландита в пограничных мел-палеогеновых отложениях горного Крыма.— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 2, с. 137—141.
13. Шуменко С. И., Шевченко А. Я., Супрычев В. А. Электронно-микроскопическое изучение цеолитов из осадочных и вулканогенно-осадочных пород.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 3, с. 104—116.
14. Aleksiev B., Djaurava E. Zeolite rocks: classification and nomenclature.— Докл. Болг. АН, 1974, т. 27, № 3, с. 373—374.
15. Barrer R. M., Makki M. B. *Cand. chem.*, 1964, v. 42, p. 1481.
16. Hein J. R., Scholl D. W., Barran S. R. and Miller J.— *Sedimentology*, 1978, v. 25, p. 155—181.

Институт геофизики и геологии АН МССР,
Кишинев

Поступила в редакцию
9.IX.1980

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.41

ЕЩЕ РАЗ О ЛИТОГЕННЫХ ИСТОЧНИКАХ ВНУТРИЗЕМНОГО ТЕПЛА¹

ШВЕЦОВ П. Ф.

В недавно опубликованных статьях П. П. Тимофеева и А. В. Щербакова [6, 7] широко и по-новому ставится один из актуальнейших для современной литологии вопросов — вопрос об энергетике осадочного породообразования. Эти статьи способствуют постановке и решению более сложной физико-геологической проблемы энергетики процессов развития верхнего яруса литосферы, изучаемого геологами в первую очередь для рационализации поисковых и разведочных работ. Более широкая перспектива открывается перед исследователями литогенных источников и стоков внутриземного тепла. К числу их автор относит и себя, поскольку 15 лет назад опубликовал предварительное, а спустя 7 лет и существенное уточненное физико-геологическое обоснование литификационной гипотезы происхождения некоторых положительных геотермических аномалий. После опубликования статьи «Генерация тепла при катагенезе глинистых осадков за счет аккумулированной ими солнечной энергии» [9] и монографии [10] эта гипотеза стала известной некоторым отечественным и зарубежным литологам. Теперь, когда она оценена в целом положительно и существенно развита рядом специалистов, особенно в монографии Л. А. Назаркина [4], ее можно назвать теорией.

Физико-геологические (геотермодинамические) основы этой теории изложены в двух статьях и монографии [8—10]. Поскольку они выдержали проверку новыми фактами, а также современными теоретическими выводами литологов [4, с. 181—224], то в существенной переработке не нуждаются и здесь не приводятся. Ограничимся лишь новыми фактами, подтверждающими наличие значительных источников тепла в глинистых толщах, находящихся в стадии катагенеза. Данные о плотности потоков внутриземного тепла, нанесенные на карту геотермического режима земной коры территории СССР (1977), сведены в таблицу, показывающую, как увеличиваются эти показатели интенсивности экзотермических физико-химических процессов в разных по возрасту и стадии литификации блоках литосферы. Глинистые толщи верхнего ее яруса в пределах Центрального Предкавказья и под впадинами Каспийского моря — мощные литогенные котлы. Они прибавляют 0,04—0,06 Вт/м² к фоновым глубинным потокам тепла, создавая тем самым сильные положительные геотермические аномалии в нефтеобразующих отложениях молодого возраста.

¹ Статьи печатаются в порядке дискуссии, организованной по инициативе Междугосударственного литологического комитета.

Плотность потоков внутриземного тепла в блоках верхнего яруса литосферы, $\times 10^3$ Вт/м²

Район расположения блоков	Возраст глинистых толщ	Число измерений плотности теплотоков	Интервал значений плотности теплотоков
Украинский кристаллический массив	Докембрийский	18	2—4
Днепровско-Донецкая впадина	Палеогеновый и меловой	12	4—6
Центральное Предкавказье	Неогеновый и палеогеновый	25	8—10
Каспийское море и дельта Волги	Антропогеновый и неогеновый	8	>10

Состав и состояние глинистых осадков и пород верхнего яруса литосферы под акваторией Каспийского моря охарактеризованы кратко в монографии автора [10, с. 102—105]. В пределах Бакинского архипелага они исследованы детально до глубины 1200 м специалистами по морской и инженерной геологии [5]. Главная особенность состава изученных субаквальных осадков — преобладание гидрослюды, т. е. вторичного минерала, поверхность которого характеризуется максимальным запасом потенциальной (свободной) энергии. Интервал глубин 250—300 м (от поверхности дна) можно рассматривать как зону перехода из стадии диагенеза субаквальных глинистых осадков к стадии катагенеза глинистых пород. Глубже 600—700 м (до 1255 м и, видимо, ниже) идет зона интенсивного катагенеза глин с преобладанием в их коллоидной фракции (размеры частиц 0,001 мм) гидрослюды.

Зону катагенеза антропогеновых и неогеновых глин, совпадающую с интервалом 700—3500 м (от дна Каспийского моря), можно принять за главный теплопроизводящий ярус субаквальной литосферы. Он выделяет тепло в количествах (0,02—0,03 Вт/м²), достаточных для увеличения плотности глубинных теплотоков до 0,1 Вт/м². Подобная плотность потоков внутриземного тепла в 2,5—3 раза больше измеренной в докембрийских кристаллических щитах (см. таблицу). Таким образом, нефтеобразование в субаквальных мощных толщах молодых глин идет одновременно с необходимым для этого биогеохимического процесса интенсивным теплообразованием. Сходные геотермические явления имеются, видимо, в глубокой юго-западной части оз. Байкал. До недавних измерений плотности теплотоков в литосфере Байкальской впадины она относилась к области охлаждения [1]. Первые измерения этой величины, наиболее полно характеризующей геотермическую обстановку под юго-западной глубокой частью Байкала, были произведены всего лишь 15 лет назад [3]. Плотности потоков внутриземного тепла оказались столь большими, что в достоверность их трудно было поверить. Однако вскоре они подтвердились другими точными (в физико-геологическом смысле) измерениями.

Геотермическую обстановку в глубокой юго-западной части Байкала охарактеризовали и традиционно (исходя из учета только глубинных факторов) объяснили иркутские геологи и геофизики [2]. «Количественная интерпретация геотермических аномалий, — заключают они, — позволила обнаружить, что источник кондуктивного теплового потока, создающий геотермическую аномалию в районе оз. Байкал, расположен на глубине около 20 км (имеется в виду глубина его центра тяжести). Предполагается, что этот источник представляет собой зону повышенной трещиноватости, возникшую в результате разрушения материала земной коры при сильных землетрясениях, гипоцентры которых располагаются на указанной глубине. В эту зону тепло из верхней мантии переносится конвективно с потоком вещества, в котором преобладают водные флюиды и газовые эманации» (с. 83—84). С этим выводом можно согласиться

лишь после получения ответов на три простых термофизических вопроса. Почему наиболее плотный глубинный поток приурочен к максимальному термическому сопротивлению в верхнем ярусе литосферы — толще терригенных глинистых осадков в Байкальской впадине? Входит ли эта толща мощностью до 6—8 км в зону повышенной трещиноватости сейсмического происхождения, поскольку пластичность и способность к быстрому уплотнению насыщенных водой глинистых образований под большими нагрузками (включая динамические сейсмические толчки) установлены теорией и экспериментами? Почему малы плотности потоков глубинного тепла в примыкающем горно-складчатом обрамлении, характеризующемся большой кондуктивной и конвективной теплопроводностью? Потоки глубинного тепла (из выступа астеносферы) должны бы устремиться прежде всего и в большей своей части в скалистое обрамление Байкальской впадины, глубокие части которой заполнены мощной толщей слабо теплопроводных глинистых осадков.

Нам кажется, что основной источник исключительно плотного теплового потока, создающий геотермическую аномалию в юго-западной части Байкала, расположен в интервале глубин 0,5—5 км (от дна озера) и представлен он таким же литогенным котлом, какой имеется в донной литосфере Среднекаспийской (Дербентской) впадины на тех же глубинах [10, с. 98—107]. Авторы работы [2] считают, что «по геофизическим данным, мощность кайнозойских слабо литифицированных континентальных отложений» в южной котловине Байкальской впадины достигает 7000 м, а в северной — 4500 м. В слабо литифицированных терригенных образованиях юго-западной части Байкала преобладают алевроиты; большой процент заключенных в них вторичных минералов составляют гидрослюды. Таким образом, и здесь, как и в Среднекаспийской впадине, имеются колоссальные запасы потенциальной поверхностной энергии дисперсных частиц, составляющих пылевато-глинистые осадки Байкала. Мощность таких образований в юго-западной части Байкальской впадины превышает, видимо, интервал глубин, в котором идет катагенез пылевато-глинистой породы. При этих условиях литогенная генерация тепла в количествах, достаточных для удвоения и утроения плотности глубинного теплового потока (из докембрийского и палеозойского фундамента), представляется закономерным процессом.

Литература

1. Корытникова Н. Н. Влияние водных бассейнов на тепловой режим прилегающих участков земной коры.— Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1940, № 1, с. 17—32.
2. Лысак С. В., Зорин Ю. А. Геотермическое поле Байкальской рифтовой зоны. М.: Наука, 1976, 92 с.
3. Любимова Е. А., Шелягин В. А. Тепловой поток через дно оз. Байкал.— Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 6, с. 1321—1325.
4. Назаркин Л. А. Влияние темпа седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд-во СГУ, 1979, 336 с.
5. Поляков А. С., Осипов В. И. и др. Изменения микроструктуры и физико-химических свойств глинистых отложений Бакинского архипелага при переходе их из стадии диагенеза в стадию катагенеза.— Инж. геология, 1979, № 5, с. 29—40.
6. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Энергетические аспекты осадочного процесса.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 595—598.
7. Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблема энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
8. Швецов П. Ф. К термодинамическим основам теории физического выветривания скальных пород.— В кн.: Вопросы инженерно-геологического изучения процессов и кор выветривания. М.: Изд. МГУ, 1971, с. 26—31.
9. Швецов П. Ф. Генерация тепла при катагенезе глинистых осадков за счет аккумулярованной ими солнечной энергии.— Сов. геология, 1973, № 4, с. 37—48.
10. Швецов П. Ф. Геотермические условия мезозойско-кайнозойских нефтеносных бассейнов. М.: Наука, 1974, 130 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИКИ СТРАТИСФЕРЫ¹

ПЕРЕЛЬМАН А. И.

Намечая в середине 30-х годов исторические этапы анализа геохимических процессов, А. Е. Ферсман выделил особый энергетический этап, началом которого считал 1930 год. Во введении к III тому «Геохимии» ученый писал: «Энергетический подход к анализу динамически развивающихся процессов природы является для нас конечной целью наших исканий, и поэтому мы пытаемся ввести его во все анализы тех проблем парагенезиса, которым посвящена настоящая книга и которые мы хотим изучать не только и не столько статически, сколько динамически» [25].

Как известно, Ферсман не ограничился декларацией о необходимости энергетического анализа — он проделал грандиозную работу в этом направлении, заложил основы геоэнергетической теории. Начавшаяся вскоре Великая Отечественная война направила все силы ученого на помощь фронту, а смерть его в мае 1945 г. не позволила завершить геоэнергетическую теорию. Тем не менее многие построения А. Е. Ферсмана в этой области имеют основополагающий характер и не устарели до сих пор. К вопросам геоэнергетики неоднократно обращались В. И. Вернадский [3, 4] и В. М. Гольдшмидт [26]. Таким образом, энергетический подход к миграции элементов в земной коре был характерен уже для первых шагов развития геохимии и ярко проявился в трудах ее великих основоположников.

Начиная с 50-х годов широкое распространение приобрел термодинамический анализ геохимических процессов. В СССР этому много способствовали труды Д. С. Коржинского и его школы (В. А. Жариков, А. А. Маракушев и др.). Оригинальные и глубокие идеи об источнике энергии эндогенных геохимических процессов были высказаны Н. В. Беловым и В. И. Лебедевым [1, 8]. Уделялось внимание и энергетике экзогенных процессов, в том числе и осадкообразования. В СССР различные подходы к этому вопросу разрабатывались в трудах Б. Б. Полянова [17], Л. В. Пустовалова [20], А. А. Саукова [22], В. И. Лебедева [9], Н. М. Страхова [23], М. М. Ермолаева [6], А. И. Перельмана [11], Ф. А. Летникова [10]; за рубежом — в работах Р. М. Гаррелса [5] и других ученых. Обстоятельный анализ энергетики осадочного процесса выполнен П. П. Тимофеевым и А. В. Щербаковым [24], подробно рассмотрены потенциальные источники тепловой энергии в земной коре и тепловые эффекты различных природных процессов. Приводимые этими авторами конкретные примеры термических аномалий на территории СССР весьма убедительны, в связи с чем их общие выводы хорошо обоснованы.

Настоящая статья посвящена другим вопросам энергетики осадочной оболочки — процессам выделения свободной энергии, за счет которой совершается химическая работа. В качестве методологической основы такого анализа мы используем гениальные построения В. И. Вернадского о роли живого вещества в земной коре с их последующей конкретизацией и развитием в трудах Б. Б. Полянова и других ученых.

Вслед за В. И. Вернадским главным источником свободной химической энергии в стратисфере мы считаем биохимические (главным образом микробиологические) процессы разложения органических веществ. В ходе этих процессов в среду осадко- и пороодообразования выделяются такие химически активные вещества, как CO_2 , H^+ , H_2S , разнообразные органические соединения, NH_3 и т. д. Чем энергичнее протекает разло-

¹ Статьи печатаются в порядке дискуссии, организованной по инициативе Междуведомственного литологического комитета.

жение органических веществ, тем интенсивнее происходят геохимические процессы, важнейшими параметрами которых служат щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные характеристики среды [15, 16]. Наиболее энергично разложение органических веществ осуществляется в илах теплых морей и почвах гумидных тропиков, т. е. в областях наибольшего напряжения геохимических процессов, наиболее энергичного диагенеза и выветривания. Но разложение органических веществ наблюдается и в холодных глубоководных илах, и в горизонтах подземных вод, и во многих других обстановках, где протекает осадочный процесс. В водоносных горизонтах, в частности, происходит значительное преобразование водовмещающих пород, эпигенетическая их каолинизация, гидрослюдизация, карбонатизация, огипсование, ожелезнение, оглеение и т. д. За время геологической истории осадочные толщи значительно переработаны подземными водами [11]. Таким образом, благодаря деятельности макро- и микроорганизмов иловые и подземные воды обогащаются свободной энергией, которая является главным фактором геохимических изменений в стратифере.

Богатство свободной энергией определяет важную геохимическую особенность стратиферы — неравновесность: почвы, илы, водоносные горизонты подземных вод — это, как правило, неравновесные системы. В соответствии со вторым законом термодинамики все процессы в осадочной оболочке направлены в сторону достижения равновесия, однако оно часто не достигается, так как в результате разложения органических веществ и других процессов в систему поставляются вещества с противоположными свойствами. Особенно резко выражена неравновесность в почвах и илах мелководных водоемов (рек, озер, шельфа). Так, в озерных водах гумидных ландшафтов всегда присутствует органическое вещество — сильный восстановитель и свободный кислород — сильный окислитель. Процессы окисления органических веществ протекают непрерывно, но новые поступления свободного кислорода из воздуха и в результате фотосинтеза водных растений, а также органических веществ делают систему стационарно неравновесной [13, 14]. Менее неравновесны глубоководные илы, глубокие водоносные горизонты, но поскольку там есть жизнь, то и эти системы принципиально неравновесны. Итак, **сосуществование химически активных веществ с противоположными свойствами — характерная особенность систем диагенеза и эпигенеза (водоносных горизонтов).** В этом мы видим частное проявление общего закона развития — закона единства и борьбы противоположностей и полагаем, что данное явление должно привлечь внимание не только геохимиков, но и философов [12].

Неравновесность систем стратиферы заставляет осторожно относиться к использованию законов **равновесной термодинамики** при изучении осадочного процесса. Это относится, в частности, к трудам Р. М. Гаррелса и его многочисленных последователей. Соответствующие выводы часто создают лишь видимость объяснения, ошибки которого особенно трудно преодолеваются в связи с огромным и, конечно, вполне заслуженным авторитетом термодинамики. Приведем только один пример весьма распространенного заблуждения, связанного с применением термодинамического принципа Ле Шателье к осадкообразованию. Особенно пропагандировал этот принцип Л. В. Пустовалов, который писал: «Изучая явления осадкообразования, мы буквально на каждом шагу сталкиваемся с проявлениями этого чрезвычайно важного закона². Действительно, минералы магмы образуются при высоком давлении, а затем выходят на поверхность, где господствует давление всего лишь в одну атмосферу; в соответствии с принципом Ле Шателье магматические минералы при своем разложении дают в зоне осадкообразования целый

² Имеется в виду принцип Ле Шателье.

ряд минеральных новообразований, общий объем которых превышает их начальный объем, чем частично каждый раз как бы компенсируется давление.

Понижение температуры, которое испытывают магматические минералы при выходе их из зоны магмы на земную поверхность, в какой-то мере вознаграждается тем теплом, которое выделяется при реакциях их химического разложения» [20, с. 152]. Аналогичные положения развивали швейцарский ученый Х. Пальман [27] и советский почвовед А. А. Родэ [21]. Такие построения ошибочны, так как в них не учитывается неравновесность характеризующих систем: минералы изверженных пород образовались не в почвах и илах, и поэтому принцип Ле Шателье здесь не применим, хотя на первый взгляд все выглядит очень логично в соответствии с законами термодинамики.

Поступление свободной химической энергии в стратисферу продолжается непрерывно миллиарды лет — с момента появления жизни на Земле. Эти процессы направлены на уменьшение энтропии стратисферы, увеличение ее дифференциации, разнообразия, сложности. Поэтому осадочная оболочка — значительно более сложная и дифференцированная система, чем залегающие глубже гранитный и базальтовый слои, верхняя мантия [16]. Действительно, в стратисфере дифференциация химических элементов приводит к образованию огромных масс осадочных пород, состоящих из двух основных элементов, например Si и O (олигомиктовые кварцевые пески, содержащие местами 99% SiO_2) или Na и Cl (залежи поваренной соли). Еще грандиознее аккумуляции известняков, состоящих из трех основных элементов (Ca, O, C) и т. д. Эта дифференциация увеличивалась в ходе геологической истории, так как, например, в палеозое не было многочисленных мезозойско-кайнозойских месторождений солей, углей, известняков и т. д. Таким образом, **постоянное поступление солнечной энергии, преобразованной живым веществом в энергию геохимических процессов, делает стратисферу открытой динамической неравновесной системой, энтропия которой уменьшается в ходе геологической истории.**

Чрезвычайно плодотворным для разработки проблем энергетики стратисферы было введение в науку понятия о геохимических аккумуляторах, т. е. химических элементах, аккумулирующих солнечную энергию в верхней части земной коры и отдающих ее в глубоких горизонтах [1]. «Классическими» геохимическими аккумуляторами являются углерод и водород, заряжающиеся энергией при фотосинтезе — образовании органических веществ из CO_2 и H_2O . Логично предположить, что и другие химические элементы — Si, Al, Mg, Ca и т. д., входя в состав живого вещества и образуя сложные органические соединения с ковалентными связями, также становятся геохимическими аккумуляторами.

В. И. Лебедев и Н. В. Белов, исходя из кристаллохимических данных, высказали замечательную гипотезу, согласно которой Al, возможно, Mg и другие элементы также могут быть геохимическими аккумуляторами, определяя накопление солнечной энергии в кристаллическом веществе Земли — глинистых минералах [1, 9]. Эта гипотеза подверглась критике в трудах Д. С. Коржинского [7], однако, как показала дискуссия, его аргументы не бесспорны. В. И. Лебедев и Н. В. Белов обратили внимание на различия структуры силикатов, образующихся на земной поверхности и при кристаллизации из магмы. Алюминий в магматических минералах находится в кислородных тетраэдрах. Он окружен, как правило, четырьмя атомами кислорода. Межатомное расстояние Al—O составляет 0,16—0,175 нм (нанометр = $1 \cdot 10^{-9}$ м). Во многих минералах осадочных пород и почв алюминий находится в кислородных октаэдрах и окружен шестью атомами кислорода, в связи с чем межатомное расстояние Al—O увеличивается до 0,18—0,2 нм. Следовательно, при образовании глинистых минералов на поверхности расстояние между атома-

ми Al и O возрастает, на что затрачивается энергия, так как между атомами существуют силы притяжения. Поэтому глинистые минералы земной поверхности, по Н. В. Белову и В. И. Лебедеву, обладают большим запасом внутренней энергии, чем алюмосиликаты магматических пород. Источником этой энергии в конечном счете является солнечное излучение.

При погружении на большие глубины и переплавлении глинистых минералов из магмы кристаллизуются полевые шпаты. Расстояние между алюминием и кислородом снова уменьшается, а поглощенная в биосфере энергия выделяется. Глинистые минералы выступают, следовательно, в роли своеобразных горючих ископаемых, которые в отличие от угля отдают заключенную в них энергию лишь при высоких температурах плавления пород. Н. В. Белов и В. И. Лебедев не рассматривали механизм накопления солнечной энергии глинистыми минералами, так как решение этого вопроса находится за пределами методов кристаллохимии. Как было показано нами [14], характеристика такого механизма содержится в трудах Б. Б. Полюнова, посвященных генезису глинистых минералов в почвах [18, 19]. На основе экспериментов и наблюдений в природе Б. Б. Полюнов показал, что при разложении органических остатков в почвах освобождающиеся SiO_2 , Al_2O_3 , MgO могут вступать во взаимодействие, образуя глинистые минералы³. Последние, таким образом, не менее биогенны, чем гумус, образующийся в процессе разложения органических остатков из C, H и O. Этот механизм хорошо объясняет аккумуляцию солнечной энергии глинами, которые с энергетических позиций оказываются аналогами углей.

Нами рассмотрены лишь некоторые аспекты энергетики стратисферы. Изменение вещества, энергии, информации — три стороны любого процесса, протекающего в земной коре, в том числе и в осадочной оболочке. До сих пор главное внимание исследователей было направлено на изучение преобразования вещества, тогда как значение одновременно протекающего преобразования энергии явно недооценивалось. Вслед за П. П. Тимофеевым и А. В. Щербаковым мы полагаем, что дальнейшее развитие исследований в данном направлении представляется весьма актуальным.

Литература

1. Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1952, вып. 7, с. 73—80.
2. Белов Н. В., Лебедев В. И. Источники энергии геохимических процессов. — Природа, 1957, т. 5, с. 11—20.
3. Вернадский В. И. Избр. соч. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 696.
4. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
5. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
6. Ермолаев М. М. Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового океана. — В кн.: Миграция химических элементов при процессах выветривания. М.: Наука, 1966, с. 13—45.
7. Коржинский Д. С. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1, с. 52—64.
8. Лебедев В. И. К проблеме каолинового ядра. — Докл. АН СССР, 1946, т. 5, № 1, с. 57—60.
9. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1957, 342 с.
10. Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое средство) и применение их в геохимии. М.: Недра, 1965, 116 с.
11. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). 2-е изд. М.: Недра, 1965, 272 с.
12. Перельман А. И. Очерки философии наук о Земле. М.: Знание, 1972. 48 с.

³ Как и многие другие, глинистые минералы полигенетичны и образуются также в результате других процессов — гидротермального метасоматоза, выветривания полевых шпатов и т. д.

13. *Перельман А. И.* Геохимия биосферы. М.: Наука, 1973, 68 с.
14. *Перельман А. И.* Геохимия ландшафта. 2-е изд. Высшая школа, 1975. 342 с.
15. *Перельман А. И.* Биокосные системы Земли. М.: Наука, 1977. 160 с.
16. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1979, 422 с.
17. *Полынов Б. Б.* Кора выветривания. Л.: Изд-во АН СССР, 1934. 242 с.
18. *Полынов Б. Б.* О геологической роли организмов.— Вопросы географии. Сб. 33. М., 1953, с. 45—64.
19. *Полынов В. Б.* Первые стадии почвообразования на массивно-кристаллических породах. Избр. тр. Изд-во АН СССР, 1956, с. 392—407.
20. *Пустовалов Л. В.* Петрография осадочных пород. ч. 1. М.: Гостоптехиздат, 1940, 476 с.
21. *Родэ А. А.* Подзолообразовательный процесс. М.: Изд-во АН СССР, 1937. 352 с.
22. *Сауков А. А.* Геохимия. М.: Наука, 1966. 488 с.
23. *Страхов Н. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 536 с.
24. *Тимофеев П. П., Щербаков А. В.* Проблема энергетики осадочного процесса.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1, с. 3—22.
25. *Ферсман А. Е.* Геохимия. Т. III. Л.: ОНТИ, 1937, 504 с.
26. *Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, 1954. 730 p.
27. *Pallman H.* Die Bodentypen der Schweiz.— Mitt. Geb. Lebens mitteluntersuch. and Hyg., Bern, 1933, B. XXIV, S. 66—82.

ИГЕМ АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
14.IV.1981

ХРОНИКА

УДК 553.64

ТРЕТЬЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФОСФОРИТАМ

ЯНШИН А. Л., ИЛЬИН А. В.

17—28 июня 1980 г. в Монгольской Народной Республике проходила Третья Международная конференция по фосфоритам, организованная в рамках проекта № 156 Международной программы геологической корреляции ЮНЕСКО. Конференция состояла из семинара, проводившегося в Улан-Баторе, и полевых экскурсий на месторождения фосфоритов Хубсугульского бассейна на севере страны. В конференции участвовало 34 ученых, представлявших 9 стран — Австралию, Великобританию, Индию, Колумбию, МНР, Непал, СССР, США, ФРГ.

Предложение о проведении одной из конференций проекта № 156 в Монголии было высказано еще в 1978 г. на первой консультативной встрече в Москве. В 1979 г. президент Академии наук МНР *Б. Ширендыб* официально уведомил руководителей проекта о том, что Академия наук МНР приглашает провести Третью Международную конференцию по проекту № 156 «Фосфориты» в Монголии в июне 1980 г. Это приглашение было с благодарностью принято.

Подготовка и проведение конференции осуществлялись преимущественно в Геологическом институте АН МНР. Практические мероприятия по проведению экскурсии в Хубсугульском аймаке были успешно выполнены благодаря руководству аймака, в частности тов. Темен-Улдия. В осуществлении полевых экскурсий большую помощь оказала совместная Советско-Монгольская геологическая экспедиция АН СССР и АН МНР. По просьбе АН МНР и в соответствии с распоряжением Президиума АН СССР в подготовке конференции участвовал ряд институтов АН СССР — геологический, литосферы, земной коры, геологии и геофизики. Работы координировались оргкомитетом, который возглавлял вице-президент АН МНР акад. Д. Цегмид. Общее руководство осуществлялось акад. Б. Ширендыбом в МНР и акад. А. Л. Яншиным в СССР.

Большая часть докладов была зачитана на семинаре, проводившемся в Улан-Баторе в недавно построенном Доме советской науки и техники, несколько докладов — в полевом лагере, в вечерние часы после дневных полевых экскурсий. Рабочими языками служили русский и английский. Семинар был обеспечен квалифицированным синхронным переводом. Заслушанные на семинаре доклады по тематике можно разделить на четыре категории.

1. **Региональная геология.** Доклады *Б. Лувсанданзана* (МНР) и *Н. С. Зайцева* (СССР) посвящены характеристике геологического строения и развития Монголии и прилегающих районов Сибири. *Д. Доржнамжа* (МНР) в своем докладе осветил вопросы стратиграфии позднекембрийских — кембрийских отложений Северной Монголии и проблемы биостратиграфического расчленения этих отложений. У зарубежных ученых, не имевших достаточно четкого представления о регионе, доклады по региональной геологии вызвали большой интерес. Выслушав эти доклады, участники конференции получили определенное представление о геологии тех районов, в которых состоялись полевые экскурсии.

2. **Геология месторождений фосфоритов** рассматривалась во многих докладах. Австралийские ученые посвятили свои выступления бассейну Джорджина. *П. Говард* и *К. Роджерс* продемонстрировали интересные новые материалы по месторождениям Ди-Три и Дачес, в частности данные, полученные в процессе временной эксплуатации месторождения Дачес. Оба месторождения сформировались в чрезвычайно мелководной обстановке. Мелководные условия зачастую менялись на субаэральные, засвидетельствованные эрозийными каналами, промоинами и выветриванием только что сформировавшихся фосфоритов в наземных условиях. *П. Саутгейт* рассказал о так называемых хардграундах (буквально твердых грунтах) или специфических образованиях в толще кембрийских карбонатных пород бассейна Джорджина, которые отвердели ранее, чем

подстилающие и перекрывающие их осадки. Отвердевание осадков обусловлено активизацией гидродинамической обстановки, в частности интенсивными придонными течениями и как следствие этого — прекращением седиментации. Хардграунды, имевшие вначале карбонатный состав, затем в процессе диагенетического замещения карбоната фосфатом приобрели существенно фосфатный состав. Он считает, что хардграунды формации Тортона, являющейся стратиграфическим аналогом фосфатоносной формации Битл-Крик и расположенной в нескольких десятках километров от фосфоритовых месторождений по направлению в глубь бассейна, были ареной, на которой осуществлялась фиксация фосфора из морской воды в осадок.

Фосфат, фиксировавшийся на поверхности хардграундов, затем в результате разрушения самих хардграундов переносился по затвердевшим поверхностям и в ловушках вблизи берега скапливался, формируя месторождения. Тезис о том, что месторождения фосфоритов не являются инситными, а представляют собой скопления фосфатных зерен, возникших благодаря разрушению и транспортировке каких-то других фосфатных образований, прозвучал и в ряде других докладов. В соответствии с этим условия формирования месторождений фосфоритов, реконструируемые при их изучении, еще не являются условиями фосфогенеза. Обращалось внимание на необходимость постановки таких работ, которые пролили бы свет на условия фиксации фосфора.

П. Притчард сообщил о древнейших фосфоритах геосинклинали Пайн-Крик в Северной Австралии, прорванных интрузиями с абсолютным возрастом 1860 млн. лет и относящихся к среднему или нижнему протерозою. Они состоят из апатит-кварц-гематитовых и апатит-кварц-амфиболовых пород и повсеместно сопровождаются высокими концентрациями урана. По возрасту и составу они весьма близки к фосфоритам известного месторождения Рам-Джанг, находящегося в соседних районах Северной Австралии.

Р. Чоудхури (Индия) продемонстрировал новые материалы по рифейским фосфоритам Раджастана, где помимо так называемых строматолитовых фосфоритов обнаружены также слоистые (пластовые) фосфориты вне связи со строматолитами. Результаты изучения древних фосфоритов в Непале, локализованных в составе формации Барахакштра, сообщил *Р. Башьял*. Новые данные по фосфатности Восточного Саяна обобщены *Э. А. Егановым* (СССР), который выделяет здесь несколько суббассейнов, сформировавшихся по всей вероятности, одновременно с Хубсугульским бассейном. В разрезе вендско-кембрийских толщ, по мнению докладчика, выделяются три цикла, в нижнем из которых фосфориты пока не обнаружены, а в среднем и верхнем имеются крупные скопления их.

Мезозойско-кайнозойские фосфоритовые месторождения охарактеризованы в докладах *С. Риггса* (США) и *Ф. Замбрано* (Колумбия). Миоценовые месторождения восточного побережья США, в том числе и вновь найденные на шельфе Северной Каролины, обнаруживают четкий структурный контроль. Выделяются структуры трех порядков. Первые, например поднятия Окала во Флориде, контролируют распределения фосфатных фаций и соответственно размещение фосфатоносных отложений, вторые регулируют распределение ловушек, которые были наиболее благоприятны для скопления фосфатных компонентов (преимущественно пеллет или зерен) и третьи контролировали размещение самих месторождений. В Колумбии верхнемеловые — палеогеновые фосфориты обнаружены в Восточной Кордильере на протяжении около 600 км. Они приурочены к формации Ла Муна. Предполагаемые запасы составляют около полумиллиарда тонн. Большой интерес вызвали сообщения *А. С. Михайлова*, *В. И. Покрышкина* и *Н. И. Юдина* (СССР), посвященные различным проблемам фосфатной геологии.

3. Проблемы современного (четвертичного) фосфатонакопления затронуты в докладах американских ученых. *В. Барнетт* охарактеризовал четвертичное фосфатонакопление на шельфе Чили и Перу. По данным абсолютного датирования установлено, что фосфатонакопление происходило эпизодически и было связано с соответствующими крупномасштабными изменениями, происходившими в океане, например изменениями океанических циркуляций, температур придонного слоя воды, концентраций растворенных в воде питательных веществ. Эти изменения в свою очередь были связаны с глобальными колебаниями количества биомассы в океанах, периодами расширения ареалов кислородного минимума, гляциальными эпохами и повышением уровня карбонатной компенсации. *А. Зиглер* также поддержал идею о том, что условия, благоприятствующие фосфатонакоплению, возникали эпизодически и в общем довольно редко, представляя собой весьма уникальный набор факторов, важнейшим из которых является климат. *С. Риггс* обратил внимание на то, что миоценовые, плиоценовые и плейстоценовые фосфориты Байа Калифорния в Мексике чередуются с мощными толщами вулканитов, которые однозначно привязываются к определенным стадиям раскрытия Калифорнийского рифта. Такую же непосредственную связь со специфическими периодами формирования рифта и вулканизмом обнаруживают фосфориты, встречающиеся совместно с глауконитом в диатомитовых осадках по бортам рифта.

4. Общие проблемы фосфатонакопления рассматривались в ряде докладов и широко обсуждались в дискуссиях. *Р. Шелдон* (США) в интересном сообщении «Осаждение апатита на границе вода — осадок как неуниформистский процесс» показал, что массовое фосфатонакопление в конце докембрия — начале кембрия, перми, мелу — палеогене необъяснимо с точки зрения формирования фосфата из поровых вод в илах в процессе диагенетических преобразований. В то же время в современных (четвертичных) океанах фосфатонакопление осуществляется в результате диагенетического замещения образо-

вавшихся ранее осадков. Отсюда *Р. Шелдон* сделал вывод о том, что древние океаны отличались от современных по составу воды, характеру циркуляции, конфигурациям и другим признакам, а также о том, что фоскогенез древних геологических эпох не может быть объяснен исходя из униформистских представлений Чарльза Лайеля.

Близкая идея о различии современных океанов от древних прозвучала в докладе *А. Л. Янишина* (СССР), который уделил основное внимание характеристике позднедокембрийской — кембрийской эпохи фосфатонакопления, выделенной им около 20 лет назад. Он считает вполне вероятным, что концентрация фосфора в древних океанах была значительно более высокой, чем в современных. Он также поддерживает идею об эпизодичности фосфатонакопления, полагая, что в эпохи, разделяющие эти процессы, происходило постепенное накопление фосфора в холодных водах глубин океанов, а в сами эпохи фоскогенеза осуществлялась разгрузка вод от фосфора в результате массового накопления фосфоритов. *Ю. Н. Занин* (СССР) считает, что для внутриконтинентальных бассейнов источниками фосфора могли служить коры выветривания, формировавшиеся в соответствующих благоприятных условиях на континентах. *К. Мюллер* (ФРГ) продемонстрировал целый ряд примеров «мгновенной» фосфатизации мелких кембрийских организмов, последовавшей сразу же после их гибели. Разработанная им методика извлечения остатков организмов из горных пород, в том числе из значительно метаморфизованных, позволяет наблюдать в деталях строение мягких тканей фосфатизированных организмов. *К. Мюллер* на основе своих опытов делает вывод о том, что современный уровень биологической организации артропод на 80% был достигнут уже в кембрии, так что на последующие 500 млн. лет приходится лишь незначительные модификации биологического и физиологического характера.

А. В. Сидоренко и *А. В. Ильин* в докладе, прочитанном *А. В. Ильиным*, обратили внимание на тесные пространственные и временные связи между раннекембрийской радиацией организмов и массовым фосфатонакоплением и показали, что организмы сами по себе не могут считаться источниками фосфора для массового накопления фосфоритов. Реальным источником является морская вода, и независимо от того, какой была концентрация фосфора в воде, необходимы достаточно крупные ее объемы, чтобы обеспечить процесс фосфатонакопления. Соответственно с этим следует допускать достаточно обширные размеры океанов (в трех измерениях), которые вместили бы подобные объемы. Такие размеры океаны приобретают лишь на зрелой стадии развития, которая применительно к позднедокембрийской — раннепалеозойской тектонической эпохе была достигнута в самом конце докембрия — начале кембрия. К этому времени значительно увеличился резерв растворенного в морской воде фосфата. Обширная морская трансгрессия раннего кембрия способствовала выносу из глубин океанов на погружавшиеся континентальные окраины огромных масс растворенного фосфата, что обусловило как «биологический взрыв», так и накопление фосфоритов.

Большой интерес вызвал доклад *А. Зиглера* о палеогеографии раннего кембрия. Согласно многолетним исследованиям, выполняющимся группой ученых в Чикагском университете, в начале кембрия практически все континенты располагались в низкоширотных зонах, образуя как бы приэкваториальное кольцо. Континенты были разделены обширными океаническими пространствами, причем по характеру океанических циркуляций и климату ранний кембрий был благоприятен для возникновения аллеллинга. *А. Зиглер* и его коллеги, используя комплекс карт (палеогеографическую, палеоклиматическую, палеоциркуляционную), рассчитали (предсказали) наиболее благоприятные регионы для фосфатонакопления в конце докембрия — начале кембрия. Многие из таких регионов довольно точно совпали с реально существующими древними фосфатонаосными провинциями. Весьма точно был предсказан Хубсугульский фосфатонаосный бассейн на северной окраине Сибирского континента, который был ориентирован в кембрии противоположным образом по сравнению с его современной ориентировкой. Эта окраина находилась в то время на экваторе.

Обсуждая этот доклад участники конференции поддержали идею об эпизодичности фосфатонакопления и наличии его специфических эпох. Лучшим подтверждением существования таких эпох является, по мнению *Р. Шелдона*, тот факт, что широко развернувшиеся в последние годы поисковые работы на фосфориты во всем мире привели к открытию месторождений на тех же возрастных уровнях, которые были известны ранее. Помимо подобных чисто эмпирических данных, многие теоретические исследования также указывают на существование специфических эпох фосфатонакопления.

В докладе руководителей проекта *П. Кука* (Австралия) и *Дж. Шерголда* (Великобритания) подведены некоторые предварительные итоги работ по проекту № 156 «Фосфориты». Отмечено особое внимание, которое уделяется проекту со стороны руководящих органов МПГК и МСГН, как имеющему большое научное и практическое значение. Подчеркнуто участие в исследованиях ученых развивающихся стран и необходимость еще более широкого привлечения этих стран к изучению фосфоритов. Автор, используя биостратиграфические данные, выделил несколько возрастных уровней фосфатонакопления в пределах позднего докембрия — раннего кембрия, указав при этом, что австралийские фосфориты, по его мнению, несомненно относятся к среднему кембрию.

Геологические экскурсии проводились из полевого лагеря, построенного на западном берегу оз. Хубсугул, у южной оконечности одноименного месторождения, которому было уделено наибольшее внимание. Был осмотрен общий разрез позднедокембрийских —

кембрийских отложений по р. Хесен с более детальным осмотром нижней части хубсугульской серии и местонахождений онколитов, археоциат, трилобитов и гиолитов. Специальный маршрут был посвящен тщательному осмотру 200-метрового разреза продуктивной серии в бассейне р. Хесен. На нескольких участках демонстрировались фосфориты обеих пачек (верхней и нижней) в естественных выходах и канавах. Участники экскурсии осмотрели разведочную штольню и керн скважин.

В полевом лагере экспонировалась также предварительная коллекция образцов Цаганнурского месторождения, которое в силу трудной доступности не могло быть показано в натуре. Участникам демонстрировались также разрезы нижнего — среднего кембрия (богатые органическими остатками), изучавшиеся *Н. С. Зайцевым* и *Н. В. Покровской* к югу от оз. Хубсугул. Заключительная часть экскурсии была посвящена знакомству с Буринханским месторождением, открытым недавно в южной части бассейна. Участники экскурсии проявили чрезвычайно большой интерес ко всем демонстрировавшимся объектам. Во время экскурсии было сформулировано несколько конкретных проблем по Хубсугульскому бассейну, над решением которых будут сообща работать участники проекта.

Руководством Хубсугульского аймака была приготовлена большая культурная программа, включавшая концерт местной художественной самодеятельности, спортивные состязания по национальной борьбе, скачки на лошадях, родео и т. п. Глубокое впечатление произвела на участников конференции девственная природа Северной Монголии, живописное озеро Хубсугул, высокие горы его западного побережья, бескрайние просторы южного Прихубсугулья.

На заключительном заседании был подписан протокол, в котором помимо общих научных итогов конференции содержатся конкретные мнения отдельных авторитетных участников ее о Хубсугульском бассейне, их суждения и рекомендации по оценке месторождений. Принято также решение провести следующую конференцию по проекту в Индии в конце 1981 г.

ГИН АН СССР,
Институт литосферы АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
6.VIII.1980

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. Н. ХОЛОДОВ (главный редактор), **Г. А. КАЛЕДА**, **А. Г. КОССОВСКАЯ**,
Г. Ф. КРАШЕНИННИКОВ, **А. П. ЛИЦИЦЫН**, **А. К. ЛИЦИЦИН**, **О. И. ЛУНЕВА**,
Б. М. МИХАЙЛОВ, **А. Б. РОНОВ**, **А. С. СОКОЛОВ**, **В. А. ТЕНЯКОВ**,
П. П. ТИМОФЕЕВ, **И. В. ХВОРОВА**

EDITORIAL BOARD:

V. N. KHOLODOV (Editor), **G. A. KALEDA**, **A. G. KOSSOVSKAJA**,
G. F. KRASHENINNIKOV, **A. P. LISITZIN**, **A. K. LISITZIN**, **O. I. LUNEVA**,
B. M. MICHAILOV, **A. B. RONOV**, **A. S. SOKOLOV**, **V. A. TENJAKOV**,
P. P. TIMOFEEV, **I. V. KHVOROVA**

Адрес редакции:

109017 Москва, Ж-17, Пыжевский пер., 7, ГИН АН СССР

телефон 233-00-47, доб. 377

Зав. редакцией В. Д. КОМПАНЕЕЦ

Технический редактор Е. И. Гришина

Сдано в набор 02.06.81	Подписано к печати 3.08.81	T-09594	Формат бумаги 70×108 ^{1/16}
Высокая печать	Усл. печ. л. 13,3	Усл. кр.-отг. 16,1 тыс.	Уч.-изд. л. 14,3
	Тираж 1191 экз.	Зак. 5445	Бум. л. 4,75

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099 Москва, Шубинский пер., 10

НОВЫЕ КАРТЫ

КАРТЫ ЭПОХ РЕГИОНАЛЬНЫХ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ПЕРЕРЫВОВ

Палеогеоморфологический атлас СССР. Главный редактор академик А. В. Сидоренко, отв. редактор С. К. Горелов. 1982 г., 60 карт. Ориентировочная стоимость 6 р.

На картах атласа впервые даны комплексные характеристики рельефа, коррелятных ему рыхлых отложений различного генезиса и состава и экзогенных месторождений полезных ископаемых для различных по времени эпох древних континентальных перерывов на территории СССР, включая эпоху становления современного рельефа суши и дна моря. Приведены карты палеогеоморфологических условий распространения ряда полезных ископаемых (бокситы, россыпи, нефть и газ и др.). Атлас сопровождается пояснительным текстом.

Издание рассчитано на геологов, геоморфологов, палеогеографов, литологов, тектонистов и др. специалистов. Может быть использовано преподавателями и студентами геологических и географических факультетов.

Заказы направлять по адресу: 101890 Москва, Кривоколенный пер., 10. Специализированная книжная контора «Геолкнига» МИНГЕО СССР.

Цена 1 р. 25 к.

Индекс 70493