

Е. В. Посохов

Формирование хлоридных вод гидросферы

**В КНИГЕ РАССМАТРИВАЕТСЯ
ПОВЕДЕНИЕ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ
ХЛОРИДОВ
В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ
ПРИРОДНЫХ ВОД.
ДАН КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР
НЕКОТОРЫХ НОВЫХ РАБОТ,
КАСАЮЩИХСЯ ГЕНЕЗИСА
ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ.**



ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(г. Новочеркасск)

Е. В. Посохов

Формирование хлоридных вод гидросферы

2150

ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ
ЛЕНИНГРАД · 1977



Рассмотрено происхождение хлоридов в атмосферных осадках, речных, озерных, морских водах, а также в подземных водах, в частности в гидротермах. Освещаются вопросы химической эволюции гидросферы, происхождения и распространения гидрохимической хлоридной зоны.

Предназначена для гидрогеологов, гидрохимиков, геологов, географов.

Происхождение хлоридов в природных водах — одна из наиболее сложных проблем генетической гидрохимии и гидрогеохимии. Хлориды натрия, магния и кальция относятся к числу главных компонентов природных вод. Их роль увеличивается по мере роста минерализации — в сильно минерализованных водах, особенно рассолах, как правило, резко преобладают хлориды.

Встречающиеся местами пресные и весьма пресные хлоридные воды рассматриваются обычно как гидрохимические аномалии, генезис которых не всегда поддается однозначному объяснению.

Распространенность и происхождение хлоридов натрия, хлоридов магния и хлоридов кальция в большинстве случаев неодинаковые, хотя эти соли чаще всего сопутствуют друг другу. Согласно С. И. Смирнову [209], произведшему статистическую обработку данных о распространенности хлоридных вод в некоторых артезианских бассейнах СССР, в составе хлоридных вод доминируют хлориды натрия. Исключение составляют рассолы с высокой соленостью (более 300 г/л), в них над натрием преобладает кальций или магний.

В незначительных количествах хлориды натрия имеются почти во всех водах гидрокарбонатного и сульфатного классов, причем полное отсутствие в природной воде ионов хлора следует считать аномальным, требующим расшифровки. Пресные воды обычно относятся к типам I и II (по О. А. Алекину), не содержащим хлориды магния. Однако некоторые речные воды (р. Лена) и атмосферные осадки принадлежат к типу IIIa (хлор-магниевому) и в исключительных случаях к типу IIIб (хлор-кальциевому). Хлориды магния появляются в природных водах на определенной стадии их минерализации. Моря, большинство соляных озер и минерализованных грунтовых вод континентального засоления относятся к типу IIIa. В них $MgCl_2$ занимает по концентрации второе место после $NaCl$.

Хлориды кальция в слабо- и сильно минерализованных поверхностных водах (тип IIIб) обнаруживаются очень редко. Иногда этот компонент встречается в весьма пресных водах, в частности в атмосферных осадках. Сильно минерализованные подземные воды типа IIIб (хлор-кальциевого) довольно широко распространены в нижних горизонтах артезианских бассейнов. По выражению В. А. Сулина [220], хлориды кальция представляют собой специфический компонент глубинной обстановки, т. е. они могут быть устойчивыми в глубоководных водоносных горизонтах, надежно изолированных от влияния вод

вышележащих водоносных горизонтов зоны свободного водообмена, в которых находятся соли антагонисты (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и др.) по отношению к CaCl_2 . Хлоридные воды хорошо выраженного типа IIIб, но менее минерализованные, встречены в изверженных породах и даже в некоторых рудных месторождениях.

Если происхождение высоко минерализованных хлоридных натриевых вод во многих случаях просто объясняется растворением распространенного в земной коре минерала галита, то появление в природных растворах хлоридов магния и особенно хлоридов кальция нельзя относить за счет растворения или выщелачивания минералов соответствующего химического состава. Дело в том, что минералы, содержащие MgCl_2 и CaCl_2 , встречаются в горных породах как весьма редкое исключение. Минерал карналлит ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) присутствует только в некоторых месторождениях калийных солей. Минералы бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и тахгидрит ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ввиду чрезвычайной гигроскопичности редко встречаются в твердом состоянии. В этой связи проблема происхождения высокоминерализованных вод и рассолов хлоридного магниевого и хлоридного кальциевого состава представляется очень сложной. Она до сих пор удовлетворительно не решена.

Следует также добавить, что многие вопросы генезиса хлоридных натриевых вод остаются неясными, поскольку подобные воды нередко обнаруживаются в районах, где залежи галита неизвестны.

Среди подземных вод в количественном отношении абсолютно преобладают соленые воды и рассолы хлоридного класса, в которых на долю ионов хлора приходится более 95% анионного состава. Практически солевой состав нижней части подземной гидросферы представлен целиком хлоридами. В. Ф. Дерпгольц эту зону хлоридных вод назвал гидрохлороферой. Нефтяные и газовые месторождения расположены в зоне хлоридных или гидрокарбонатно-хлоридных вод. Хлоридные растворы разного катионного состава обнаружены в газожидких включениях гидротермальных минералов и гидротермах вулканических районов.

Предлагаемая работа посвящена выяснению условий формирования хлоридных вод гидросферы. Особое внимание в ней уделено сложным вопросам происхождения вод типа IIIб (хлор-кальциевого). Знание гидрохимии хлоридов, их поведения в различных сферах земли необходимо для решения ряда теоретических и практических вопросов. К числу первых следует отнести вопросы круговорота хлоридов в природе, их роли в эволюции химического состава гидросферы и в процессах соле накопления. Как полагают, проблема формирования хлоридных подземных вод тесно связана с проблемой общего развития земной коры и происхождения рудных гидротермальных место-

рождений. За последнее время появились сведения об участии металлоносных хлоридных рассолов в образовании некоторых типов рудных месторождений (железа, свинца, меди, цинка, кадмия, вольфрама и др.).

К числу практических вопросов относятся выяснение значения хлоридов при оценке питьевых, технических, ирригационных свойств воды, вопросы магниевой агрессии ($MgCl_2$), использование хлоридных ионов как гидрохимических критериев при поисках нефтяных, газовых, а также рудных месторождений. Согласно экспериментальным данным, присутствие незначительных концентраций ионов хлора может сообщить воде агрессивные свойства по отношению к железу и другим металлам.

Основная масса природных вод повышенной минерализации принадлежит к хлоридному классу. Изучением ресурсов подземных вод повышенной минерализации занимался М. Н. Никитин [149]. Согласно его расчетам, общие естественные запасы подземных вод повышенной минерализации на территории СССР оцениваются величиной порядка 0,6 млн. км³. На долю артезианских бассейнов платформ приходится более 90% общих запасов (в недрах лишь Западно-Сибирской артезианской области заключено около 380 тыс. км³ солоноватых и соленых вод, т. е. 60% общих запасов), на долю межгорных артезианских бассейнов — менее 10%, гидрогеологических массивов — доли процента.

Из общих естественных запасов подземных вод повышенной минерализации на долю солоноватых вод приходится (округленно) около 10%, средне и сильно солоноватых — 20% и соленых — 70%.

Как и в предыдущих работах автора, за основу принята классификация О. А. Алекина с разделением третьего типа на два самостоятельных типа IIIа и IIIб. Они совпадают с хлор-магниевым и хлор-кальциевым типами В. А. Сулина. Оба эти типа характеризуются соотношением $Cl > Na$, но для типа IIIа $Cl < Na + Mg$, а для типа IIIб $Cl > Na + Mg$.

Кроме того, как было показано в одной из монографий автора [187], во втором типе, к которому относится основная масса континентальных вод, более или менее четко прослеживаются две генетические модификации, различающиеся по солевому составу. Одна из модификаций содержит $CaSO_4$ и чаще всего связана с непосредственным растворением гипсоносных толщ, другая не содержит $CaSO_4$ и формирование ее обусловлено более сложными процессами взаимодействия вод с породами и почвами.

Не нарушая цельности классификации О. А. Алекина, мы будем различать подтипы IIа и IIб. Эти подтипы под другими названиями фигурируют в более подробной классификации Ю. Н. Никольской.

Солевой состав подтипов следующий:

подтип IIa (магнезиальный) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$,
 MgSO_4 , NaCl ,

подтип IIб (гипсовый) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 ,
 Na_2SO_4 , NaCl .

Воды подтипа IIб обычно более минерализованы, чем воды подтипа IIa. Следующая стадия увеличения минерализации обычно знаменуется появлением типа IIIa.

Чтобы различить эти подтипы, не прибегая к пересчету в солевую форму, необходимо помнить, что подтип IIa характеризуется соотношением $\text{HCO}_3 > \text{Ca}$, так как избыток HCO_3 ассоциируется с Mg и получается сочетание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а подтип IIб характеризуется соотношением $\text{HCO}_3 < \text{Ca}$ (получается сочетание CaSO_4). При гидрохимической интерпретации природных вод мы нередко будем обращаться к такой солевой форме выражения их состава, хотя в растворах находятся главным образом ионы, а не соли.

Дело в том, что можно изучить поведение отдельных ионов в воде, но так и не разгадать причину образования химических типов вод, т. е. своеобразных сочетаний анионов с катионами, создающих химический облик той или иной воды. Поэтому изображение химического состава вод в виде солей следует рассматривать как очень удобную рабочую гипотезу, позволяющую лучше разобраться в химических свойствах и происхождении природных вод. Так, для типа IIIa характерен следующий набор солей: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , NaCl (такой солевой состав имеет морская вода), поэтому В. А. Сулин считал, что подобный состав характеризует морскую обстановку. Однако большая часть соляных озер с континентальным соленакоплением и соленых грунтовых вод областей недостаточного увлажнения имеет аналогичный солевой состав, т. е. принадлежит к типу IIIa.

Для типа IIIб свойственна следующая ассоциация солей: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl . Наиболее ярко выраженные представители этого типа залегают в водоносных горизонтах, приуроченных к замкнутым геологическим структурам.

Данная книга является продолжением монографических работ автора [173—175, 184—188] по формированию химического состава природных вод. В ней применяется прежняя гидрохимическая терминология и используется графический метод самого автора. Как и в предыдущих работах, при генетических построениях мы будем обращаться к методу аналогии и сопоставления.

Следует подчеркнуть, что в области гидрохимии и гидрогеологии все еще нет достаточного задела экспериментальных и теоретических исследований, опираясь на которые можно

было бы уверенно решать проблему генезиса природных вод. Упомянутые дисциплины развиваются почти исключительно в утилитарном направлении, с целью удовлетворения запросов сегодняшнего дня. В области научных исследований природной воде, в частности подземной, пока еще не уделяется того внимания, какого она заслуживает по своему исключительному значению в судьбах Земли и в народнохозяйственной жизни страны.

Вообще науки о природных водах среди других наук не занимают того положения, какое им должно было бы принадлежать. И в этом сказалось ходячее мнение о гидрохимии и гидрогеологии как науках относительно простых, имеющих более прикладное, чем теоретическое значение. Так, физик Д. Бернал в своем объемистом сочинении [19] относит геологию, океанологию, метеорологию к наукам второстепенным, что он объясняет «более низкой степенью обобщения в этих науках». «Эти науки, пишет он, — являются скорее графиями, чем-логиями». К категории наук с «низкой степенью обобщения», очевидно, положено относить гидрохимию и гидрогеологию.

В настоящее время в связи с возникшей проблемой воды на Земле такой взгляд следует считать устаревшим и неверным. И здесь уместно вспомнить о замечательном предвидении английского астронома А. Эддингтона, писавшего более 30 лет назад, что легче понять процессы в звездах, чем природные явления, которые окружают нас на земной поверхности.

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДОВ, ИХ МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИСТОЧНИКИ НАКОПЛЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Хлор в земных водах ввиду его химической активности в свободном виде не встречается. Он присутствует почти исключительно в виде анионов Cl^- , которые находятся в сочетании с катионами Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и очень редко K^+ и H^+ . В связи с этим рассмотрим свойства хлоридов натрия, калия, магния, кальция. Перечисленные соли принадлежат к сильным электролитам и хорошо растворимы в воде.

Свойства растворов сильных электролитов во многом изменяются при повышении температуры и давления. В табл. 1 при-

Таблица 1

Растворимость хлоридных солей в зависимости от температуры ¹

| Температура, °С | Растворимость солей в весовых % | | | |
|--------------------|---------------------------------|------|-------------------|-------------------|
| | NaCl | KCl | MgCl ₂ | CaCl ₂ |
| 0 | 26,3 | 21,9 | 34,6 | 37,3 |
| 30 | 26,5 | 27,2 | 35,9 | 52,5 |
| 60 | 27,1 | 31,4 | 38,0 | 57,8 |
| 100 | 28,2 | 35,9 | 42,2 | 61,3 |
| 200 | 31,5 | 44,9 | 57,5 | 75,7 |
| 300 | 37,5 | 54,0 | 67,8 | 80,0 |
| 400 | 46,6 | 63,4 | — | — |
| 500 | 55,0 | 73,1 | — | — |

¹ Справочник растворимости солевых систем, т. 3 и 4. Л., Госхимиздат, 1961 и 1963.

ведены данные о растворимости интересующих нас солей при разных температурах. Наибольшей растворимостью из хлоридных солей обладает хлористый кальций, а наименьшей — хлористый натрий. Только при температуре ниже 20°С растворимость NaCl несколько выше, чем KCl. Повышение температуры менее всего сказывается на растворимости NaCl. Если в интервале от 0 до 200°С растворимость NaCl увеличивается всего на 20%, то MgCl₂ — на 66%, а CaCl₂ — в 2 раза.

Данными о влиянии давления на растворимость хлоридов мы не располагаем. Смит [275] (цитирую по Красинцевой [113])

вычислил максимальные возможные содержания в подземных водах NaCl и KCl (табл. 2) в зависимости от давления и температуры, характерных для определенной глубины залегания (значения температуры и давления были вычислены по начальному геотермическому градиенту 50°/км). Из сопоставления табл. 1 и 2 нельзя сделать какого-либо конкретного заключения о влиянии давления на растворимость NaCl и KCl. Вопрос этот требует экспериментального обоснования.

Таблица 2

Растворимость NaCl и KCl в зависимости от глубины залегания подземных вод [275]

| Температура, С | Глубина, км | NaCl | | KCl | |
|-------------------|----------------|--------|-------|--------|-------|
| | | моль % | вес % | моль % | вес % |
| 15 | 0,0 | 9,8 | 26,1 | 7,2 | 24,4 |
| 100 | 1,7 | 10,9 | 28,4 | 12,0 | 36,2 |
| 200 | 3,8 | 12,9 | 32,5 | 15,8 | 43,8 |
| 300 | 6,1 | 16,1 | 38,4 | 21,6 | 53 |
| 400 | 8,7 | 21,3 | 46,8 | 29 | 63 |
| 500 | 11,7 | 29,8 | 57,9 | 40 | 74 |
| 600 | 15,4 | 43,2 | 71,1 | 56 | 84 |
| 700 | 20,0 | 65,0 | 85,8 | 79 | 94 |

Многие вещества вступают с водой в реакцию обменного разложения, называемую гидролизом. При гидролизе имеет место сдвиг равновесия диссоциации воды $H_2O = H^+ + OH^-$ за счет связывания одного из ее ионов растворенным веществом с образованием малодиссоциированного или труднорастворимого продукта. Ввиду обратимости гидролиза равновесие этого процесса сильно (иногда практически нацело) сдвигается в сторону разложения соли, если продукты последнего (чаще всего в виде основных солей) труднорастворимы.

Гидролизу подвержены соли слабых кислот и слабых оснований, слабых кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются. Поэтому при растворении хлористого натрия (в обычных условиях) в системе

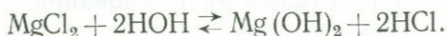


единственным малодиссоциированным соединением остается сама вода. В результате равновесие реакции практически нацело сдвигается влево, т. е. заметного гидролиза NaCl не происходит и в растворе нет избытка ни H^+ , ни OH^- -ионов.

pH раствора не изменяется, так как образовалась сильная щелочь и сильная кислота, которые нейтрализуются.

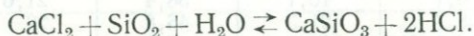
Однако многочисленными экспериментами давно доказано, что при высокой температуре в присутствии водяного пара идет гидролиз NaCl с образованием HCl. Заметно этот процесс начинает протекать при $t = 500 \div 600^\circ \text{C}$.

Другой результат получается при гидролизе MgCl_2



В данной реакции идет связывание ионов OH^- и равновесие сдвигается в сторону накопления ионов водорода. Раствор становится кислым. Вот почему природные воды, содержащие большие концентрации MgCl_2 , обладают агрессивностью по отношению к бетону («магниева агрессия»).

Хлористый кальций начинает разлагаться при более низкой температуре, чем хлористый натрий. Эксперименты показывают благоприятное влияние SiO_2 на реакцию гидролиза. В этом случае реакция начинается уже при 400°C и происходит с большой скоростью следующим образом [113]:



Подобные реакции могут совершаться на большой глубине, где господствуют высокие температуры.

Вследствие высокой растворимости хлоридных солей натрия, калия, магния, кальция хлоридные ионы беспрепятственно мигрируют с водами. Очень низкая растворимость у хлоридов тяжелых одновалентных металлов (Cu, Hg, Ag, Au). Однако эти металлы присутствуют в природных водах в ничтожных концентрациях и поэтому не могут влиять на миграцию ионов хлора. Кроме того, хлоридные ионы не адсорбируются коллоидными системами (за исключением красноземных почв влажных тропиков), не накапливаются биогенным путем и не образуют труднорастворимых минералов. В процессе естественного испарения концентрация хлоридных ионов растет прямо пропорционально увеличению минерализации. Поэтому рассолы хлоридного класса достигают самых высоких стадий минерализации, какие могут быть свойственны природным растворам.

Характеризуемые ионы присутствуют почти во всех природных водах от следов до первых сотен граммов на 1 л раствора. В слабо- и умеренно минерализованных водах ионы хлора обычно находятся на третьем месте. С увеличением минерализации содержание их растет абсолютно и относительно. В водах повышенной минерализации ионы хлора, так же как и сульфатные, по количеству занимают первое или второе место. В некоторых артезианских бассейнах уже при минерализации 5 г/л воды становятся хлоридными [209]. Доминирующее значение

ионы Cl^- приобретают, как правило, в высокоминерализованных водах и рассолах. Морская вода, рассолы глубинных подземных горизонтов и рапа большинства озер относятся к хлоридному классу.

В земной коре количество хлора составляет 0,01% ее веса [39]. Главным источником ионов хлора в природных водах является галит, как рассеянный в породах, так и содержащийся в них в виде пластов и штоков. Хлор также поступает в воду при выветривании магматических пород. В последних он может находиться в составе минералов хлорапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, содалита $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$, в составе жидких включений хлоридов и в рассеянном виде, входя в кристаллическую решетку минералов. Источником иона хлора в поверхностных и подземных водах являются также атмосферные осадки, содержащие то или иное количество этого иона. В засушливых районах ионы хлора образуются при растворении солончаков. Какая-то часть хлора попадает в воду с вулканическими выбросами. Наконец, одним из источников характеризуемых ионов для неглубоко залегающих грунтовых вод являются хозяйственные и промышленные отбросы.

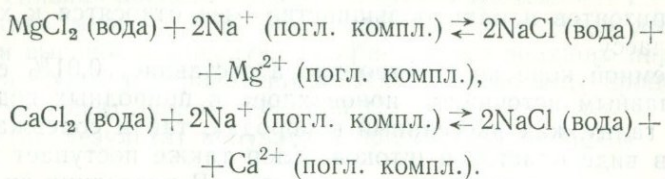
В природных растворах анионы хлора чаще всего уравновешиваются катионами $\text{Na}^+(\text{NaCl})$, реже $\text{Mg}^{++}(\text{MgCl}_2)$ и $\text{Ca}^{++}(\text{CaCl}_2)$ и в исключительных случаях $\text{K}^+(\text{KCl})$. В этой связи необходимо попутно охарактеризовать миграционные особенности перечисленных катионов.

Все соли натрия обладают высокой растворимостью и поэтому миграционные возможности этого катиона весьма широки. В этом отношении он уступает только Cl^- , так как может вступать в обменные реакции с поглощенным комплексом пород и, следовательно, выводится из раствора. В земной коре содержание Na^+ составляет 2,5% по весу. Большая часть его атомов входит в состав различных силикатов. Одним из источников появления Na^+ в водах являются продукты выветривания изверженных пород — алюмосиликатов (альбит, плагиоклаз, нефелин и др.). Другим важным источником Na^+ в водах служат залежи его солей, главным образом каменной соли, и рассеянные в породах и почвах его соединения (галит, мирабилит и др.). И наконец, как одновалентный ион натрия вытесняется из поглощенного комплекса пород и почв двухвалентными ионами кальция и магния, что способствует накоплению его в подземных водах.

Большая часть Na^+ находится в ассоциации с Cl^- , образуя весьма подвижное и устойчивое соединение, которое со значительной скоростью мигрирует в растворах. Каково происхождение NaCl в водах?

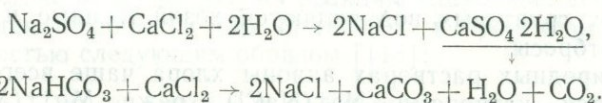
Хлоридные натриевые воды называются первичными, поскольку они образуются в результате непосредственного растворения галита. Тем не менее воды такого состава способны

возникать в результате метаморфизации хлоридных вод другого катионного состава в соответствии с реакциями:



Поскольку способность к адсорбированию коллоидами у Ca^{2+} и Mg^{2+} значительно выше, чем у Na^+ , обе эти обратимые реакции будут с большей интенсивностью идти слева направо. В результате их течения сформируются почти чистые хлоридные натриевые воды.

При смешении сульфатных натриевых или гидрокарбонатных натриевых вод с хлоридными кальциевыми также возможно образование хлоридных натриевых вод в соответствии с реакциями:



Изучение гидрохимических резервов позволяет утверждать, что такой способ возникновения хлоридных натриевых вод вполне реален.

Хлоридные натриевые воды, образующиеся путем растворения галита или по указанным реакциям, будут характеризоваться соотношением $r\text{Cl}^- = r\text{Na}^+$. Для хлоридных натриевых вод, возникающих в результате катионного обмена, более характерно соотношение $r\text{Cl}^- > r\text{Na}^+$.

Воды, связанные с корой выветривания изверженных пород, часто содержат то или иное количество хлоридов натрия. В данных условиях источники ионов Na^+ и Cl^- могут быть разными. Na^+ обычно поступает в воду вследствие гидролитического разложения натриевых алюмосиликатов, в составе которых ионы хлора нередко отсутствуют. Последние поступают в воду при разрушении кристаллических решеток других минералов, содержащих Cl^- либо в рассеянном состоянии, либо в виде жидких включений, и т. д.

Так как изверженные породы бедны хлором, воды, приобретающие в них минерализацию, характеризуются соотношением $\text{Cl}^- < \text{Na}^+$. При концентрировании таких вод в засушливых условиях часто формируются соленые хлоридные натриевые воды с соотношением $\text{Cl}^- < \text{Na}^+$ (типы I и II).

Калий, так же как и натрий, образует легкорастворимые соединения с главными анионами (KCl , K_2SO_4 , KHCO_3 , K_2CO_3). Однако ионы калия содержатся в природных водах, за исклю-

чением атмосферных осадков, в очень незначительных концентрациях. Количество калия обычно составляет около 4—10% содержания натрия, с наибольшим процентным содержанием в маломинерализованных водах. Но это соотношение под влиянием локальных условий часто нарушается.

Причина указанного явления заключается в слабой миграционной способности калия, обусловленной его биологической активностью и вхождением в кристаллическую решетку вторичных минералов. Калий извлекается из растворов животными и растительными организмами. Заметные отличия в геохимических судьбах калия и натрия отчетливо выступают в период осадкообразования. Как известно, содержания Na и K в кристаллических породах довольно близки. Но с того момента, как K и Na в результате выветривания поступают в природные воды, соотношения между ними резко изменяются. Если в кристаллических породах отношение K к Na близко к единице, то в глинах оно составляет 2,8 в песчаниках 3,3, в известняках 7,7 [63]. Извлечение калия из вод путем сорбции глинистыми минералами и фиксация его в силикатах начинается еще в зоне осадкообразования и продолжается в зоне эпигенеза, где он из поровых растворов переходит в кристаллическую решетку минералов.

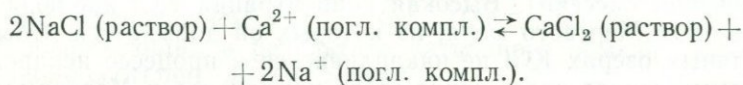
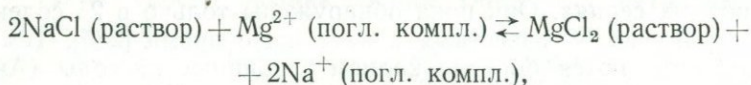
Содержание KCl в морской воде примерно в 40 раз меньше NaCl. Поэтому калийные породы встречаются далеко не во всех соленосных сериях. Они пока обнаружены только в 21 соленосных сериях из 88 известных в настоящее время [235]. Тем не менее встречаются богатые калием глубинные рассолы (Ангаро-Ленский бассейн). Высокая концентрация KCl наблюдается в рассолах Мертвого моря, из которых он добывается. Обычно в соляных озерах KCl не накапливается в процессе испарения, и промышленное содержание этого компонента в Мертвом море объясняют большой ролью в его солевом балансе глубинных калийсодержащих рассолов типа IIIб [260].

Ионы магния поступают в воду преимущественно при растворении доломитов, мергелей или продуктов выветривания основных (габбро) и ультраосновных (дунит, перидотит) и других пород. В водах, формирующихся в перечисленных породах, даже на низких стадиях минерализации ионы магния занимают первое место в катионном составе или разделяют первенство с ионами кальция. Следует подчеркнуть, что магний, как и калий, захватывается из раствора в кристаллическую решетку вторичных минералов. Это обстоятельство уменьшает его миграционную способность, но, в отличие от калия, процесс извлечения которого из природных вод начинается еще на дневной поверхности, магний в поверхностных водах довольно устойчив. В пресных водах он занимает обычно второе место после кальция. Процесс извлечения из водных растворов магния начинается при погружении осадка на глубину в связи с обра-

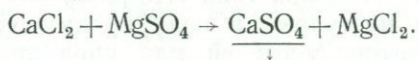
зованием магнезиальных силикатов и карбонатов. Этот процесс сильнее проявляется в зоне диагенеза и эпигенеза, что, по-видимому, объясняется тем, что в условиях повышенных давлений и температур магний благодаря меньшему ионному радиусу, чем у кальция, образует более прочную кристаллическую решетку.

В пресных водах ионы магния ассоциируются преимущественно с HCO_3^- и реже SO_4^{2-} . В солоноватых и соленых водах увеличивается концентрация MgSO_4 , хотя эта соль в природных растворах очень редко занимает доминирующее положение. Появление же MgCl_2 в соленых водах континентального происхождения фиксируется довольно часто при достижении определенной минерализации. При этом тип II переходит в тип IIIа. MgCl_2 является специфическим компонентом вод морского генезиса. Содержание его в морской воде довольно высокое (3,44%, или 9,6% экв).

Выяснение происхождения MgCl_2 в природных водах, по существу, сводится к решению вопроса о формировании вод типа IIIа. В континентальных водах хлориды магния, очевидно, могут иметь только вторичное происхождение, т. е. образовываться в результате взаимодействия первичных хлоридных натриевых вод с породами. Если последние содержат поглощенные Mg^{2+} и Ca^{2+} , то концентрированные хлоридные натриевые воды будут вступать с ними в реакции катионного обмена:



В водах обычно присутствует MgSO_4 , который будет взаимодействовать с CaCl_2 ,



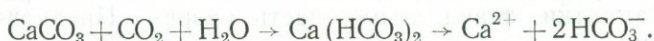
Таким образом, указанные реакции приводят в конечном счете к частичному замещению хлоридов натрия и сульфатов магния хлоридами магния.

Течение этих реакций не может увенчаться накоплением в водах значительных количеств MgCl_2 ввиду более высокой адсорбционной способности Mg^{2+} и Ca^{2+} по сравнению с Na^+ . Подобными процессами нельзя объяснить образование хлоридных магниевых рассолов, встречаемых иногда на больших глубинах. Последние правильнее рассматривать как конечную стадию метаморфизации морской воды при ее испарении. Как известно, по мере концентрирования морской воды и выпадения солей происходят существенные изменения в ее ионно-солевом составе. В стадии кальцитовой и гипсовой седиментации уво-

дятся из раствора ионы кальция, гидрокарбонатные и основная масса сульфатных ионов. В остаточном растворе содержание хлоридов натрия и хлоридов магния увеличивается. В ходе же галитовой стадии, характеризующейся наиболее обильным выпадением осадка, раствор достигает высокой степени концентрирования, из хлоридного натриевого метаморфизуется в хлоридный магниевый.

Образованные таким способом рассолы должны быть парагенетически связаны с соляными залежами и характеризоваться чрезвычайно высокой минерализацией порядка 500—600 г/л. Такие рассолы действительно местами вскрываются скважинами в соленосных отложениях. Однако встречаются хлоридные магниевые подземные рассолы с минерализацией всего 200—300 г/л. Их генезис представляется более сложным. Мы вернемся к этим вопросам в главе 10.

Одним из важных источников ионов кальция в природных водах являются известняки, доломиты и известковый цемент горных пород, которые лучше растворяются в воде, содержащей CO_2 ,



Значительные количества кальция переходят в воду путем растворения гипса, широко развитого в земной коре. Ионы кальция освобождаются и поступают в воду в процессе выветривания кальций-содержащих силикатов. Это весьма распространенный источник обогащения природных вод кальцием.

Во всех указанных случаях ионы кальция находятся в водах в сочетании с анионами HCO_3^- и SO_4^{2-} . Из этого следует, что хлориды кальция, так же как и хлориды магния, имеют вторичное происхождение. Тем не менее немногочисленные экспериментальные данные показывают, что хлориды кальция могут быть получены путем выщелачивания некоторых редко встречающихся горных пород. Высказываются также предположения о ювенильном (эндогенном) генезисе глубинных рассолов, содержащих хлориды кальция. Такой их генезис следует считать первичным.

Хлориды кальция будучи устойчивыми в глубоко залегающих водоносных горизонтах в верхней зоне свободного водообмена вступают во взаимодействие с солями антагонистами (Na_2SO_4 , NaHCO_3) и исчезают из раствора. Глубинные подземные минерализованные воды и рассолы преимущественно относятся к типу IIIб. По преобладающим ионам они являются хлоридными натриевыми, хлоридными кальциево-натриевыми или натриево-кальциевыми и в редких случаях хлоридными кальциевыми.

Проблема формирования вод хлор-кальциевого типа представляет не только теоретический, но и практический интерес. Эти воды являются источником получения иода в СССР и мно-

гих зарубежных странах, а также основным источником получения брома. Они также в некоторых случаях могут служить сырьевой базой для промышленного извлечения бора, лития, стронция, германия и других редких элементов.

Хлоридные воды и рассолы типа IIIб встречаются в различных природных условиях. Высококонцентрированные рассолы обычно залегают в тех геологических структурах, в разрезе которых имеются хемогенные отложения (каменная соль, ангидриты, гипс, доломит и др.). Рассолы распространены не только в толщах химических осадков, но и в других частях геологических разрезов подобных структур. Такого рода находжение рассолов установлено в артезианских бассейнах Ангаро-Ленском, Московском, Иркутском, Тунгусском, Прикаспийском, Волго-Уральском, Белорусском, Западно-Туркменском, Днепро-Донецком и др.

В бассейнах, в строении которых участвуют только отложения морских водоемов нормальной солености, минерализация хлоридных вод рассматриваемого типа не превышает 40—50 г/л даже на глубине до 4 км (бассейны Западной Сибири, Сахалина, Камчатки, значительная часть разреза Предкавказских бассейнов).

В артезианских бассейнах, сложенных исключительно пресноводными отложениями, минерализация подземных вод обычно не превышает нескольких граммов на литр даже на глубине 2—3 км [11].

Рассолы типа IIIб обнаружены также в геологических структурах, в которых в прошлом господствовали аридные климатические условия. В литературе имеются сведения об артезианских бассейнах на Мангышлаке с хлоридными рассолами, целиком сложенных континентальными осадками и якобы не находившихся в прошлые геологические эпохи в аридном климате. Эти сведения требуют проверки.

Хлоридные соленые воды развиты в различных по возрасту отложениях, начиная от кембрия и кончая четвертичными. Отсюда делается вывод, что возраст не оказывает существенного влияния на их формирование. Тем не менее наиболее концентрированные рассолы чистого хлоридного кальциевого состава вскрыты именно в древних отложениях.

Высказывается также предположение об отсутствии генетической связи хлоридных вод с геотермическими условиями, поскольку разные по минерализации и типам хлоридные воды обладают одной и той же температурой.

К интересующему нас типу IIIб иногда принадлежат трещинные воды тектонических разломов в районах развития изверженных пород, некоторые гидротермы, иногда жидкие включения в разных минералах, местами даже грунтовые, почвенные воды и воды современной коры выветривания изверженных пород. В последних случаях тип IIIб очень слабо выражен.

В поверхностных водах и атмосферных осадках тип IIIб имеет крайне ограниченное распространение. На обширной территории Казахстана были зарегистрированы немногочисленные хлоридные самосадочные озера типа IIIб [174]. Как показал анализ гидрогеологических условий, в солевом балансе этих озер участвуют хлоридные кальциево-натриевые глубинные воды. Этими же причинами объясняется принадлежность к типу IIIб некоторых озер Крыма, Мертвого моря (Палестина) (глава 4).

Согласно И. К. Зайцеву [78], воды, содержащие хлориды кальция, известны в некоторых реках, где они появляются в меженный период; как пример таких рек он называет реки Лену и Нижнюю Тунгуску. Просматривая опубликованные гидрохимические материалы по этим рекам, автор не обнаружил подобных сведений.

В меженный период эти реки относятся к типу IIIа, т. е. воды их содержат хлориды магния (глава 3).

В атмосферных осадках некоторых районов периодически появляются незначительные концентрации хлоридов кальция (глава 2).

2150
Проблеме генезиса вод типа IIIб посвящено много работ. В ноябре 1968 г. ВСЕГИНГЕО был созван специальный научный семинар по данной проблеме, на котором заслушан ряд докладов. В опубликованном решении [193] этого научного семинара говорится, что в результате коллективных исследований выявлены основные закономерности распространения хлоридных вод в осадочной толще земной коры и их взаимосвязь с историей развития артезианских бассейнов, установлена парагенетическая взаимосвязь рассолов и галогенных формаций и решены другие вопросы. Вместе с тем отмечается, что характер взаимосвязи рассолов с галогенными породами и механизм накопления отдельных компонентов раствора различными гидрогеологами понимается неодинаково. Остается еще ряд дискуссионных вопросов.

В докладах и выступлениях на семинаре были изложены различные гипотезы формирования подземных хлоридных вод: эндогенная (или ювенильная), седиментационная, инфильтрационная, гравитационная, трансляционная и др. Было установлено, что многие высказываются за седиментационно-диагенетическую гипотезу, которая позволяет подойти к проблеме формирования подземных вод с палеогидрогеологических позиций. Однако отдельные положения этой гипотезы также требуют дополнительных доказательств.

Выводы

1. Хлориды обладают наивысшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, биологиче-



ской индифферентностью, отсутствием склонности в обычных условиях к адсорбированию коллоидами.

2. В процессе естественного испарительного концентрирования содержание хлоридов растет прямо пропорционально увеличению минерализации, поэтому хлоридные растворы достигают самых высоких стадий минерализации, свойственных природным водам.

3. Главным источником хлоридов в водах осадочных пород являются соленосные отложения. Хлориды поступают в воду также при выветривании изверженных пород, в которых они находятся в составе хлорсодержащих минералов, в виде жидких включений и в рассеянном состоянии.

4. Большая часть ионов хлора в природных водах находится в ассоциации с ионами натрия. Хлоридные натриевые воды и рассолы возникают при растворении галита, в результате метаморфизации хлоридных вод другого катионного состава, путем смешения вод содержащих соли антагонисты (Na_2SO_4 и CaCl_2 , NaHCO_3 и CaCl_2). Хлоридные натриевые или, чаще, сульфатно-хлоридные натриевые минерализованные воды формируются путем испарения пресных вод, содержащих те или иные количества хлоридов.

5. Хлоридные калиевые воды ввиду слабой миграционной способности калия в природных условиях, по-видимому, не формируются. Изредка встречаются богатые калием хлоридные рассолы, которые образуются либо путем растворения калийных солей, либо являются маточными рассолами на стадии галитовой седиментации. Некоторые соляные озера выделяются повышенной калиееносностью, что объясняется питанием их глубинными калийсодержащими рассолами.

6. Хлориды магния — специфический компонент вод морского генезиса. Генезис хлоридных магниевых рассолов аналогичен хлоридным калиевым. Они возникают путем концентрирования морских вод в галитовую стадию седиментации и могут также появляться в результате растворения соленосных отложений, содержащих бишофит. В континентальных водах хлориды магния имеют преимущественно вторичное происхождение. Они часто присутствуют в грунтовых водах континентального засоления (тип IIIa).

7. Хлоридные кальциевые воды устойчивы в глубинной обстановке. В зоне же свободного водообмена они выводятся из раствора солями антагонистами. Хлоридные воды и рассолы типа IIIб широко распространены в нижних горизонтах артезианских бассейнов. Генезис их разнообразен. Выводы по этому поводу даны в следующих главах книги.

ХЛОРИДЫ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Как было сказано, ионы хлора обладают исключительно высокой миграционной способностью, что объясняется хорошей растворимостью их главных природных солей (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2), биологической индифферентностью, отсутствием склонности в обычных условиях к адсорбированию коллоидами. Из-за двух последних качеств ионы хлора иногда называют консервативными. Однако в атмосфере миграционные преимущества хлоридов не могут быть реализованы. Дело в том, что миграция солей в воздушном океане совершается преимущественно в сухом виде, т. е. в форме аэрозолей ядер конденсации. От характера последних зависит химический состав дождевых и снеговых вод. Следовательно, задача формирования химического состава атмосферных осадков сводится к выяснению факторов формирования аэрозолей.

Из всех разновидностей природных вод наименее изученными в химическом отношении следует считать метеорные воды. Они характеризуются крайней изменчивостью своего состава во времени и пространстве. Ввиду такого непостоянства принято оперировать со средними годовыми значениями того или иного компонента в осадках, указывая иногда его экстремальные значения.

Из табл. 3 видно, что минерализация осадков ЕТС настолько низкая, что даже гидрокарбонаты кальция не могут в них достигать стадии насыщения. Среди анионов хлориды

Таблица 3

Экстремальные и средние концентрации ионов (мг/л) в атмосферных осадках на Европейской территории СССР по В. М. Дроздовой с соавторами [5]
1968 — 1971 гг.

| Ион | Минимальная | Средняя | Максимальная |
|--------------------|-------------|------------|--------------|
| Cl^- | 0,1 — 0,6 | 0,8 — 3,4 | 5,9 — 8,5 |
| SO_4^{2-} | 1,0 — 2,8 | 3,6 — 14,3 | 6,7 — 48,2 |
| HCO_3^- | 0,0 — 2,8 | 1,5 — 11,3 | 4,5 — 37,8 |
| Na^+ | 0,0 — 0,8 | 0,5 — 3,2 | 2,3 — 14,4 |
| K^+ | 0,01 — 0,02 | 0,4 — 0,9 | 1,0 — 5,0 |
| Mg^{2+} | 0,01 — 0,1 | 0,2 — 0,7 | 0,6 — 14,4 |
| Ca^{2+} | 0,01 — 0,4 | 0,6 — 6,0 | 1,0 — 25,5 |

занимают последнее место, хотя, как будет далее сказано, местами формируются осадки хлоридного класса. Как установлено в различных природно-климатических зонах СССР, под влиянием комплекса факторов минерализация и ионный состав гидрометеоров являются в значительной мере зональными.

А. А. Матвеев и О. И. Башмакова [141] атмосферные воды по химическому составу делят на шесть основных групп, в которых преобладают следующие ионы: 1) Cl^- и Na^+ , 2) SO_4^{2-} и Na^+ , 3) SO_4^{2-} и Ca^{2+} , 4) SO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} , 5) HCO_3^- и Ca^{2+} , 6) HCO_3^- и Na^+ . Выпадение осадков первой группы отмечено в приморских районах севера ЕТС и на побережье Черного моря. В целом по ЕТС наблюдается увеличение минерализации с севера на юг и последовательное изменение химического состава от $\text{SO}_4^{2-} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ через SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ до $\text{HCO}_3^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$. Согласно этим авторам, в течение года на Азиатской территории СССР в химическом составе осадков в северных и западных районах преобладают ионы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, SO_4^{2-} , а в центральных, восточных и среднеазиатских — Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Таким образом, в гидрометеорах из анионов доминируют сульфатные наряду с гидрокарбонатными.

По данным А. Х. Гиренко [56, 57], исследовавшего дождевые осадки в ряде пунктов ЕТС, имеется корреляция между содержанием главных анионов в атмосферных растворах и абсолютными значениями их общей минерализации. В наименее минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих эквивалентных отношениях: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. По мере повышения общей минерализации наблюдается все большее увеличение содержания сульфатов и соотношения между анионами становятся такими: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, а в еще более минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих соотношениях: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$. Отсюда можно прийти к заключению, что на высоких стадиях минерализации, которых не достигают осадки, изученные Гиренко, на первое место должен выступить Cl^- . Такое заключение не соответствовало бы действительности. Ведь подобные соотношения мы наблюдаем в анионной части поверхностных и грунтовых вод, в которых под влиянием испарительного концентрирования выпадают менее растворимые соли и воды обогащаются более растворимыми соединениями. Подмеченная же Гиренко корреляция является местной; она вообще не свойственна гидрометеорам ввиду их очень низкой минерализации.

Основные особенности формирования атмосферных осадков заключаются в следующем:

1. В пределах континентов ведущая (а чаще даже исключительная) роль принадлежит аэрозолям континентального происхождения, состав которых определяется составом почв, горных пород, наличием растительности, климатическими, метеорологическими и орографическими условиями.

Рис. 2. В приморских районах аэрозоли, витающие в воздухе, имеют континентально-морское происхождение, причем в зависимости от почвенно-геологических, климатических, метеорологических факторов преобладающее значение приобретают или морские, или континентальные аэрозоли.

Можно предполагать, что наиболее благоприятные условия для формирования хлоридных осадков создаются в пустынях и полупустынях, где почвы засолены и много соляных озер, а также на морских побережьях. Обратимся сначала к континентам. Вопреки нашим предположениям атмосферные осадки засушливых областей в большей степени обогащены сульфатами и гидрокарбонатами, нежели хлоридами. Согласно М. И. Кривенцову [115], изучавшему химию осадков в районе Пролетарского водохранилища (Ростовская область), из 67 проб осадков в 42 пробах преобладали сульфаты, в 21 пробе — гидрокарбонаты и только в четырех пробах — хлориды. Район Пролетарского водохранилища изобилует солончаками и соляными озерами. Средняя минерализация осадков высокая — 77,3 мг/л. Произведенный Кривенцовым расчет показал, что на 1 км² Пролетарского водохранилища в среднем за год поступает с осадками Cl⁻—3,1 т, SO₄²⁻—10,1 т, HCO₃⁻—7,3 т, Ca²⁺—2,8 т, Mg²⁺—1,2 т, Na⁺—2,8 т, и K⁺—1,6 т, а всего 28,9 т. Хлориды находятся на последнем месте.

Диапазон минерализации осадков, по данным Ашхабадской метеостанции, составляет от 22 до 800 мг/л [71]. Вследствие неправильной методики сбора осадков минерализация их в данном случае завышена. В отношении ионного состава здесь наблюдается примерно такая же картина, что и в предыдущем примере. Главную роль в солевом составе осадков района Ашхабада играют гидрокарбонаты и сульфаты, но не хлориды.

В чем же причина этого, на первый взгляд парадоксального, явления? В процессе «странствования» ионов в атмосфере происходит их качественная и количественная дифференциация. Ионы могут мигрировать в воздухе в «сухих» солях и водных растворах. Миграция сухих солей определяется степенью их дисперсности, а также способностью давать ядра конденсации. Наиболее тонкодисперсные частицы, естественно, могут длительно витать в воздухе, переноситься на значительное расстояние и достигать высоты облаков. Процесс выдувания солей с поверхности соляных озер, солончаков и почв носит избирательный характер, что приводит к дифференциации солевых частиц в атмосфере.

При полном усыхании поверхностной рапы самосадочного хлоридного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей (MgSO₄, MgCl₂, Na₂SO₄). Эта верхняя корка развеивается. В сульфатном озере зимой образуется новосадка мирабилита, которая летом обезвоживаясь, становится достоянием ветра. Сульфат-

ная корка солончаков значительно легче подвергается ветровой эрозии, чем хлоридная. Сульфат натрия (мирабилит) быстро обезвоживается и превращается в рыхлую пухлую массу (пухляк), которая уносится ветром на большое расстояние. Поэтому в аридных условиях атмосфера в большей степени обогащается сульфатными аэрозолями, чем хлоридными.

Ветровой вынос солей с поверхности засух, такыров и шоров в соответствующих физико-географических условиях может достигать значительных размеров. Интенсивность этого явления зависит от силы ветра, состава и дисперсности солей. Сульфатные и карбонатные соли уносятся быстрее и на большее расстояние по сравнению с хлоридами, которые обычно представлены галитом. Мелкие кристаллики галита поднимаются в воздух только сильными порывами ветра. Таким образом, в результате фракционирования солей в процессе дефляции атмосфера в большей степени снабжается карбонатными и сульфатными солями, нежели хлоридными.

При поднятии кверху также имеет место фракционирование аэрозолей; доля мелких фракций с высотой увеличивается. Наблюдаемое с высотой абсолютное и относительное уменьшение концентрации хлоридов принято связывать с фотодиссоциацией, т. е. разложением хлористого натрия ультрафиолетовыми лучами солнца, в результате чего выделяется свободный хлор [248]. С точки зрения автора, трансформацию ионного состава с высотой можно проще объяснить тем, что наряду с фракционированием по гранулометрическому составу имеет место и дифференциация частиц по химическому составу. Достигающие больших высот мельчайшие аэрозоли, по-видимому, отличаются от крупных своим солевым составом. Можно предположить, что по вертикали в пределах тропосферы наибольшей подвижностью обладают сульфатные и карбонатные соли.

Из изложенного следует, что в среднем химическом составе атмосферных осадков континентального происхождения даже в засушливых районах хлориды обычно играют второстепенную роль. Исключение из этого правила следует рассматривать как своеобразную гидрохимическую аномалию. Тем не менее, в одном и том же пункте наблюдений в зависимости от силы и направления ветра могут выпадать осадки различных химических типов и различной минерализации. Анализ единичных сведений за 1956—1958 гг. по г. Новороссийску, приведенных в статье В. А. Егоровой [76], указывает на резкие изменения химического состава осадков побережья в зависимости от силы, направления ветров и количества выпадающих осадков. В теплое время года состав осадков то хлоридный натриевый (ветер с моря), то гидрокарбонатный кальциевый (ветер с суши), то гидрокарбонатный натриевый (штиль). В холодное время года отмечены случаи при штиле появления хлоридных кальциевых осадков.

Надо еще добавить, что минерализация дождя в процессе его выпадения может уменьшаться вследствие вымывания аэрозольей из воздуха.

В отдельных районах мы встречаемся с атмосферными осадками необычного состава, содержащими много ионов хлора. В качестве примера укажем Центральную Якутию. Согласно данным Н. П. Анисимовой [8], исследовавшей 60 проб дождя и снега в этом районе, осадки здесь характеризуются бессульфатностью и преобладающей ролью в их составе гидрокарбонатов и хлоридов натрия. Минерализация осадков неодинаковая, что связано с разной степенью запыленности атмосферы. В первых порциях дождя минерализация выше, чем в последующих. В летнее время минерализация дождя даже в первых порциях не превышает 10—12 мг/л и довольно быстро снижается до 4—5 мг/л. Проходя над р. Леной и ее низкими почти не залесенными широкими террасами, на которых развиты солонцоватые и солончаковые почвы, воздух обогащается аэрозолями, в результате минерализация первых порций дождя, выпадающего здесь, достигает 40—60 мг/л.

Минерализация снеговой воды колеблется от 6 до 15—16 мг/л и также в значительной степени зависит от запыленности атмосферы. Поэтому она выше в пробах, отобранных в начале снегопада.

Ориентировочный расчет показал, что при средней годовой сумме осадков, равной в Центральной Якутии 200 мм, на 1 км² поверхности с ними вносится в почвы около 1,0—1,5 т солей.

Приведем формулу Курлова некоторых проб атмосферных осадков Центральной Якутии из работы Анисимовой.

Правый берег р. Лены в районе р. Улахан-Тарын:
дождь 23/IV 1965 г.

$$M_{0,033} \frac{\text{Cl } 87 (\text{HCO}_3 \text{ } 13)}{\text{Na } 77 (\text{Mg } 13 \text{ Ca } 10)}, \text{ тип IIIa};$$

дождь 24/IV 1965 г.

$$M_{0,024} \frac{\text{HCO}_3 \text{ } 73 \text{ Cl } 27}{\text{Na } 78 (\text{Mg } 19 \text{ Ca } 3)}, \text{ тип I};$$

дождь 2/IX 1965 г.

$$M_{0,013} \frac{\text{HCO}_3 \text{ } 62 \text{ Cl } 38}{\text{Na } 66 \text{ Mg } 27 (\text{Ca } 7)}, \text{ тип I};$$

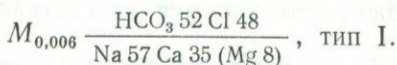
дождь 9/XII 1965 г.

$$M_{0,006} \frac{\text{HCO}_3 \text{ } 70 \text{ Cl } 30}{\text{Na } 62 \text{ Ca } 38}, \text{ тип I};$$

снег 15/XII 1965 г., верхний слой

$$M_{0,009} \frac{\text{HCO}_3 \text{ } 68 \text{ Cl } 32}{\text{Na } 67 (\text{Ca } 18 \text{ Mg } 15)}, \text{ тип I};$$

снег, 15/XII 1965 г., нижний слой



По преобладающим анионам осадки являются хлоридно-гидрокарбонатными, а в некоторых случаях гидрокарбонатными, если содержание ионов хлора не достигает 25% экв. Химический тип почти всех атмосферных осадков первый (содовый).

Аналогичного химического состава атмосферные осадки выпадают в районе пос. Чульман в Южной Якутии. Согласно С. М. Фотиеву [239], в среднем составе дождевой воды преобладает HCO_3^- , а содержание Cl^- почти в 4 раза больше SO_4^{2-} . Содержание $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и Ca^{2+} примерно одинаково, но в 10 раз больше Mg^{2+} . Ничтожное содержание SO_4^{2-} является характерной особенностью гидрометеоров Южной Якутии.

Из рис. 1 видно, что основная часть точек химического состава гидрометеоров (дождь, снег, иней, град) у пос. Чульман попадает в поле первого типа. Согласно Фотиеву, воды атмосферных осадков в пределах Чульманского артезианского бассейна по составу во многих случаях идентичны поверхностным водам некоторых рек и озер, подземным водам верхних горизонтов междуречных массивов и питаемых ими источников. Такое сходство указывает, во-первых, на местный характер аэрозольного питания и, во-вторых, на то, что гидрометеоры, поверхностные и грунтовые воды обогащаются ионами из одних и тех же горных пород, слагающих данную местность. Следовательно, причину такого состава природных вод надо искать в минералогических особенностях этих пород.

Просматривая таблицы химического состава поверхностных и подземных вод, помещенных в монографии Н. П. Анисимовой по Центральной Якутии, можно заметить ту же самую особенность их гидрохимии: низкую сульфатность или бессульфатность и принадлежность преимущественно к типу I. По-видимому, в данном районе слабо проявляется сернокислотное выветривание. Однако в такой ситуации формируются воды гидрокарбонатного класса. Повышенная хлоридность вод остается загадочной. Возможно, имеет место примешивание глубинных хлоридных вод. Солончаки в долине р. Лены, по-видимому, являются хлоридно-содовыми. В Средней Азии и Казахстане региональным развитием пользуются солончаки хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные.

В районах действующих вулканов образуются атмосферные осадки аномального химического состава. При вулканических извержениях вещество поступает в атмосферу из глубинных очагов литосферы и в формировании ядер конденсации участвует новый источник — магма. Наряду с твердым материалом вулканы выбрасывают также и газообразные вещества (экспаляции) и горячие воды. Как раз экспаляции придают химиче-

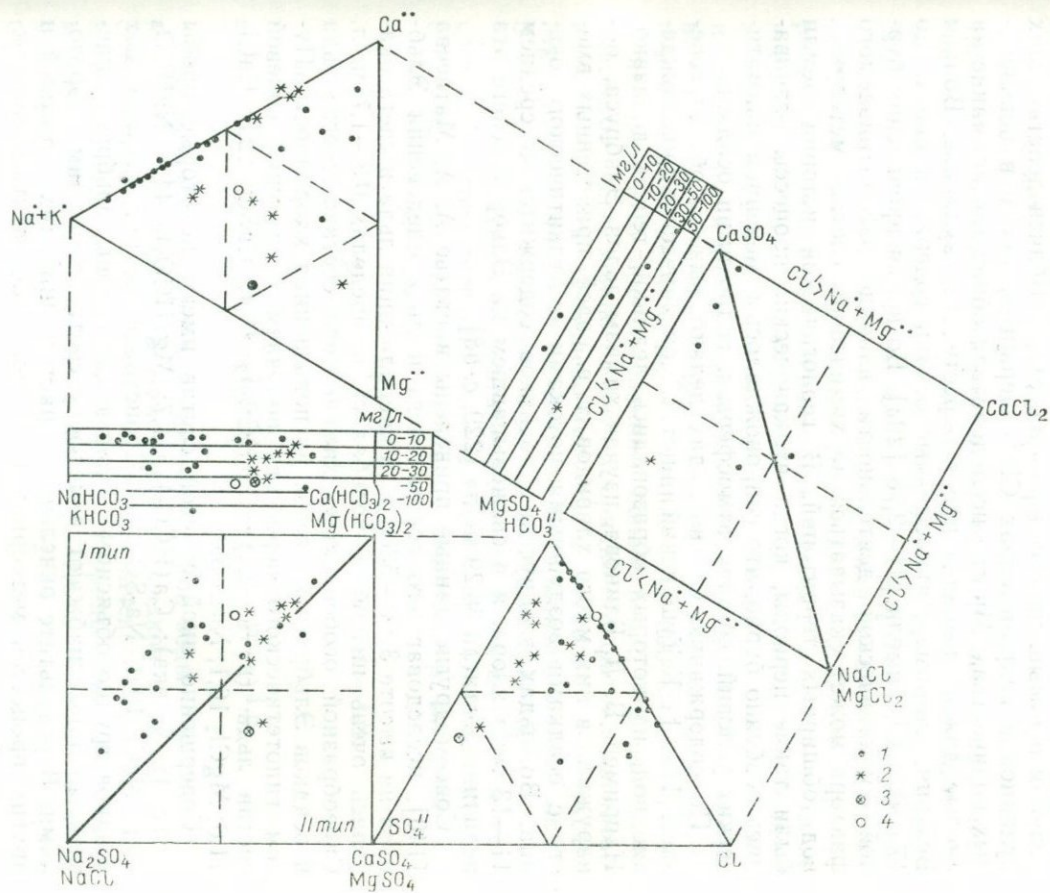


Рис. 1. Химический состав атмосферных осадков в районе поселка Чульман.

1 — дождь; 2 — снег; 3 — иней; 4 — град.

скому составу атмосферных осадков специфические особенности, указывающие на связь с вулканами. Длительность газовыделения измеряется многими десятилетиями, иногда столетиями. В начальной высокотемпературной (200—500°С) стадии содержатся газы: H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3 , H_2S , CO , CO_2 , H_2 , N_2 . В конечной низкотемпературной стадии (100—200°С) преобладает CO_2 .

В зависимости от состояния вулкана минерализация и химический состав выпадающих над ним атмосферных осадков изменяется в больших пределах. Общим в составе гидromетеоров вулканических районов является их сравнительно кислая реакция и повышенное содержание SO_4^{2-} . Вблизи действующих вулканов в гидromетеорах Cl^- содержится также в повышенных количествах. Многие исследователи обращали внимание на кислые дожди, выпадающие в окрестностях вулканов. Вблизи Везувия, например, атмосферные осадки содержали иногда до 173 мг/л Cl^- , имели $\text{pH}=2,78$ [203]. Во время проявления бурной вулканической деятельности влияние рассматриваемого фактора может сказываться на химическом составе метеорных вод обширных территорий. В геологической истории Земли были такие периоды, когда вулканические процессы развивались особенно бурно, что сопровождалось изменением климатических условий, состава атмосферы и гидрохимии осадков.

По содержанию Cl^- во льдах делают выводы об его генезисе. Так, Г. К. Тушинский пишет: «...океаническое происхождение вод, из которых образовались ледники, теперь доказано. Например, В. Л. Блинова, изучая химизм льдов Эльбруса, обнаружила в них много хлоридов, т. е. солей, принесенных вместе с осадками воздушными потоками с Атлантического океана. Во льдах эльбрусских ледников содержится в среднем 11—13 мг/л хлора, а в свежевывавшем на Эльбрусе снеге эта величина достигла 38,29 мг/л» [229, с. 68].

Со всем другие данные приведены в статье А. А. Матвеева [140], исследовавшего состав снега и льда оледенения Эльбруса на высоте 3700—5300 м. Минерализация льда и снега оказалась очень низкой и колебалась в пределах 0,3—1,7 мг/л. Своеобразной особенностью химического состава снега, льда и осадков Эльбруса является их повышенная хлоридность. Путем гипотетического пересчета получаем следующий солевой состав льда (в % экв): $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 46,4; CaSO_4 22,3; CaCl_2 11,6; MgCl_2 16,1; NaCl 3,6.

Совершенно иной солевой состав имеют некоторые пробы снега (в % экв): $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 11,7; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 44,4; NaHCO_3 15,1; NaCl 19,0; Na_2SO_4 9,8. Происхождение рассматриваемых осадков трудно объяснимо. Слагающие склоны Эльбруса андезитовые лавы снабжают атмосферу соответствующими аэрозолями. В результате окисления и растворения этих аэрозолей и других процессов метеорная вода могла обогатиться ничтож-

ными концентрациями HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Источниками ионов хлора могли являться те же частицы андезитовых лав, в которых обычно присутствуют жидкие включения концентрированных хлоридных растворов.

Поскольку в отдельных местах фирновых полей Эльбруса наблюдаются выделения вулканических газов, вполне допустимо магматическое происхождение хлоридных ионов. Таким образом, очень низкую минерализацию атмосферных осадков Эльбруса можно объяснить большой высотой и наличием ледяного покрова, а их оригинальный состав — специфическими условиями формирования.

Что касается солевого состава льда, то он по своему ионному составу напоминает морскую метаморфизованную воду (присутствует CaCl_2). О том, в каком направлении идет метаморфизация морской воды в процессе ее промораживания, будет сказано несколько позже. Вполне возможно, что ледники Эльбруса образовались за счет осадков морского происхождения, хотя для категорического утверждения пока нет оснований.

Относительно повышенным содержанием хлоридов характеризуется состав снега лесной зоны. Чтобы исключить возможность «загрязнения» атмосферных осадков морскими солями, а также воздействия на осадки распыления наземных солей, иначе говоря, изучить осадки в «чистом» виде, П. П. Воронковым [49] были исследованы пробы снега в районе Карельского перешейка, удаленного на расстояние 500—600 км от Балтийского моря. По преобладающим ионам воду, полученную из «чистого» снега, можно назвать хлоридно-сульфатной магниево-кальциевой или кальциево-магниевой, поскольку содержание Mg^{2+} и Ca^{2+} примерно одинаково. Минерализация снега около 5 мг/л, гидрокарбонатные ионы отсутствуют ($\text{pH} < 5,0$).

Для иллюстрации приведем формулу Курлова химического состава чистого снега по данным Воронкова. Пробы отобраны в районе Карельского перешейка на водосборе р. Быстрой:

верхний слой снега

$$M_{0,005} \frac{\text{SO}_4 \text{ 64 Cl } 26 (\text{NO}_3 \text{ 10})}{\text{Ca } 26 \text{ Mg } 26 (\text{NH}_4 \text{ 24 H } 22 \text{ Na } 2)}, \text{ pH} = 4,8;$$

нижний слой снега

$$M_{0,005} \frac{\text{SO}_4 \text{ 60 (Cl } 24 \text{ NO}_3 \text{ 16)}}{\text{H } 26 (\text{Ca } 24 \text{ Mg } 24 \text{ NH}_4 \text{ 20 Na } 6)}, \text{ pH} = 4,6.$$

Коснемся теперь роли хлоридов морской воды в формировании химического состава атмосферных осадков на континенте. Этому фактору часто придается преувеличенное значение. Некоторые исследователи используют хлориды как индикаторы морского генезиса солей в атмосфере. Чтобы определить долю морских солей в атмосферных осадках, применяют метод С. А. Дурова и Н. Е. Федоровой [75], которые считали, что

весь хлор имеет морское происхождение, а доля других компонентов пропорциональна их содержанию в морской воде. Подобные расчеты являются формальными и не отражают действительного положения вещей. Даже в осадках у самого моря не весь хлор имеет морское происхождение.

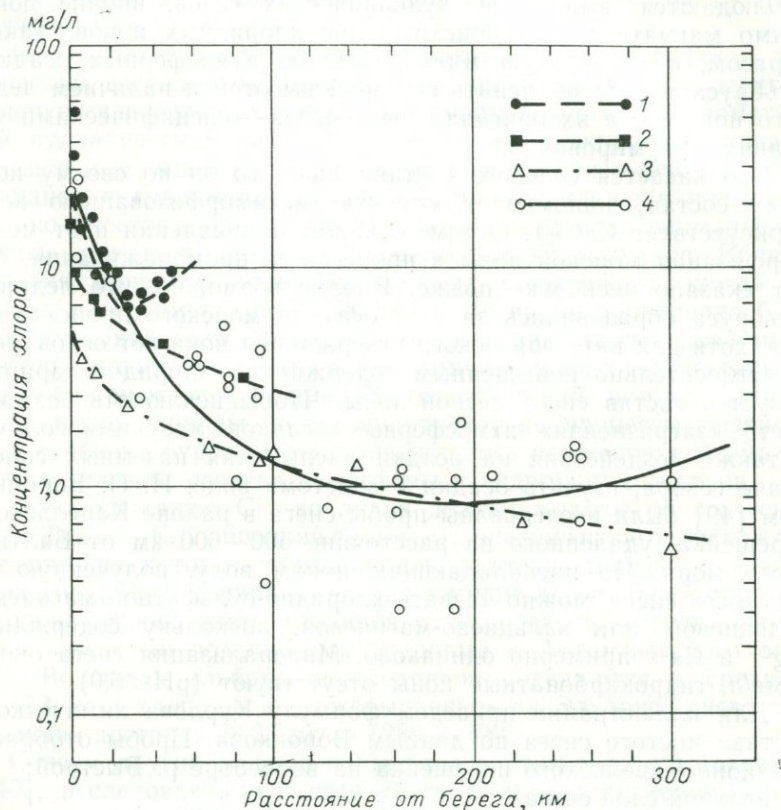


Рис. 2. Уменьшение содержания хлора в дождевой воде (в мг/л) с удалением от берега моря (по Х. Юнге).

1 — Англия; 2 — Голландия; 3 — Швеция; 4 — Австралия.

Между сушей и океаном существует постоянный солеобмен. Миграция солей совершается не только водным, но и воздушным путем, поэтому осадки, выпадающие на море содержат примесь континентальных солей, а осадки на континенте — примесь морских солей. Последние состоят в основном из хлоридов. Х. Юнге [258] пришел к заключению, что влияние компонентов континентального происхождения может проследиваться до середины океанов. Любопытно отметить, что отношение SO_4^{2-}/Cl^- в осадках над морем всегда выше, чем в морской

воде, и еще более возрастает по мере удаления от моря в глубь континентов.

Распределение Cl^- в зависимости от расстояния от побережья показаны на типичных профилях (рис. 2) для Англии, Голландии, Швеции и Австралии. Максимальное содержание ионов хлора в дождевой воде наблюдается вблизи океана. Оно уменьшается по мере удаления от побережья. Во всех случаях падение концентрации происходит довольно резко в пределах 10—20 км от береговой линии, но продолжается уменьшаться и дальше вглубь.

В книге Б. Я. Розена [194] помещена показательная таблица по данным японских исследователей (табл. 4).

Таблица 4

| Место отбора пробы | Cl % | I % |
|--------------------|-------------|---------------------|
| У берега | 1,32 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |
| В 10 км от берега | 0,1 | $5,2 \cdot 10^{-4}$ |
| В 15 км от берега | $1,10^{-3}$ | $9,4 \cdot 10^{-5}$ |

Здесь уместно коснуться концепции Р. И. Грабовского [62], утверждающего, что океан является по отношению к атмосфере мощным источником частиц морской соли и ядер конденсации. Автор подсчитал, что с поверхности Мирового океана в атмосферу выносятся не менее $27 \cdot 10^9$ т морских солей за год, в том числе хлоридов $15 \cdot 10^9$ т. Таким образом, Мировой океан с избытком обеспечивает процессы облакообразования на континенте наиболее активными ядрами конденсации. Можно бы согласиться с этими выводами, если бы на континенте не существовали свои мощные поставщики в атмосферу разнообразных аэрозолей: почвы, горные породы, соляные озера, лесные массивы, промышленные центры и населенные пункты.

Данные о химическом составе атмосферных осадков не подтверждают изложенную концепцию. По сравнению с другими видами природных вод атмосферные осадки в относительно большей степени обогащены сульфатами и чаще, чем другие воды, характеризуются соотношением $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$. В приморских районах аэрозоли, витающие в воздухе, имеют континентально-морское происхождение, причем в зависимости от почвенно-геологических, климатических, метеорологических условий преобладающее значение приобретают или морские или континентальные аэрозоли.

Влияние морских акваторий на химический состав гидротехников материков зависит от климатических условий и слагающих побережья почв и горных пород. Если последние интенсивно снабжают атмосферу аэрозолями, в формировании осад-

ков главную роль будут играть не морские, а континентальные соли. Проиллюстрируем это положение двумя примерами. Атмосферные осадки морского побережья на участке Туапсе — Сочи принадлежат чаще всего к гидрокарбонатному, реже к сульфатно-гидрокарбонатному и сульфатному классам [106]. Катионный состав их в большинстве случаев смешанный. Тип осадков преимущественно второй, имеются представители первого типа. Минерализация осадков колеблется от 20 до 100 мг/л. Главными ассоциациями химического состава данных осадков являются $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2SO_4 , MgSO_4 , а в осадках первого типа вместо MgSO_4 находится NaHCO_3 . Хлориды магния и кальция отсутствуют, а хлориды натрия имеются в небольшом количестве. Формирование подобного ионно-солевого состава могло произойти в результате привноса в атмосферу продуктов выветривания известняков, доломитов, полевошпатовых пород (граниты, песчаники, конгломераты). Эти породы как раз и слагают побережье Туапсе — Сочи. Конечно, на химический состав осадков оказали определенное влияние море и густое население побережья.

Совсем иной состав в другой части Черноморского побережья. По метеостанции Евпатория (Крым) минерализация осадков в зависимости от времени года варьирует от 50 до 700 мг/л. Осадки относятся к хлоридному, сульфатному, гидрокарбонатному, а чаще к смешанному классам. В катионной части явно доминируют ионы кальция. Тип осадков преимущественно третий и редко второй. Однако осадки по своему химическому облику существенно отличаются от морских вод. Во всех пробах осадков установлено присутствие больших количеств $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (от 20 до 67%) и почти всюду CaSO_4 (10—40%). На долю NaCl падает от 4 до 38%, MgCl_2 — от 2 до 25%. Перечисленные соли могут иметь как морское, так и континентальное происхождение. Тем не менее процентные содержания более характерны для вод континентального засоления.

Особый гидрохимический интерес представляет состав атмосферных осадков Антарктиды, 85,3% площади которой покрыто льдом и местный источник поступления аэрозолей в атмосферу практически отсутствует. Согласно данным А. А. Матвеева [139], минерализация осадков (снега) Антарктиды на профиле Мирный — Восток колеблется от 1 до 8 мг/л. Химический состав их отличается разнообразием, что обусловлено, с одной стороны, огромной протяженностью профиля (1500 км) и, с другой — сложным генезисом осадков. По преобладающим ионам атмосферные осадки Антарктиды преимущественно гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые и более сложного состава. Встречаются также хлоридные натриевые и хлоридные кальциевые осадки. О генезисе ионно-солевого состава можно судить по количественным соотношениям. Большое относительное содержание в рассматриваемых осадках $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,

$Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, несомненно, свидетельствует о привносе их воздушными массами с континента. Однако континентальным осадкам с минерализацией 1—8 мг/л совершенно несвойственна относительно высокая концентрация хлоридов, каковую мы наблюдаем в данном случае. Следовательно, ионный состав осадков Антарктиды имеет континентально-морское происхождение.

Остановим наше внимание на генезисе осадков (снега) Антарктиды сложного химического состава. Приведем формулу Курлова этих осадков.

Проба № 40, снег с поверхности

$$M_{0,002} \frac{Cl39 SO_4 38 (HCO_3 23)}{Ca 61 Mg 38 (Na 1)}, \text{ тип IIIб};$$

проба № 42, снег с глубины 40 м

$$M_{0,001} \frac{Cl45 HCO_3 32 (SO_4 23)}{Ca 66 Mg 33 (Na 1)}, \text{ тип IIIб};$$

проба № 43, снег с поверхности

$$M_{0,003} \frac{HCO_3 66 (Cl 24 SO_4 10)}{Ca 49 Mg 27 (Na 24)}, \text{ тип IIIа};$$

проба № 44, снег с поверхности

$$M_{0,001} \frac{Cl 40 HCO_3 35 SO_4 25}{Ca 74 (Mg 24 Na 12)}, \text{ тип IIIб}.$$

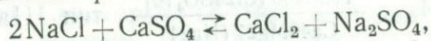
Мы видим, что среди осадков Антарктиды имеются представители хлор-кальциевого (IIIб) типа, хотя они по своему химическому облику не имеют ничего общего с рассольными водами типа IIIб. В высокоминерализованных водах и рассолах этого типа гидрокарбонатные ионы присутствуют в ничтожных количествах ввиду низкой растворимости $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. В осадках Антарктиды гидрокарбонатные ионы относятся к главным ионам, так как при минерализации осадков всего 1—3 мг/л растворимость не имеет значения.

Любопытно отметить, что воды Антарктиды (снег и фирн) относятся, по-видимому, к самым легким водам на Земле. Суммарный изотопный состав большинства проб оказался ниже минус 13 и достигает минус 23,1 гамм [231]. Предполагают, что льды Антарктиды образовались в результате многократных фракционных перегонки атмосферных осадков, сформировавшихся на океане. Большая плотность холодного воздуха нижних горизонтов препятствовала проникновению паров воды непосредственно из океана.

Каково может быть происхождение $CaCl_2$ в рассматриваемых осадках? Эта соль может образоваться в результате вымораживания морской воды. Имеются эмпирические данные по исследо-

ванию процессов вымораживания морской воды. Если при испарительном концентрировании морской воды в конечном счете образуется хлоридный магниевый рассол, то вымораживание воды морского состава приводит к возникновению хлоридных кальциевых рассолов. По исследованию Рингера [272], при охлаждении морской воды ниже $-1,8^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное образование льда и концентрирование раствора, приводящее при $-8,2^{\circ}\text{C}$ к насыщению раствора серноокислым натрием, который начинает выделяться в твердую фазу в виде глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Дальнейшее охлаждение вызывает при -23°C кристаллизацию хлористого натрия, по всей вероятности, в виде бигидрата ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Вблизи -36°C начинает выделяться $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и около этой же температуры раствор насыщается хлористым калием, а при -55°C — хлористым кальцием и ниже этой температуры затвердевает вся масса.

Систематические работы по вымораживанию морской воды, проводимые институтом Галургии [58, 110], подтвердили данные Рингера о температурных точках выделения льда и глауберовой соли, а также отмечают образование хлористого кальция, что указывает на наличие реакции обмена:



сопровождающегося выделением из раствора в твердую фазу Na_2SO_4 в виде глауберовой соли и накопление в растворе хлористого кальция. В. Ф. Королев изучал эту реакцию при температуре ниже нуля и пришел к заключению: 1) равновесие $2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$ в водных растворах с понижением температуры сдвигается вправо (выпадает $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и в растворе образуется CaCl_2); 2) образование хлористого кальция зависит от концентрации хлористого натрия.

Таким образом, минерализованные воды типа IIIa (морская вода), под воздействием вымораживания могут метаморфизоваться в тип IIIб. Метаморфизация в данном случае осуществляется за счет кристаллизации глауберовой соли и концентрация ионов кальция при этом непрерывно растет. По-видимому, этот процесс при очень низких температурах может осуществляться в суровых и засушливых климатических условиях.

В руднике Раздельном (о. Вайгач) обнаружен мирабилит. По мнению В. М. Пономарева и Н. И. Толстихина [170], мирабилит мог образоваться лишь в результате выделения его из морской воды при замерзании. Вероятно, климатические условия на о. Вайгач при регрессии моря были значительно более суровыми, чем сейчас.

Отложения мирабилита были также зафиксированы у некоторых выходов скальных пород в Антарктиде.

Атмосферные осадки — это основной вид переноса химических веществ из воздуха в океан. Общее количество этих веществ может быть значительным, но по сравнению с массой солей,

растворенных в океане, оно представляется совершенно ничтожным. Тем не менее, несмотря на сравнительно малое количество этих химических веществ, их значение нельзя недооценивать, поскольку они, по выражению Э. Хорна [247, с. 261], „могут дать ключ к пониманию природы взаимодействия атмосферы, литосферы и гидросферы.”

Для общего представления о роли атмосферных осадков в водном балансе земного шара приведем данные из книги Э. Хорна [247] — табл. 5.

Таблица 5

Водный баланс Земли

| | Атмосферные осадки | | Испарение | |
|---------------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | км ³ /год | см/год | км ³ /год | см/год |
| Океан | 3,24 · 10 ⁵ | 90 | 3,61 · 10 ⁵ | 100 |
| Континент | 0,99 · 10 ⁵ | 67 | 0,62 · 10 ⁵ | 42 |
| Земля в целом | 4,23 · 10 ⁵ | 83 | 4,23 · 10 ⁵ | 83 |

Если в современную эпоху хлориды в ионном составе гидрометеоров в количественном отношении занимают третье место, то на самых ранних этапах развития Земли их значение было совершенно иным. Химический состав атмосферных осадков прежде всего определяется составом самой атмосферы. Но коль скоро в ходе геологической истории последняя существенно изменялась, то соответственно этому трансформировался и химический тип гидрометеоров. Поэтому чтобы высказать соображения о составе древних гидрометеоров, надо иметь представление о характере первичной атмосферы.

Многие исследователи пришли к заключению, что атмосферы планет нестабильны и что их происхождение глубоко связано с эволюцией этих тел. В этом смысле современная атмосфера нашей планеты является продуктом длительной дифференциации, производной ее массы и процессов, происходящих на поверхности Земли. Считается, что Земля занимает особое положение среди всех планет. Ее индивидуальная линия развития становится особенно своеобразной с протерозоя. Кислородно-азотная атмосфера системы Земли — совершенно уникальное явление во всей Солнечной системе. Высказывается предположение, что кислородная атмосфера могла бы всегда сигнализировать о жизни на любой неизвестной планете во Вселенной.

Тем не менее современная атмосфера Венеры имеет до некоторой степени сходные черты с ранней атмосферой Земли. Это дает ключ к разгадке состава первичной атмосферы нашей планеты. Такого рода сопоставление произведено Г. Н. Каттерфельдом и К. Бенешом [103].

В отличие от Земли, Венера имеет значительно более плотную атмосферу, которая представлена почти сплошной облачной оболочкой. Как предполагают, облака Венеры состоят не из обычной, а аномальной воды, плотность которой $1,4 \text{ г/см}^3$, показатель преломления 1,48. В условиях Земли более низкая температура и ее колебания, вызываемые быстрым вращением планеты, препятствовали образованию значительных количеств аномальной воды, так что господствующей формой осталась обычная вода. Поскольку аномальная вода может образовываться на тонких кварцевых порошках, то атмосфера Венеры заполнена мельчайшей кварцевой пылью.

Согласно новейшим данным, главной составляющей венерианской атмосферы является углекислый газ (97%). Из других газов присутствуют азот ($<0,02\%$), кислород ($<0,001\%$) и в еще меньших количествах другие газы. На Венере очень мало воды, что обусловлено, очевидно, более высокой температурой вследствие близости этой планеты к Солнцу.

Таким образом, ранее высказываемая авторитетными исследователями (У. Руби, К. Ранкама и Т. Сахама, А. П. Виноградов, Н. М. Страхов) гипотеза, что основным компонентом первичной земной атмосферы была двуокись углерода, подтверждена фактическими данными. Как указывает Н. М. Страхов, в начальной стадии развития Земли температура ее поверхности в процессе зонной плавки могла подниматься выше 100° , хотя литосфера никогда не была расплавленной. Поэтому поступавшие на поверхность вулканические эксгаляции могли существовать только в газовой фазе и разделения на гидросферу и атмосферу еще не было. По оценке В. М. Синицина [207], атмосферное давление в эти отдаленные времена истории Земли составляло вследствие повышенного содержания CO_2 5—8 ат при температуре поверхности около 150° . Обособление гидросферы и атмосферы произошло лишь после того, как температура газовой смеси понизилась до значений, меньших 100° [207].

Основным аккумулятором углекислоты на Земле является гидросфера, в которой CO_2 содержится ввиду ее высокой растворимости в 60 раз больше, чем в атмосфере. На Венере же этого важного регулирующего механизма нет вследствие отсутствия гидросферы как таковой.

Первичная атмосфера, по всей вероятности, была лишена свободного кислорода и лишь позднее (в раннем протерозое) в ней появляется в небольших количествах O_2 . Механизм возникновения свободного O_2 , который химически очень активен, до сих пор не вполне ясен. В отличие от CO_2 , глубинное происхождение O_2 исключается по ряду причин, в частности на основании совершенного его отсутствия в вулканических газах. Высказывается предположение, что ранний свободный кислород образовался в результате фотодиссоциаций паров H_2O на H_2 и O_2 . При этом водород как легкий газ улетучивался в косми-

ческое пространство. Со среднего протерозоя основным источником генерации атмосферного кислорода становится фотосинтез, осуществляемый преимущественно морскими растениями.

По мнению В. М. Синицина [207], в девоне, карбоне и перми содержание CO_2 могло быть в десятки и даже сотни раз больше современного. Повышенное содержание CO_2 в атмосфере вызывает усиление парникового эффекта, увеличение температуры и засушливости. С течением времени количество CO_2 в атмосфере Земли постепенно снижалось и в конечном счете сформировалась кислородно-азотная атмосфера.

Имея в виду сказанное об особенностях первобытной атмосферы, можно перейти к гипотетическим рассуждениям о возможном химическом составе древних гидрометеоров. Катионный состав их определялся характером аэрозолей (ядер конденсаций), витающих в первобытной атмосфере. Последние, по-видимому, были весьма однообразными по качеству и бедными в количественном отношении. Главным поставщиком аэрозольного снабжения атмосферы были разрушающиеся ультраосновные горные породы, слагавшие в то время земную поверхность. Следовательно, преимущественное значение среди катионов в атмосферных осадках принадлежало Ca^{2+} и Mg^{2+} и в меньшей степени Na^+ и K^+ .

Обилие в атмосфере CO_2 обуславливало кислую реакцию метеорных вод, что исключало образование значительных количеств ионов HCO_3^- , а тем более CO_3^{2-} . Из-за очень малого содержания кислорода в атмосфере сульфатные ионы не могли возникать в заметных количествах. Чисто логически мы приходим к выводу, что преобладающую роль играли анионы Cl^- . В каких-то количествах могли присутствовать анионы фтора, брома, иода и бора. Итак, химический состав гидрометеоров, формирующихся в условиях первобытной атмосферы, был, скорее всего, хлоридным магниево-кальциевым.

Дальше будет сказано, что таким же химическим составом обладал первобытный океан и подземные воды на самых ранних этапах их развития.

Выводы

1. Хлориды в химическом составе атмосферных осадков, независимо от их минерализации, занимают, как правило, третье место после сульфатов и гидрокарбонатов.

2. Содержание хлоридов в атмосферных осадках аридной зоны в соответствии с ростом их минерализации увеличивается абсолютно и относительно, но и в этих условиях хлориды редко играют доминирующую роль в формировании химического состава гидрометеоров.

3. Преобладание хлоридов в среднем составе атмосферных осадков следует рассматривать как гидрохимическую аномалию.

В Центральной Якутии преимущественно выпадают осадки хлоридно-гидрокарбонатного класса, причем подземные и даже речные воды здесь тоже обогащены хлоридами. Первопричина такого явления заключается, по-видимому, в наличии в указанном районе соленосных пород.

4. Благоприятные условия для снабжения гидрометеоров хлоридами периодически создаются в областях действующего вулканизма.

5. Осадки морских побережий имеют континентально-морское происхождение. Влияние моря на их формирование сказывается на ограниченном расстоянии от берега. В случае преобладания роли аэрозолей морского происхождения образуются осадки хлоридного или смешанного класса.

6. Химический состав гидрометеоров, сформировавшихся в условиях первобытной атмосферы, был, вероятно, хлоридным магниево-кальциевым.

7. Изучение поведения хлоридов в атмосферных осадках Земли представляет исключительный интерес для понимания направленности процесса солеобмена между океаном и сушей.

ХЛОРИДЫ В РЕЧНЫХ ВОДАХ

Средний химический состав речных вод, по О. А. Алекину, относится к типу II. Из анионов в среднем составе доминирующее положение занимают ионы HCO_3^- , на втором месте находятся ионы SO_4^{2-} , причем последние нередко относятся к преобладающим ионам. Хлориды в анионном составе речных вод обычно играют третестепенную роль.

В двух предыдущих монографиях автора [186, 187] рассмотрен генезис соды и сульфатов в речных водах, приведена краткая общая характеристика гидрохимии рек. Во избежание повторения здесь коснемся только вопроса генезиса хлоридов в тех реках, в которых относительная концентрация их повышена настолько, что они среди анионов занимают второе или даже первое место. В крупных реках такого рода соотношения в анионном составе встречаются редко и обычно свидетельствуют о залежании в области питания этих рек галогенных отложений.

Поскольку ионы Cl^- являются наиболее устойчивыми в природных водах, для разного рода генетических построений используются соотношения SO_4/Cl ; Na/Cl ; Br/Cl ; и т. д. А. А. Зениным [81] прослежено изменение соотношения SO_4/Cl на различных участках Волги. Выделены три области с различными значениями этого коэффициента. Для Верхней Волги характерны низкие значения: от 1,5 до 2,5, для Средней Волги — непрерывный рост коэффициента от 2,5 до 6,0, так как на этом протяжении идет накопление ионов SO_4^{2-} при почти постоянном содержании Cl^- . Нижняя Волга характеризуется резким падением величины SO_4/Cl (до 2,0) с последующим постоянством его до самого устья. Причина такого явления заключается в примешивании к волжской камской воды, содержащей много хлоридов.

Обратимся к р. Каме. Приведем обобщенную формулу химического состава данной реки вблизи впадения ее в Волгу (по Зенину)

$$M_{0,1-0,4} \frac{\text{HCO}_3 (34 - 59) \text{SO}_4 (23 - 37) \text{Cl} (12 - 35)}{\text{Ca} (51 - 77) \text{Na} (14 - 37) \text{Mg} (5 - 23)}$$

Для вод р. Камы свойственны особенно резкие колебания концентрации ионов, связанные с сезонами года. В зимний период вследствие падения расхода и увеличения значения подземного питания минерализация камской воды возрастает и в некоторые годы достигает 600 мг/л. В отличие от Волги и Оки, в анионном составе вод Камы существенную роль играют

хлориды, которые при росте минерализации становятся на второе место после гидрокарбонатов. В катионной же части на втором месте находятся не ионы магния, а ионы натрия, концентрация которых также увеличивается с ростом минерализации. На низких стадиях минерализации камская вода принадлежит к подтипу IIб, а на высоких переходит в тип IIIа. Высокая хлоридность р. Камы связана с распространением в ее бассейне пермских соленосных отложений.

Приведем из книги В. И. Найденовой [148] состав вод р. Камы в зимнюю межень у г. Сарпула:

24/III 1952 г.

$$M_{0,55} \frac{Cl_{39}HCO_3_{35}SO_4_{26}}{Ca_{53}Na_{33} (Mg_{14})}, \text{ подтип IIб;}$$

12/III 1956 г.

$$M_{0,65} \frac{Cl_{152}HCO_3_{26} (SO_4_{22})}{Na_{47}Ca_{41} (Mg_{12})}, \text{ тип IIIа.}$$

Как видим, в зимнюю межень вода приобретает более сложный ионный состав. Расход ее в это время составляет всего 300—400 м³/с, вследствие чего резко возрастает в водном балансе реки удельное значение подземных минерализованных хлоридных натриевых вод и рассолов. В весеннее время минерализация вод р. Камы уменьшается до 0,1 г/л, а расход увеличивается до 8000 м³/с. Обычный ионный состав вод р. Камы сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый.

Для сравнения приведем аналогичные данные для р. Оки у г. Белева [148]:

зимняя межень; расход 17,8 м³/с, 18/III 1952 г.

$$M_{0,54} \frac{HCO_3_{80} (SO_4_{17}Cl_3)}{Ca_{71}Mg_{29}}, \text{ подтип IIа;}$$

весеннее половодье (пик); расход 1330 м³/с, 4/V 1962 г.

$$M_{0,13} \frac{HCO_3_{74} (SO_4_{23}Cl_3)}{Ca_{69} (Mg_{21}Na_{10})}, \text{ подтип IIа.}$$

Несмотря на резкое изменение в минерализации, ионный состав воды изменился мало. Весенние воды относительно более богаты сульфатами натрия, образующимися в результате выщелачивания продуктов окисления сульфидов в почвах и горных породах.

В бассейне Каспийского моря имеется ряд рек, воды которых в меженный период обогащаются хлоридами в такой степени, что их анионный состав становится смешанным. К числу таких рек относятся Ахтуба, Большой Иргиз, Урал (в нижнем течении), Эмба.

Ниже приводятся формулы Курлова вод этих рек по материалам Найденовой.

Река Ахтуба у г. Ахтубинска в зимнюю межень; расход 300 м³/с, 20/XII 1958 г.

$$M_{0,75} \frac{Cl44SO_429HCO_327}{Na48Mg31 (Ca21)}, \text{ подтип IIa.}$$

Река Большой Иргиз у г. Пугачева в зимнюю межень, расход 1,02 м³/с, 24/III 1964 г.

$$M_{0,86} \frac{Cl44HCO_335 (SO_421)}{Na43Ca40 (Mg17)}, \text{ тип IIIa.}$$

Река Урал у г. Гурьева в зимнюю межень; расход 1,0 м³/с, 27/III 1959 г.

$$M_{0,91} \frac{Cl47HCO_336 (SO_417)}{Na47Ca31 (Mg22)}, \text{ тип IIIa.}$$

Река Урал у г. Гурьева в весеннее половодье, расход 259 м³/с, 26/V 1959 г.

$$M_{0,34} \frac{HCO_359 (Cl22SO_419)}{Ca55Na25 (Mg20)}, \text{ подтип IIa.}$$

Река Эмба у аула Аралтобе в зимнюю межень; расход 5,75 м³/с, 31/III 1960 г.

$$M_{4,2} \frac{Cl82 (SO_413HCO_35)}{Na82 (Ca12Mg6)}, \text{ тип IIIa.}$$

Река Эмба у аула Аралтобе в летнюю межень; расход 0,86 м³/с, 16/VIII 1959 г.

$$M_{4,0} \frac{Cl37SO_437HCO_326}{Na47Ca36 (Mg17)}, \text{ подтип IIb.}$$

Обращает на себя внимание одна общая черта в составе рассматриваемых речных вод зимней межени — почти полное равенство % экв Na⁺ и Cl⁻ ($rNa \cong rCl$). Получается впечатление, что подземными водами в реки вносятся в основном хлориды натрия. В р. Эмбе воды в зимнюю межень при одной и той же минерализации заметно отличаются по ионному составу от вод в летнюю межень. Возможно, летом высокая минерализация образуется не столько от поступления в реку минерализованных подземных вод, сколько от испарительного концентрирования воды в широких плесах. В этом случае формируется вода более сложного состава.

Наконец, отметим, что весенние воды р. Урала тоже обладают высокой хлоридностью. Это объясняется растворением паводковыми водами засоленных почв, развитых в бассейне этой реки. Так как реки Иргиз, Урал, Эмба в среднем и нижнем течении пересекают засушливую климатическую зону, причиной засоления их вод в межень могут быть не только рассольные

воды, связанные с соленосными отложениями, но и грунтовые воды континентального засоления. Однако в последнем случае меженные воды будут обогащены не только хлоридами, но и сульфатами.

Из других рек Европейской части СССР аналогичный гидрохимический режим наблюдается у Волхова, Дона, Сев. Донца, Самары. Приводимые ниже данные об этих реках взяты из монографии Найденовой.

Река Волхов у г. Новгорода:
зимняя межень; расход 232 м³/с, 7/III 1962 г.

$$M_{0,26} \frac{\text{HCO}_3 48 \text{Cl} 130 (\text{SO}_4 13)}{\text{Ca} 53 \text{Na} 28 (\text{Mg} 19)}, \text{ подтип IIб;}$$

весеннее половодье (пик); расход 508 м³/с, 22/IV 1951 г.

$$M_{0,09} \frac{\text{HCO}_3 74 (\text{SO}_4 13 \text{Cl} 113)}{\text{Ca} 67 (\text{Na} 20 \text{Mg} 13)}, \text{ подтип IIа;}$$

летняя межень; расход 223 м³/с, 14/IX 1965 г.

$$M_{0,17} \frac{\text{HCO}_3 53 \text{Cl} 132 (\text{SO}_4 15)}{\text{Ca} 62 (\text{Na} 21 \text{Mg} 17)}, \text{ тип IIIа.}$$

В паводок воды р. Волхова являются гидрокарбонатными кальциевыми, тогда как в межень они становятся хлоридно-гидрокарбонатными натриево-кальциевыми, причем минерализация их увеличивается в 2—3 раза. Указанные изменения связаны с усилением роли подземного питания реки в меженное время. В долину р. Волхова разгружаются напорные минерализованные хлоридные кальциево-натриевые воды девонских отложений. На базе этих вод функционирует в Новгородской области курорт Старая Русса.

Река Дон у станицы Аксайской (низовья):
зимняя межень; расход 74 м³/с, 31/XII 1952 г.

$$M_{0,75} \frac{\text{HCO}_3 36 \text{SO}_4 33 \text{Cl} 131}{\text{Ca} 45 \text{Na} 32 (\text{Mg} 23)}, \text{ подтип IIб;}$$

весеннее половодье; расход 332 м³/с, 20/IV 1964 г.

$$M_{0,38} \frac{\text{HCO}_3 44 \text{Cl} 131 \text{SO}_4 25}{\text{Ca} 63 (\text{Na} 22 \text{Mg} 15)}, \text{ тип IIIа;}$$

летняя межень; расход 94 м³/с, 20/VIII 1965 г.

$$M_{0,44} \frac{\text{HCO}_3 43 \text{SO}_4 32 \text{Cl} 25}{\text{Ca} 40 \text{Na} 33 \text{Mg} 26}, \text{ подтип IIа.}$$

Анионный состав воды Дона в его низовьях является смешанным во все периоды года, причем ионы Cl⁻ в паводковых водах занимают даже второе место. В летнее время донская

вода становится шестерной, т. е. в ней шесть ионов являются преобладающими. Такой смешанный состав речной воды обусловлен разнообразием источников ее питания. Значительное влияние на формирование химического состава вод Дона оказывает впадающий в него Северский Донец.

Река Северский Донец у станицы Усть-Белокалитвенской: зимняя межень; расход 47,4 м³/с, 3/II 1949 г.

$$M_{0,76} \frac{\text{SO}_4 44 \text{Cl} 33 (\text{HCO}_3 23)}{\text{Na} 39 \text{Ca} 36 \text{Mg} 25}, \text{ подтип IIб};$$

весеннее половодье (пик); расход 555 м³/с, 10/IV 1936 г.

$$M_{0,39} \frac{\text{HCO}_3 58 \text{SO}_4 29 (\text{Cl} 13)}{\text{Ca} 59 \text{Mg} 29 (\text{Na} 12)}, \text{ тип IIIа};$$

летняя межень; 24,7 м³/с, 14/VIII 1954 г.

$$M_{0,81} \frac{\text{SO}_4 35 \text{Cl} 33 (\text{HCO}_3 32)}{\text{Ca} 52 \text{Na} 39 (\text{Mg} 9)}, \text{ подтип IIб}.$$

Бросается в глаза высокая сульфатность вод Северского Донца. В меженный период доминируют ионы SO₄²⁻. Несомненно, важную (если не ведущую) роль в формировании вод этой реки имеют сбрасываемые шахтные и сточные воды промышленных предприятий. Подземные воды Донбасса богаты сульфатами и хлоридами, что особенно сказывается на химическом составе меженных вод.

Необычайно высокой хлоридностью выделяются воды р. Самары — левого притока р. Днепра.

Река Самара у с. Кочережки:

зимняя межень; расход 2,18 м³/с, 11/II 1940 г.

$$M_{1,4} \frac{\text{Cl} 44 \text{SO}_4 30 \text{HCO}_3 26}{\text{Ca} 48 \text{Na} 30 (\text{Mg} 22)}, \text{ тип IIIа};$$

весеннее половодье (пик); расход 447 м³/с, 25/III 1940 г.

$$M_{0,41} \frac{\text{Cl} 45 \text{SO}_4 29 \text{HCO}_3 26}{\text{Na} 52 \text{Mg} 25 (\text{Ca} 23)}, \text{ подтип IIа};$$

летняя межень; расход 5,13 м³/с, 13/VIII 1940 г.

$$M_{1,3} \frac{\text{Cl} 48 \text{SO}_4 32 (\text{HCO}_3 20)}{\text{Ca} 49 \text{Mg} 30 (\text{Na} 21)}, \text{ тип IIIа}.$$

Хлориды занимают первое место среди главных анионов как в меженных, так и в паводковых водах. Химический тип паводковых вод второй: меженные воды принадлежат к типу IIIа.

Река Самара формирует свой химический состав в условиях водосборов степной зоны. Почвы водостоков р. Самары отличаются большой степенью засоленности, с чем, очевидно, связан такой своеобразный состав речных вод.

Обратимся теперь к среднеазиатским (Амударья, Вахш) и казахстанским рекам. По выходе из гор Амударья транзитом пронесит свои воды по безводной пустыне до впадения в Аральское море. Среди различных факторов, влияющих на формирование состава воды р. Амударьи, особое положение занимают пестроцветные засоленные породы, слагающие низкогорье. Притоки Амударьи, весь водосбор которых расположен в пределах этих низкогорий, имеют высокую минерализацию. Из числа их многоводный Вахш обладает наибольшей средней годовой минерализацией (0,60—0,65 г/л).

С нарастанием паводков минерализация амударьинской воды падает, а со спадом паводка и переходом на зимнюю межень возрастает. Приведем некоторые характерные данные для р. Амударьи из книги К. Г. Лазарева [126]:

5/IV 1953 г.

$$M_{0,76} \frac{Cl46SO_434 (HCO_320)}{Na51Ca35 (Mg14)}, \text{ подтип IIб;}$$

5/VI 1953 г.

$$M_{0,38} \frac{SO_452HCO_329 (Cl19)}{Ca63 (Na23Mg14)}, \text{ подтип IIб.}$$

Вода р. Амударьи относится ко второму типу. В результате снижения минерализации вода из сульфатно-хлоридной кальциево-натриевой трансформировалась в гидрокарбонатно-сульфатную кальциевую. Отличительная черта гидрохимии Амударьи — относительно высокая „гипсоносность” и низкая „магнезиальность”, что редко имеет место у крупных рек. Для наглядности представим химический состав ее воды в солевой форме (табл. 6).

Таблица 6

Солевой состав воды р. Амударьи

| Дата | Минерализация, г/л | NaCl | Na ₂ SO ₄ | MgSO ₄ | CaSO ₄ | CaHCO ₃ |
|--------------|--------------------|---------|---------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | в % экв | | | | |
| 5/IV 1953 г. | 0,38 | 19 | 4 | 14 | 34 | 29 |
| 5/IV 1953 г. | 0,76 | 46 | 5 | 14 | 15 | 20 |

Минерализация р. Вахш также подвержена существенным изменениям в течение года. Приведем формулы химического состава этой реки при двух крайних значениях ее минерализации по пункту наблюдений Сарбант:

июль, 1960 г.

$$M_{0,39} \frac{SO_442HCO_337 (Cl21)}{Ca64 (Na24Mg12)}, \text{ подтип IIб;}$$

февраль, 1960 г.

$$M_{0,82} \frac{SO_4 43Cl 40 (HCO_3 17)}{Ca 47 Na 40 (Mg 13)}, \text{ подтип IIб.}$$

Химический состав вахшской воды совершенно аналогичен амударьинской (табл. 7). Стало быть, ведущая роль в формировании химического состава вод Амударьи принадлежит ее притоку Вахшу, составляющему 40% расхода Амударьи. Высокое же содержание хлоридов натрия и сульфатов кальция в вахшской воде объясняется растворением гипсовосолённых мезокайнозойских отложений развитых в бассейне р. Вахша.

Таблица 7

Солевой состав р. Вахш

| Дата | Минерализация, г/л | NaCl | Na ₂ SO ₄ | MgSO ₄ | CaSO ₄ | CaHCO ₃ |
|-------------|--------------------|-------|---------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | % экв | | | | |
| VII 1960 г. | 0,39 | 21 | 3 | 12 | 27 | 37 |
| II 1960 г. | 0,82 | 40 | 0 | 13 | 30 | 17 |

Поскольку природные карбонаты кальция всегда содержат примесь карбонатов магния, то какая-то часть ионов магния ассоциируется с ионами HCO₃⁻ и поэтому CaSO₄ должно быть больше, а MgSO₄ соответственно меньше, чем указано в табл. 6 и 7. За счет размыва морских мезокайнозойских отложений временами вода Вахша обогащается незначительными концентрациями MgCl₂ и она из типа II переходит в тип IIIа.

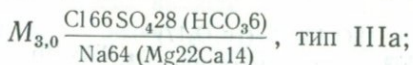
Высокой хлоридностью отличаются реки Центрального Казахстана. Для них характерен своеобразный неустойчивый гидрологический режим. Наибольший расход воды приходится на весенний период (свыше 90% годового поверхностного стока). Значительные массы снега, накопленные в долинах, и быстро наступающая весна обуславливают весьма бурное половодье. Летом только в немногих реках сохраняется течение, обычно же в них образуются длинные более или менее изолированные плёсы, соединяющиеся подрусловыми течениями. В связи с сильными колебаниями расхода воды в реках резко изменяется и минерализация их вод в годовом цикле.

Центральный Казахстан почти полностью находится в зоне сухих степей, частично захватывая на севере лесостепную полосу, а к югу переходя в зону полупустынь и пустынь.

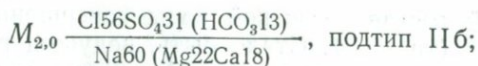
Ниже приводится формула Курлова химического состава вод некоторых рек центрального Казахстана по данным автора [175].

Река Сарысу у поста Каражар:

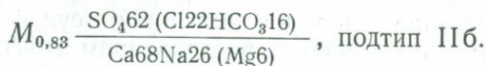
весенний паводок, 11/IV 1950 г.



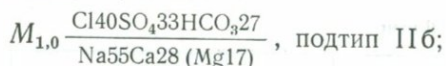
21/IV 1950 г.



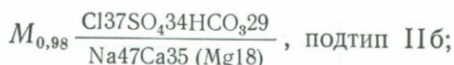
летняя межень, 15/VIII 1953 г.



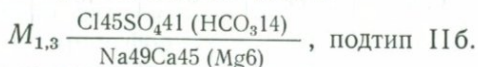
Река Джезды в 25 км выше впадения в р. Кенгир:
весенний паводок, 10/IV 1950 г.



15/IV 1953 г.



летняя межень, плёс, 18/VIII 1953 г.



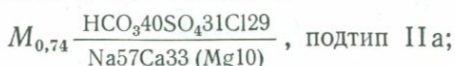
Обращает на себя внимание довольно высокая минерализация паводковых вод, причем в начальный период паводка минерализация значительно выше, нежели в конечную его стадию. Аналогичное явление констатировано К. Г. Лазаревым [126] на Амударье.

Этот любопытный факт, скорее всего, можно объяснить смывом и растворением накопившихся за год солей на площади бассейна первыми же массами весенних вод. Вероятность такого предположения подтверждается химическим составом вод: в конце паводка содержание хлоридов снижается. В дальнейшем минерализация падает, так как воды текут уже по промытым путям. Уменьшение минерализации, по-видимому, происходит до какого-то минимального значения, после чего под влиянием испарения и других причин должно наблюдаться повышение минерализации. Осенью в некоторых плёсах у поста Каражар минерализация вод Сарысу достигает 6—7 г/л.

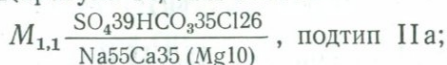
Наиболее крупной рекой в Северном Прибалхаше является Токрау. Однако она только в редких случаях доносит свои воды до оз. Балхаш. Сплошной поток сохраняется в самых верховьях этой реки, ниже она образует цепь плёсов. Минерализация плёсовых вод в низовьях достигает 2 г/л. По химическому составу они являются смешанными (пятерными и четверными).

Река Токрау:

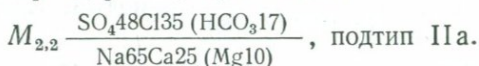
плес, пос. Актогой, 14/VIII 1951 г.



плес, уроч. Карагула 14/VIII 1951 г.



плес, уроч. Ортадересин, 24/VIII 1951 г.

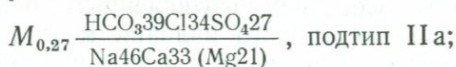


В самых верховьях минерализация воды р. Токрау 0,3—0,4 г/л, состав ее гидрокарбонатный кальциевый. Увеличение минерализации в плёсах происходит под влиянием испарительного концентрирования и поступления подземных вод. Даже при минерализации 2,2 г/л сульфаты в водах сохраняют доминирующее положение, что объясняется высокой сульфатностью подземных вод в Северном Прибалхашье.

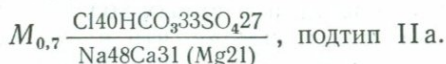
Река Талды относится к бассейну бессточного оз. Карасор. Минерализация паводковых вод этой реки у сопки Бодран на 25 апреля 1952 г. была всего 0,27 г/л. К концу августа в этом же месте она достигала 0,7 г/л.

Речные воды р. Талды:

у сопки Бодран, паводок 15/IV 1952 г.



там же, межень, 31/VIII 1952 г.

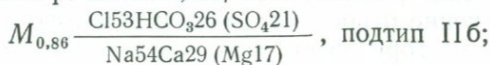


На площади водосбора р. Талды залегают скальные породы, почвенный покров слабо развит, с чем связана низкая минерализация паводковых вод. И паводковые и меженные воды р. Талды характеризуются высокой хлоридностью.

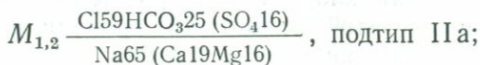
Река Селеты принадлежит к бассейну бессточного оз. Селетынгиз. Берет начало в Казахском мелкосопочнике. Воды этой реки также содержат много хлоридов, что видно из следующих данных.

река Селеты:

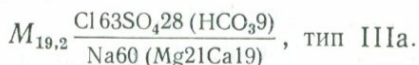
при впадении р. Шиилы, 29/VIII 1946 г.



у аула Бирлик, 21/VIII 1946 г.

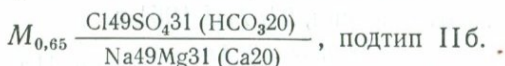


вблизи устья, 21/VIII 1946 г.

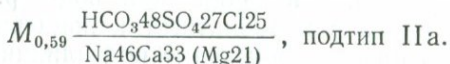


Река Нура относится к системе бессточного горько-соленого оз. Тенгиз-Кургальджинский. Ее крупным притоком является р. Чурубай-Нура.

Река Нура у с. Романовского, 15/VII 1940 г.



Река Чурубай-Нура у пос. Тас-Займка, 17/IX 1953 г.



Здесь тоже следует указать на необычно высокую хлоридность речных вод, которые являются пресными. Тем не менее ионы хлора в них принадлежат к числу главных, а в воде р. Нуры занимают доминирующее положение.

Сопоставляя между собой химический состав рек Центрального Казахстана, нетрудно заметить, что одни реки (Сарысу, Джезды, Талды, Селеты, Нура) выделяются своей исключительно высокой хлоридностью, другие же (Токрау) в большей степени обогащены сульфатами, нежели хлоридами, причем это качество присуще всем немногочисленным рекам Северного Прибалхашья. Причину такого явления можно понять только путем регионального изучения химии всех природных вод Центрального Казахстана, как поверхностных, так и подземных.

На опыте исследований подземных вод Центрального Казахстана [175] мы пришли к выводу, что в северной части этого обширного региона местами распространены хлоридные воды умеренной минерализации (0,4—1,0 г/л) и даже нередко встречаются хлоридные воды малой минерализации: 0,2—0,3 г/л (глава 7). Вообще же в водах северной половины Казахского нагорья хлоридные анионы становятся явно преобладающими при минерализации 2—3 г/л.

Обратимся для сравнения к гидрохимии смежных районов, расположенных южнее (Балхаш—Сарысу-Нураинский водораздел, северная Бет-Пак-Дала, Северное Прибалхашье). Стадия хлоридных вод здесь еще не наступает при минерализации 5—10 г/л, а в Юго-Восточном Прибалхашье— даже при 50 г/л. Данное заключение относится к водам грунтового и нижележащих водоносных горизонтов. Его, следовательно, можно распространить на речные, а возможно, и на озерные воды. Таким образом, повышенная хлоридность присуща природным водам отдельных районов, что придает им провинциальную особенность. Причина этого явления в данном случае заключается,

очевидно, не в климатических условиях, так как южная часть (Северное Прибалхашье, Бет-Пак-Дала) Центрального Казахстана более засушлива, чем северная. Указанное явление нельзя связывать с наличием ископаемых соляных отложений, так как названный регион сложен скальными, преимущественно изверженными породами. Причиной не могут служить хлоридные солончаки и засоленные хлоридами почвы — они сами являются производными хлоридных грунтовых вод.

Первопричина повышенной хлоридности природных вод в данном случае, по всей вероятности, заключается в петрохимических особенностях пород, слагающих такие районы. К сожалению, мы пока не располагаем информацией о содержании хлора в породах Центрального Казахстана для обоснования предлагаемого объяснения.

Обратимся к рекам Восточной Сибири, где имеются ярко выраженные представители „хлоридного” типа. П. Ф. Бочкаревым [26] реки Восточной Сибири по минерализации разделены на три группы: реки с очень малой минерализацией (30—100 мг/л), с малой минерализацией (100—200 мг/л) и с минерализацией выше 200 мг/л. К третьей группе относятся реки, формирующиеся в пределах Сибирской платформы среди карбонатных загипсованных и засоленных пород кембрийского возраста. В этой группе как раз и встречаются реки интересующего нас состава. Минерализация их вод относительно повышенная, и по ионному составу они резко отличаются от рек первой и второй групп. В меженный период на долю подземного питания приходится около 30—40%. Подземные воды здесь очень неоднородны по составу, и влияние их на химию речных вод выражается по-разному. Именно этой причиной обусловлены сложные превращения в химическом составе водных масс рек Лены, Киренги, Вилюя и др. Проследим эти изменения по данным двух пунктов наблюдения, расположенных на разных участках по течению р. Лены.

Общая минерализация ленской воды у с. Качуг (верхнее течение) в годовом цикле изменяется от 580 мг/л в конце ледостава до 150 мг/л в период весеннего половодья. Однако при такой амплитуде колебаний относительное содержание ионов изменяется незначительно.

Средний многолетний ионный состав р. Лены и состав при максимальной минерализации (март) у с. Качуг следующий: средний состав

$$M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{SO}_4 30 (\text{Cl}10)}{\text{Ca}60 \text{Mg}26 (\text{Na}14)}, \text{ подтип Пб};$$

март

$$M_{0,6} \frac{\text{HCO}_3 54 \text{SO}_4 33 (\text{Cl}13)}{\text{Ca}53 \text{Mg}29 (\text{Na}18)}, \text{ подтип Па}.$$

В том и другом случае вода р. Лены является сульфатно-гидрокарбонатной магниево-кальциевой.

Следующий гидрологический пункт у с. Змеиново расположен ниже по течению, после впадения р. Киренги.

Средний многолетний ионный состав воды р. Лены у с. Змеиново и состав при максимальной минерализации следующий: средний состав

$$M_{0,26} \frac{\text{HCO}_3 44 \text{Cl} 40 (\text{SO}_4 16)}{\text{Ca} 44 \text{Na} 35 (\text{Mg} 21)}, \text{ тип IIIa};$$

$$M_{0,60} \frac{\text{Cl} 48 \text{HCO}_3 37 (\text{SO}_4 15)}{\text{Na} 44 \text{Ca} 34 (\text{Mg} 22)}, \text{ тип IIIa}.$$

Хотя минерализация по сравнению с вышерасположенным пунктом наблюдений изменилась несущественно, в химическом составе ленской воды произошли резкие изменения. Вода стала хлоридно-гидрокарбонатной натриево-кальциевой, а при максимальной минерализации — гидрокарбонатно-хлоридной кальциево-натриевой. Тип воды IIIa.

Отмеченная трансформация ленской воды произошла под влиянием р. Киренги. Реки с таким оригинальным составом О. А. Алекин [3] выделил в особый гидрохимический тип — сибирский гидрокарбонатно-хлоридный.

Река Киренга является наиболее крупным и многоводным притоком р. Лены. Согласно П. Ф. Бочкареву [26], среднемесячные расходы, по многолетним наблюдениям, колеблются от 147 м³/с в марте до 2430 м³/с в июне, средний годовой расход — 653 м³/с. В соответствии с этим минерализация изменяется в течении года от 76 мг/л в период весеннего половодья до 400—600 мг/л в конце ледостава. Приведем средний месячный состав воды р. Киренги у д. Шорохово при разной минерализации по многолетним наблюдениям:

июнь

$$M_{0,09} \frac{\text{HCO}_3 49 \text{Cl} 31 (\text{SO}_4 20)}{\text{Ca} 43 \text{Na} 37 (\text{Mg} 20)}, \text{ подтип IIa};$$

март

$$M_{0,50} \frac{\text{Cl} 47 \text{HCO}_3 30 (\text{SO}_4 23)}{\text{Na} 44 \text{Ca} 37 (\text{Mg} 19)}, \text{ тип IIIa};$$

среднее годовое

$$M_{0,22} \frac{\text{Cl} 42 \text{HCO}_3 38 (\text{SO}_4 20)}{\text{Na} 44 \text{Ca} 41 (\text{Mg} 15)}, \text{ подтип IIa}.$$

При увеличении минерализации анионы HCO_3^- и Cl^- меняются местами и вода из хлоридно-гидрокарбонатной трансформируется в гидрокарбонатно-хлоридную. Катионный же состав

остаётся неизменным. Тип воды из второго переходит в тип IIIa, что свидетельствует об усилении роли в питании реки подземных рассолов морского происхождения.

В геологическом строении бассейна р. Киренги участвуют мощные кембрийские морские отложения — известняки, доломиты, гипс, ангидрит, галит. Долина реки является местом разгрузки высокоминерализованных вод и рассолов. Их доля в ионном стоке реки составляет более 70%. Максимальные расходы реки наблюдаются в конце мая — начале июня, достигая 5000 м³/с. В это время минерализация имеет минимальные значения.

Река Вилюй — левый большой приток р. Лены — является одной из крупных рек СССР, ее средний годовой расход воды составляет 2300 м³/с. По водному режиму Вилюй относится к восточно-сибирскому типу рек с высоким летним половодьем, летне-осенними паводками и исключительно низким стоком зимой, вплоть до полного промерзания в средней части реки. Подземное питание этой реки составляет всего 8%, снеговое 54 и дождевое 38% [26].

Минерализация воды р. Вилюя в течение года колеблется от 40 до 440 мг/л, иногда повышается до 500 мг/л, т. е. максимальные значения превышают минимальные в 10—12 раз. Высокое отношение максимальной минерализации к минимальной выделяет р. Вилюй среди других рек Восточной Сибири, для которых это отношение обычно равно 4—5.

Приведем формулу Курлова среднего многолетнего ионного состава вод р. Вилюя (с. Сунтар) по данным П. Ф. Бочкарева: апрель

$$M_{0,41} \frac{Cl53HCO_331(SO_416)}{Na50Ca35(Mg15)}, \text{ тип IIIa};$$

июль

$$M_{0,065} \frac{HCO_371(Cl21SO_48)}{Ca54(Mg23Na23)}, \text{ подтип IIa};$$

среднее годовое содержание

$$M_{0,13} \frac{HCO_347Cl37(SO_416)}{Ca44Na34(Mg22)}, \text{ тип IIIa}.$$

Гидрохимический состав вод р. Вилюя аналогичен таковому р. Киренги. Высокое содержание хлоридов в речных водах обусловлено теми же причинами, а именно наличием в области питания р. Вилюя соленосных отложений и высоко минерализованных подземных вод и рассолов.

Остановим свое внимание еще на р. Бирюсе, принадлежащей к бассейну р. Ангары. Истоки этой реки расположены в хребтах Восточного Саяна в области распространения архейских и

протерозойских пород, а ниже река входит в область кембрийских и силурийских отложений. На долю подземного питания р. Бирюсы приходится около 15%.

Несмотря на очень низкую минерализацию (0,07—0,17 г/л), воды реки относятся к хлоридно-гидрокарбонатному классу, что видно из следующих данных:

март

$$M_{0,17} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{Cl} 33 (\text{SO}_4 7)}{\text{Ca} 53 \text{Na} 30 (\text{Mg} 17)}, \text{ тип IIIa};$$

май

$$M_{0,07} \frac{\text{HCO}_3 63 \text{Cl} 25 (\text{SO}_4 12)}{\text{Ca} 64 \text{Na} 27 (\text{Mg} 9)}, \text{ подтип IIб};$$

среднее годовое содержание

$$M_{0,08} \frac{\text{HCO}_3 69 (\text{Cl} 22 \text{SO}_4 9)}{\text{Ca} 61 \text{Na} 25 (\text{Mg} 14)}, \text{ подтип IIa}.$$

В предыдущей главе говорилось об атмосферных осадках Центральной Якутии, в которых содержится много хлоридов. Указанная особенность в некоторой степени присуща и малым рекам названного региона. Химический состав воды этих рек формируется под влиянием атмосферных осадков, надмерзлотных, болотных и озерных вод, приносящих соли со сравнительно небольших водосборных площадей.

Просматривая таблицу результатов химического анализа речных вод, помещенную в книге Н. П. Анисимовой, можно заметить, что воды малых рек Центральной Якутии обладают очень низкой минерализацией (0,02—0,2 г/л), относятся к гидрокарбонатному классу, характеризуются сравнительно высокой хлоридностью и низкой сульфатностью.

Приведем формулу Курлова химического состава некоторых рек.

Река Ханчалы, среднее течение, 1/VI 1960 г.

$$M_{0,03} \frac{\text{HCO}_3 84 (\text{Cl} 16)}{\text{Ca} 45 \text{Na} 26 (\text{Mg} 19)}, \text{ тип I};$$

ручей Мас-Урах, 14/VI 1963 г.

$$M_{0,07} \frac{\text{HCO}_3 81 (\text{Cl} 19)}{\text{Mg} 43 \text{Ca} 39 (\text{Na} 18)}, \text{ подтип IIa};$$

река Суола, нижнее течение, 20/VIII 1963 г.

$$M_{0,22} \frac{\text{HCO}_3 91 (\text{Cl} 7 \text{SO}_4 2)}{\text{Mg} 40 \text{Cl} 32 \text{Na} 28}, \text{ тип I};$$

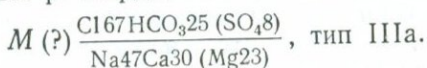
река Менде, нижнее течение, 10/VIII 1963 г.

$$M_{0,21} \frac{\text{HCO}_3 94 (\text{Cl} 4 \text{SO}_4 2)}{\text{Ca} 51 \text{Mg} 41 (\text{Na} 8)}, \text{ тип I}.$$

Атмосферные осадки Центральной Якутии являются хлоридно-гидрокарбонатными и, стало быть, содержат относительно

больше хлоридов, чем местные речные воды этого же района. Ведущая роль в образовании ядер конденсации осадков принадлежит развеваемым хлоридным солончакам и в этом заключается причина обогащенности их хлоридами. Тем не менее приписывать происхождение хлоридов в речных водах влиянию хлоридных гидрометеоров было бы неверно, так как образование самих хлоридных солончаков обязано существованию грунтовых вод соответствующего состава (глава 7). Первопричина высокой хлоридности речных, атмосферных и грунтовых вод Южной Якутии заключается в особенностях петрохимии слагающих данный район горных пород.

Из зарубежных рек выделяется своей исключительно высокой хлоридностью р. Иордан в Палестине вблизи Иерихона



Минерализация воды дана в градусах Боме (1,08°). В питании этой реки участвуют глубинные рассолы хлор-кальциевого (IIIб) типа.

Выводы

1. Хлориды в химическом составе речных вод, как и в гидрометеорах, играют, как правило, третьестепенную роль.

2. Отклонения от этого правила обусловлены рядом причин: присутствием в области питания рек галогенных отложений, высокоминерализованных хлоридных подземных вод, засоленностью почв на территории водосборов, повышенным содержанием хлоридов в горных породах.

3. Как показывают рассмотренные примеры, „хлоридный” состав речных вод возникает преимущественно при условиях ведущей роли подземного питания в формировании ионного стока реки.

4. Реки с высоким содержанием хлоридов принадлежат к типам II и IIIa. Среди крупных рек появление представителей типа IIIб (хлор-кальциевого) маловероятно. Формирование же мелких рек типа IIIб теоретически возможно.

5. Реки, обогащенные хлоридами, встречаются как в аридной, так и гумидной зоне. Следовательно, в формировании химического состава рек участвуют физико-географические, геологические и гидрогеологические факторы. Реки не только продукт климата, но геологии и гидрогеологии.

ХЛОРИДЫ В ПРЕСНЫХ И СОЛЯНЫХ ОЗЕРАХ

В зависимости от водного баланса различают три вида озер: сточные, временно сточные и бессточные. Длительное пребывание воды в озере при наличии испарения способствует повышению ее минерализации. Повышение минерализации влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Главная роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей из воды озера химический состав ее радикально меняется. Озеро, имеющее сток, не подвергается засолению и химический состав его вод аналогичен составу питающих его рек. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносятся. Однако непрерывное накопление солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и минерализация стока из него. В результате в системе приток — озеро — сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая выше минерализации притоков.

В качестве примера приведем состав полупроточных озер в низовьях р. Чу [176]:

Озеро Малые Камкалы 2/IX 1957 г.

$$M_{1,3} \frac{\text{SO}_4 61 \text{Cl} 26 (\text{HCO}_3)}{\text{Na} 59 \text{Mg} 30 (\text{Ca} 11)};$$

Озеро Большие Камкалы 2/VIII 1958 г.

$$M_{3,0} \frac{\text{SO}_4 59 \text{Cl} 28 (\text{HCO}_3 13)}{\text{Na} 52 \text{Mg} 30 (\text{Ca} 18)};$$

Озеро Рассольное 29/VIII 1958 г.

$$M_{30,0} \frac{\text{SO}_4 51 \text{Cl} 48 (\text{HCO}_3 1)}{\text{Na} 67 \text{Mg} 28 (\text{Ca} 6)};$$

Озеро Тузколь 29/IX 1957 г.

$$M_{47,0} \frac{\text{Cl} 58 \text{SO}_4 41 (\text{HCO}_3 1)}{\text{Na} 69 \text{Mg} 25 (\text{Ca} 6)}.$$

Перечисленные озера питаются водами р. Чу. Ионный состав вод этой реки характеризуются присутствием главным образом гидрокарбонатов кальция, которые в верховьях составляют 70—80% экв; вниз по течению с увеличением минерализации относительное содержание сульфатов и хлоридов постепенно повышается. Весной озера в той или иной степени становятся про-

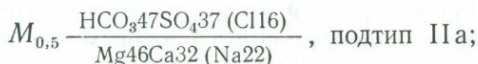
точными. Индикатором проточности является их минерализация: чем слабее проточность, тем больше минерализация. Отмечается высокая сульфатность озер, что объясняется речным типом соленакпления. Только при минерализации 47 г/л хлориды становятся на первое место. Если для сравнения обратимся к подземным водам в низовьях р. Чу, то при минерализации всего 3—5 г/л они уже принадлежат к хлоридному классу.

Процессы соленакпления в низовьях р. Чу осуществляются за счет двух мощных источников: напорных вод Чуйского артезианского бассейна и речных вод р. Чу. При первом источнике соленакпления формируются галитовые озерные залежи, при втором — мирабилитовые или тенардитовые озерные залежи.

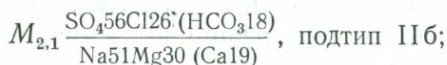
Аналогами временно сточных вод являются пруды, устраиваемые на реках и балках области неустойчивого увлажнения. Вследствие слабой проточности в сухие годы и усиления роли подземного питания пруды нередко засоляются в такой степени, что становятся непригодными для использования. Чтобы понять процессы соленакпления в прудах, приведем состав вод прудов, расположенных цепочками. Номера прудов обозначены в порядке удаления их от верховьев реки.

Река Мокрая Буйвола в Ставропольском крае (14—17 июля 1951 г.):

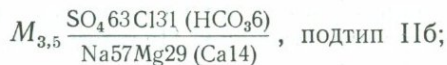
пруд № 1



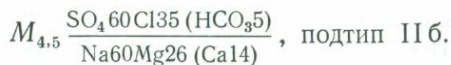
пруд № 2



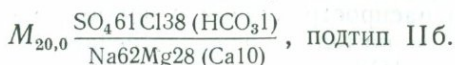
пруд № 3



пруд № 4



По мере увеличения минерализации содержание ионов Cl^- растет относительно и абсолютно, но доминирующую роль играют сульфаты. И в более минерализованных водах прудов состав их остается хлоридно-сульфатным с явным преобладанием сульфатных ионов. Балка Башанта, Ростовская обл.



Такое резкое преобладание сульфатов в сильно минерализованных водах объясняется, с одной стороны, речным питанием

прудов и, с другой — сульфатным составом грунтовых вод района расположения прудов [187].

В бессточном озере происходит постоянное накопление солей, правда, до известного предела. По мере засоления озера и превращения его в самосадочное усиливается развевание солей ветром. Наступает стадия устойчивого водно-солевого баланса: соли, приносимые в озеро притоками, выносятся из него ветром. Подобное состояние солевого равновесия наблюдается также в соляных самосадочных озерах, для которых характерны большие амплитуды колебания уровней воды и резкие изменения ее минерализации [174].

Соляные озера распространены в областях с засушливым климатом, но как исключение встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли.

Соляная масса соляных озер представлена следующими растворимыми солями: NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , NaHCO_3 . В твердой фазе самосадочных озер преимущественно присутствуют галит, мирабилит, тенардит, астраханит, сода. В водной фазе в различных комбинациях, зависящих от химического типа озера, могут находиться все перечисленные соли.

С учетом нашего добавления классификация Алекина вполне применима к соляным озерам. Обычно пользуются классификацией М. Г. Валяшко, который выделяет три химических типа озер: карбонатный, совпадающий с первым типом по Алекину, сульфатный с подразделением на подтипы сульфатно-натриевый (второй тип) и хлор-магниевый (тип IIIa) и хлоридный тип (тип IIIб). Л. М. Гроховский [64] выразил несогласие по поводу такой аналогии, указав, что принцип выделения типов различный и совпадение их только внешнее.

Действительно критерии, предложенные Валяшко для выделения типов, сложные, но стоит их упростить и они целиком совпадут с критериями Алекина. Поэтому существует полная идентичность между типами Валяшко и Алекина. Однако классификация Валяшко с гидрохимической точки зрения терминологически не выдержана. Согласно ей, морская хлоридная натриевая вода относится к сульфатному (!) типу. Точно также название «карбонатный тип» не точно отражает химический состав озер этого типа, так как для него характерно не присутствие вообще карбонатов, а именно гидрокарбонатов натрия (содовые озера). Данный тип удобнее было бы назвать содовым. По указанным соображениям мы считаем рациональным распространить классификацию Алекина и на соляные озера.

Наибольшим распространением в природе пользуются озера типов II и IIIa, значительно реже встречаются озера типа I и совсем редко типа IIIб.

Хлоридные соли в тех или иных количествах аккумулируются в соляных озерах, причем хлориды натрия практически присут-

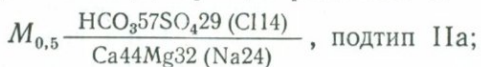
ствуют во всех химических типах, поскольку в озерах нет таких солей (антагонистов), которые бы разрушали их. Рассолы первого (содового) типа по преобладающим ионам могут быть хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми, а рассолы типа II — хлоридными сульфатными или сульфатно-хлоридными натриевыми. Хлориды магния присутствуют в рассолах типа IIIa, которые иначе называют хлор-магниевыми. Они могут появиться и в рассолах типа II после садки мирабилита и тенардита тогда тип II метаморфизуется в тип IIIa. Хлориды кальция являются специфическим компонентом рассолов озер химического типа IIIb (хлор-кальциевого). В главе второй говорилось, что если морскую воду подвергнуть промораживанию, то после кристаллизации мирабилита в остаточном растворе появятся хлориды кальция. Однако такой способ метаморфизации рассолов в природе реализуется весьма редко.

Изучение соляных озер такого огромного региона, как Казахстан, позволило автору прийти к заключению, что гидрохимические типы озер всецело определяются условиями их питания [174]. Их нельзя рассматривать как отдельные стадии процесса метаморфизации озерной рапы. Автор выделил пять типов соленакопления. В любом районе, характеризующемся своими физико-географическими, геологическими и гидрогеологическими условиями, распространены озера определенного типа. Например, в Прибалхашье и Приаралье развиты преимущественно озера второго (сульфатно-натриевого) типа.

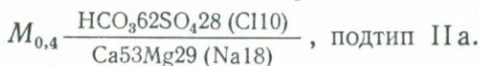
Формирование рассолов ярко выраженного типа II удобнее показать на примере озер Прибалхашья, которые выделяются обилием сульфатов. Причина заключается в речном типе соленакопления.

Состав вод рек Или и Каратала, главных источников питания Балхаша:

реки Или у пос. Уш-Джарма, апрель 1957 г.



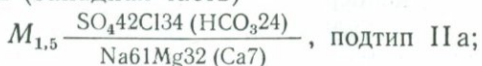
река Каратал в нижнем течении, апрель 1957 г.



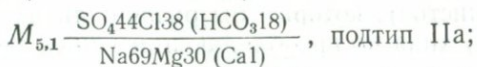
Воды рек Или и Каратала относятся к хорошо выраженному подтипу IIa. Сульфатность их относительно высокая: примерно 30—40 % экв ионов SO_4^{2-} ассоциируется с Na^+ .

К категории крупных солоноватых озер с речным соленакоплением, кроме Балхаша, относятся Иссык-Куль и Аральское море:

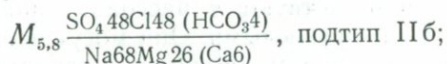
оз. Балхаш (западная часть)



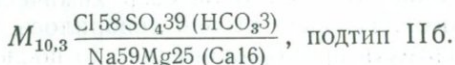
оз. Балхаш (восточная часть)



оз. Иссык-Куль



Аральское море



Принадлежность Балхаша к подтипу IIa и Арала к подтипу IIб объясняется тем, что реки, питающие их, соответственно относятся к этим же подтипам. Озеро Иссык-Куль занимает промежуточное положение между подтипами IIa и IIб. Данными о составе питающих его вод мы не располагаем.

Вода Балхаша и Иссык-Куля является хлоридно-сульфатной, Арала — сульфатно-хлоридной. Причина различия заключается в том, что р. Амударья, наиболее мощный приток Арала, относится к подтипу IIб и содержит много хлоридов (глава 3). Катионный состав трех озер магниевно-натриевый.

Метаморфизация балхашской воды прослеживается на примере двух озер, генетически связанных с Балхашом, — Кашкентениз и Терсаккан. Точка состава Балхаша попадает в поле кристаллизации тенардита (рис. 3). Этот минерал образует главным образом соляную залежь оз. Кашкентениз. Состав маточной рапы данного озера хлоридный натриевый, поскольку сульфаты перешли в твердую фазу. В основании залежи оз. Терсаккан лежит астраханито-мирабилитовый слой, сменяемый выше галито-астраханитовым, а еще выше галитовым. Такое строение залежи можно объяснить участием в питании Терсаккана подземных вод иного состава. Рапа Терсаккана является хлоридной натривой с высоким содержанием магниезальных солей.

Точка состава Аральского моря находится в поле кристаллизации астраханита (рис. 3), и поэтому эта соль слагает нижнюю часть оз. Жаксы-Клыч, питавшегося в прошлом водой Арала. Рапа же озера по сравнению с водой моря обеднена сульфатными ионами, хлоридами натрия и сильно обогащена хлоридами магния. Эти различия объясняются выпадением из раствора астраханита и галита. Рапа садового бассейна на берегу оз. Жаксы-Клыча, представляя собой маточник после окончания кристаллизации галита, является хлоридной магниевой.

Соляные озера, непосредственно питающиеся реками, содержат обычно рассолы сульфатно-хлоридного состава. Такие довольно значительные озера, как Ажбулат, Селетытениз, Тениз-

Нуринское, Карасор, питаются речным стоком. Приведем формулы Курлова перечисленных озер [174]:

озеро Ажбулат

$$M_{346} \frac{Cl60SO_4 40}{Na85 (Mg15)}, \text{ подтип IIa};$$

озеро Сылетыениз

$$M_{87} \frac{Cl82 (SO_4 18)}{Na79 (Mg21)}, \text{ подтип IIa};$$

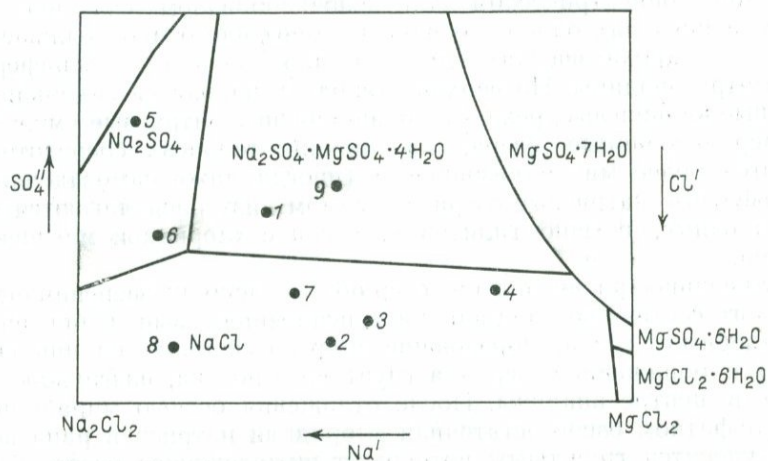


Рис. 3. Точки состава вод Арала и Балхаша и связанных с ними рассолов самосадочных озер.

1 — Аральское море; 2 — южный плес Жаксыклыча; 3 — северный плес Жаксыклыча; 4 — садочный бассейн на берегу Жаксыклыча; 5 — Балхаш; 6 — Кашкентениз; 7 — Терсакаан; 8 — состав морской воды; 9 — средний состав речной воды на территории СССР по О. А. Алекину.

озеро Тениз-Нуриное

$$M_{90} \frac{Cl73SO_4 27}{Na76 (Mg24)}, \text{ подтип IIa};$$

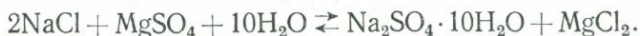
озеро Карасор

$$M_{62} \frac{Cl73SO_4 27}{Na74Mg26}, \text{ подтип IIa}.$$

Подтип в названных озерах выражен нечетко, так как содержание ионов HCO_3 и Ca меньше 1% экв и они не попадают в формулу Курлова. Но в рапе этих озер нет $CaSO_4$ и поэтому есть основания относить их к подтипу IIa, тем более что и в донных отложениях гипс не обнаружен.

Хлоридность самосадочных озер намного выше по сравнению с хлоридностью питающих их рек. Вследствие выпадения в осадок сульфатов натрия остаточный рассол (рапа) обогащается

хлоридами натрия. В некоторых случаях садка соли приводит к метаморфизации рапы из типа II в тип IIIa. При обводнении озера и переходе сульфата натрия из твердой фазы в жидкую метаморфизация идет в обратном направлении. Схематически этот обратимый процесс изображается так:



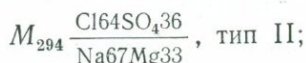
Процесс метаморфизации в прямом направлении, как правило, не может увенчаться образованием рассолов типа IIIб (хлоркальциевого).

При концентрическом или цепочкообразном расположении озер в пределах одной крупной впадины часто прослеживается смена гидрохимических типов в направлении от периферии к центру впадины. На верхних террасах находятся гидрокарбонатные кальциевые, реже гидрокарбонатные натриевые умеренно минерализованные озера, на нижних террасах сосредоточиваются более минерализованные (иногда даже самосадочные) сульфатные натриевые озера и в самом низу располагаются самосадочные, обычно галитовые, озера с хлоридной магниевой рапой.

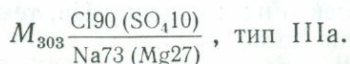
Указанное распределение озер обусловлено дифференциацией ионного состава вод под влиянием испарения и выпадения менее растворимых солей. Образование озер на склонах впадины связано с обнажением зеркала грунтового потока, разгружающегося в центре впадины. После отложения осенью мирабилита в сульфатном озере остаточная хлоридная натриевая рапа весной уносится грунтовым потоком в нижележащее озеро. Благодаря периодической проточности из верхних озер выносятся хлоридные соли, скапливающиеся в самом нижнем бессточном озере.

Сказанное можно продемонстрировать на примере двух рядом расположенных озер Тузколь и Ащиколь (Таласс — Чуйская впадина). Последнее в настоящее время является конечным в системе рек Асса и Коктал. Однако раньше Ащиколь было полупроточным и речные воды достигали оз. Тузколь. Ащиколь соединяется с Тузколем сухим протоком, по которому только в особо многоводные годы рассол из Ащиколя переливается в Тузколь.

Озеро Ащиколь



озеро Тузколь



Как видим, в ионном составе озер имеются существенные различия; они принадлежат к разным гидрохимическим типам.

Метаморфизация рапы Тузколя произошла под влиянием изменения условий водно-солевого питания, в котором главное значение приобрели богатые хлоридами поверхностно-склоновые воды полупустыни. Вследствие ухудшения питания озеро постепенно превратилось в сухую залежь. О связи оз. Тузколь в прошлом с речным соленаккумуляцией свидетельствует залегающий в основании его соляных отложений пласт мирабилита. Новосадка и старосадка этого озера представлены галитом.

Мы рассмотрели процессы накопления хлоридов в озерах речного питания. Иной химический тип рассолов формируется при питании озер грунтовыми и поверхностно-склоновыми водами. В условиях недостаточного увлажнения эти воды обычно минерализованы и соответственно содержат больше хлоридов, чем речные воды. Правда, на общем фоне распространения минерализованных хлоридных вод встречаются зоны менее минерализованных сульфатных и содовых вод. В связи с этим в почвоведении различают провинции хлоридного, сульфатного и содового засоления.

При грунтовом питании чаще всего формируются озера типа IIIa, значительно реже типа II и еще реже типа I. Больше содержат хлоридов рассолы типа IIIa. В качестве примера (табл. 8) приведем химический состав рапы двух самосадочных озер Тайгонур и Биштуз (Центральный Казахстан).

Таблица 8

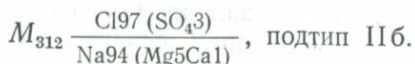
Химический состав рапы (% экв) озер Тайгонур и Биштуз

| | Тайгонур | | Биштуз | |
|---|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | Июнь 1930 г. | Сентябрь 1953 г. | Август 1930 г. | Лето 1953 г. |
| Ca(HCO ₃) ₂ | 0,02 | 0,10 | 0,08 | — |
| Mg(HCO ₃) ₂ | 0,06 | 0,27 | — | 0,25 |
| CaSO ₄ | — | — | 0,08 | — |
| MgSO ₄ | 7,30 | 11,24 | 5,41 | 13,35 |
| MgCl ₂ | 30,05 | 46,24 | 18,04 | 66,02 |
| NaCl | 62,57 | 41,40 | 76,39 | 19,31 |
| KCl | не опр. | 0,11 | не опр. | 0,09 |
| NaBr | » | 0,63 | » | 0,89 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | » | 0,10 | » | 0,09 |
| Сумма солей в г/100 г | 33,78 | 27,83 | 26,05 | 28,01 |

Как видно из табл. 8, рассолы Тайгонура и Биштуза являются хлоридными магниевыми-натриевыми, натриево-магниевыми и даже хлоридными магниевыми. Обогащение рассолов хлоридами магния произошло в результате садки галита (маточная рапа).

Выделяется химической «чистотой» рассол оз. Жаксытуз, расположенного примерно в том же районе, что и два предыдущих озера.

Озеро Жаксытуз



В этом озере отложился слой соли, состоящий на 99,1% из NaCl. Каким образом в поверхностном водоеме могла образоваться соляная масса (соль плюс рапа), почти нацело состоящая из хлоридов натрия? В засушливых условиях в качестве фактора дифференциации ионного состава выступает ветер. При полном усыхании поверхностной рапы самосадочного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей (MgCl₂, MgSO₄ или Na₂SO₄). Эта верхняя корка как раз и подвергается развеванию. При наступлении влажных лет сохранившиеся в донных отложениях слои галита растворяются и получается почти чистое хлоридное натриевое озеро. В Центральном Казахстане встречаются самосадочные озера, у которых соляная масса состоит на 95—97% из NaCl. Эти озера питаются поверхностными и грунтовыми водами. В области их питания соленосных отложений нет.

Хлориды (NaCl) накапливаются и в содовых озерах, которые образуются в результате питания их поверхностными и грунтовыми водами, содержащими соду [186].

Из табл. 9 следует, что в слабоминерализованных водах озер резко доминирует NaHCO₃. Это почти чистые содовые воды. Преобладает названная соль и в грунтовых водах, питающих перечисленные озера. В высокоминерализованных же озерах заметную роль играют хлориды и сульфаты натрия. В ходе концентрирования озерной воды происходит ее метаморфизация, главным образом в результате выпадения в осадок менее раст-

Таблица 9

Химический состав (г/кг) воды содовых озер Кулунды

| Соль | Рублево | Демкино | Танатар II | Танатар I |
|-------------------------------------|---------|---------|------------|-----------|
| CaCO ₃ | 0,08 | Нет | 0,05 | 0,2 |
| MgCO ₃ | Нет | Нет | 0,03 | 0,07 |
| Ca (HCO ₃) ₂ | 0,04 | 0,20 | Нет | Нет |
| Mg (HCO ₃) ₂ | 0,30 | 0,36 | Нет | Нет |
| Na ₂ CO ₃ | Нет | Нет | 36,9 | 76,0 |
| NaHCO ₃ | 0,62 | 0,74 | 7,82 | 8,3 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,04 | 0,04 | 9,92 | 15,5 |
| NaCl | 0,13 | 0,15 | 29,5 | 39,2 |
| Сумма | 1,21 | 1,49 | 84,2 | 139,3 |

воримых солей. При низкой температуре растворимость соды наряду с Na_2SO_4 сильно падает. В донных отложениях содовых озер присутствуют декагидрат соды и мирабилит.

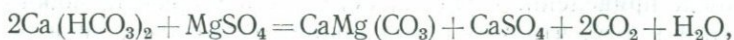
Региональным распространением хлоридные почти бессульфатные озера пользуются в Прикаспийской низменности. Тип их преимущественно IIIа, но встречаются озера и типа IIIб. Причина заключается в резком преваливании в этом районе грунтовых хлоридных натриевых вод, главным образом типа IIIа. Прикаспийская низменность неоднократно покрывалась морскими водами; последняя трансгрессия моря имела место примерно 20 тысяч лет назад. За такой сравнительно долгий срок даже из самого верхнего открытого (грунтового) водоносного горизонта, наиболее подверженного действию атмосферных агентов, морские соли до сих пор не вымыты. Здесь, по существу, распространены воды одной хлоридной стадии, которая прослеживается, начиная от низких градаций минерализации (менее 1 г/л) и кончая самыми высокими. Образующиеся местами воды типа I или II являются вторичными. Они отражают наблюдаемые по склонам котловин различные стадии рассоления четвертичных отложений.

Таким образом, здесь соляные озера аккумулируют воды не континентального засоления, а морского происхождения.

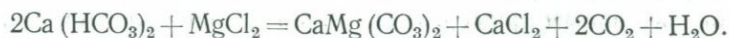
Как показал опыт изучения соляных озер Казахстана [174], рассолы ярко выраженного типа IIIб в озерах формируются только при условии питания их глубинными рассолами типа IIIб, т. е. хлориды кальция поступают в озера из глубинных горизонтов в готовом виде. К числу таких озер относится Баскунчак в Заволжье. Химический состав его рапы следующий (в г/кг): NaCl 167, KCl 8, MgCl_2 101, CaCl_2 28, CaSO_4 1,5, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,3. Минерализация 305,8 г/кг.

К хлор-кальциевому типу принадлежат озера перекопской группы (Крым). До сих пор среди исследователей господствует убеждение, что генезис такого состава рассолов связан с процессами метаморфизации, происходящими в озерах. Основоположниками этой концепции являются Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный [124], которые считали, что в озере-лагуне, отмежевавшейся от моря, метаморфизация рассола совершается в две стадии в соответствии с уравнениями:

на первой стадии



на второй стадии



Таким образом, метаморфизация морской соляной массы связана с образованием доломита или с явлениями доломитизации известняков и мергелей.

Следует отметить, что задолго до Курнакова, в 50-х годах прошлого столетия, для объяснения генезиса доломита аналогичные реакции были предложены Гайдингером



и Мариньяком



В настоящее время предполагаемая сфера действия реакции Мариньяка значительно расширилась — этой реакцией стали объяснять не только происхождение CaCl_2 в озерах, но и в подземных рассолах.

Вопрос о происхождении солевой массы того или иного природного объекта не может быть решен без учета всех естественных факторов, оказывающих влияние на его существование. Подземные воды, питающие озера перекопской группы, также содержат хлориды кальция. Например, вода колодца на берегу Красного озера имеет следующий состав (в %): NaCl 1,60; MgCl_2 1,16; CaCl_2 0,28; CaSO_4 0,11; минерализация 3,15%. В связи с этим автором была высказана мысль, что образование хлоридов кальция в озерах перекопской группы обусловлено не метаморфизацией рапы, а составом питающих их вод, содержащих хлориды кальция [179].

Спустя десять лет после изложенного высказывания появилась статья С. В. Альбова, где говорится [6, с. 84], что перекопские озера представляют собой как бы бассейны, в которых разгружаются глубокие подземные соленые (метаморфизованные) воды, наполняя их чаши. Минерализация воды этих источников колеблется от нескольких г/л до нескольких десятков г/л. Преобладающий тип минерализации хлоридный натриево-кальциевый. В озерах Старом, Красном и в большинстве других вода (рапа) тоже хлоридная натриево-кальциевая.

Доказательством глубинного питания перекопских озер является также обилие в их рапе микрокомпонентов (в мг/л): фтора до 4, стронция 52—295, рубидия до 1, бора до 173, мышьяка до 0,004 мг/л. По мнению Альбова, перечисленные компоненты привносятся восходящими водами по глубинным разломам.

После приведенных фактических данных вряд ли можно сомневаться в том, что хлориды кальция образуются не в результате взаимодействия рапы с вносимым в озеро материалом, а поступают в них вместе с подземными водами.

Показательным примером для наших целей является Мертвое море в Палестине. Акватория этого водоема составляет 1001 км², поверхность его лежит на 400 м ниже уровня Средиземного моря. Мертвое море возникло в позднплейстоценовое время в глубокой части Иордано-Аравийского грабена.

Согласно И. К. Бентору [83], главная масса солей принесена в Мертвое море реками, временными потоками и соляными источниками. Если все соли приносились только р. Иордан, то для аккумуляции наблюдающегося их содержания в морском растворе потребовалось бы 60—70 тыс. лет. С учетом же привноса солей источниками эта цифра должна быть уменьшена до 12 тыс. лет. При своих расчетах Бентор принимает последнее значение.

Состав рассолов Мертвого моря по И. К. Бентору:
поверхностный рассол

$$M_{273} \frac{\text{Cl}99 (\text{Br}1)}{\text{Mg}55\text{Na}29 (\text{Ca}13\text{K}3)}, \text{ тип IIIб};$$

средний состав рассола

$$M_{315} \frac{\text{Cl}99 (\text{Br}1)}{\text{Mg}58\text{Na}26 (\text{Ca}13\text{K}3)}, \text{ тип IIIб}.$$

Как видим, рассол является хлоридным натриево-магниевым типа IIIб. В нем содержится брома от 4 до 6 г/л, калия 6—7 г/л и рубидия 0,06 г/л.

Ни в одной части Мертвого моря в настоящее время насыщение рассола хлористым натрием или другими солями не наблюдается и поэтому их кристаллизации не происходит. Тем не менее сам по себе рассол ввиду очень высокого содержания в нем MgCl_2 напоминает по химическому облику несколько разведенную маточную рапу после садки галита. В пользу такого предположения говорит следующий факт, сообщаемый Бентором. В центральной части южного мелководного бассейна Мертвого моря бурением вскрыта 100-метровая толща пористой каменной соли с примесью гипса и тонкими прослоями глины, залегающая под слоем поверхностного ила мощностью 40 см. Забой скважины находится в этой толще.

Чем же объяснить присутствие хлоридов кальция в рассолах Мертвого моря? Этот компонент вносится глубинными хлоридными кальциевыми рассолами, загружающимися по тектоническому разлому во впадину Мертвого моря.

Тип IIIб рассолов выражен слабо, поскольку воды Иордана, содержащие соли антагонисты, частично разрушают хлориды кальция.

Выводы

1. Содержание хлоридов в соляных озерах определяется типом соленакопления.

2. Менее благоприятные условия для формирования хлоридных самосадочных озер создаются при речном типе соленакопления, когда в конечное бессточное озеро весной поступают

огромные массы содержащих сульфаты аэрированных вод, преимущественно подтипа IIa. При летнем концентрировании таких вод садка гипса практически не происходит. Поэтому пропорционально росту минерализация увеличивается содержанием ионов SO_4^{2-} и Cl^- и образуется хлоридно-сульфатное озеро, садочные соли которого состоят главным образом из мирабилита и тенардита.

3. При соленакоплении за счет крупных водных бассейнов (Балхаш, Арал) первоначально формируется озеро типа II. Но после полного отчленения озера от питающего его водного бассейна идет обогащение хлоридами, вносимыми грунтовыми солеными водами.

4. При питании соляных озер грунтовыми и поверхностно-склоновыми водами тип соленакопления зависит от состава этих вод. В провинциях развития содовых грунтовых вод соответственно формируются содовые самосадочные озера, в которых хлориды уступают первенство гидрокарбонатам и карбонатам. В садочных солях этих озер наряду с галитом и мирабилитом присутствует сода.

5. В провинциях распространения сульфатных грунтовых вод формируются озера с садкой астраханита, мирабилита, тенардита, а маточная рапа обогащается хлоридами.

6. В провинциях хлоридных грунтовых и поверхностно-склоновых вод образуются галитовые озера с хлоридной магниевонатриевой рапой. Особенно благоприятная обстановка для возникновения чистых хлоридных озер создается в районах, сохранивших следы морского покрытия (Прикаспийская низменность), в которых грунтовые воды содержат морские соли.

7. Опыт изучения соляных озер Казахстана показал, что хлоридные рассолы типа IIIб формируются в озерах при участии в питании их глубинных хлоридных кальциевых рассолов. Таков же генезис рассолов Мертвого моря, некоторых озер Прикаспийской низменности и Крыма.

ХЛОРИДЫ В ОКЕАНИЧЕСКИХ И МОРСКИХ ВОДАХ

В океанической воде были обнаружены все химические элементы и все их изотопы [41, с.6]. Основную массу солей составляют одиннадцать так называемых главных ионов океанической воды: Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- и H_3BO_3 , которые в сумме дают 99,9% веса всех растворенных в океанской воде соединений. Концентрация главных ионов при солености 35‰ приводится в табл. 10, из которой видно, что в наибольшем количестве в океанической воде содержатся хлоридные ионы и ионы Na^+ . Эти два иона составляют 83,6 весовых процентов суммы всех ионов.

Для наших целей представляют интерес те компоненты океанической воды, которые по своему содержанию попадают в формулу Курлова

$$\text{Br}_{0,066} \text{M}_{35} \frac{\text{Cl}90 (\text{SO}_4)9}{\text{Na}77 (\text{Mg}18\text{Ca}3\text{K}2)}.$$

Таким образом, современную океаническую воду можно назвать хлоридной натриевой типа IIIa (хлор-магниевого). Согласно такому представлению, главными солевыми компонентами ее являются хлориды натрия и магния.

Для наглядности изобразим химический состав океанической воды в солевой форме. Предварительно подчеркнем, что любой пересчет ионной формы в солевую является гипотетическим. Здесь обычно применяется несколько методов. Раньше было принято комбинировать соединения кислотных и щелочных радикалов, руководствуясь методом Бунзена или Фрезениуса. Метод Бунзена основан на относительной растворимости солей, метод же Фрезениуса — на относительной химической активности отдельных кислот и оснований. Соблюдение определенных принципов комбинирования вносило известную стройность в изображение химического состава вод и позволяло сопоставлять их друг с другом.

При пересчете указанными двумя методами получаем приблизительно одинаковый солевой состав воды. В табл. 1 дан солевой состав океанической воды по Н. М. Книповичу (1938 г.) и Н. М. Страхову (1954 г.).

Из табл. 11 следует, что минерализацию океанической воды в основном создают соли NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , K_2SO_4 (или KCl), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Гаррелс и Томпсон (цитирую по Хорну [247]) исследовали формы химических соединений, находящихся в морской воде.

Таблица 10

Состав главных ионов океанической воды, по С. В. Бруевичу

| Ионы и молекулы | На 1 кг океанической воды | | На 1 л океанической воды, г |
|--------------------------------|---------------------------|--------|-----------------------------|
| | г | % экв | |
| Cl ⁻ | 19,3534 | 90,18 | 19,8330 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,7007 | 9,28 | 2,7676 |
| HCO ₃ ⁻ | 0,1427 | 0,38 | 0,1459 |
| Br ⁻ | 0,0659 | 0,14 | 0,0675 |
| F ⁻ | 0,0013 | 0,02 | 0,0013 |
| H ₃ BO ₃ | 0,0265 | — | 0,0272 |
| Сумма анионов | | 100,00 | |
| Na ⁺ | 10,7638 | 77,32 | 11,0305 |
| Mg ²⁺ | 1,2970 | 17,62 | 1,3291 |
| Ca ²⁺ | 0,4080 | 3,36 | 0,4181 |
| K ⁺ | 0,3875 | 1,64 | 0,3971 |
| Sr ²⁺ | 0,0136 | 0,06 | 0,0139 |
| Сумма катионов | | 100,00 | |
| Сумма ионов | 35,160 | | 36,031 |

Примечание. По более достоверным сведениям Э. Гольдберга, концентрация Sr²⁺ составляет 8 мг/кг.

Они нашли, что в ней присутствуют как простые гидратированные ионы, так и комплексы сложного состава. Например, 87% Mg²⁺ находится в виде свободного иона, 11% образует комплексные соединения с SO₄²⁻ (MgSO₄) и 1% с CO₃ (MgCO₃). 69%

Таблица 11

Солевой состав воды океана

| Соль | Н. М. Книпович | | Н. М. Страхов |
|-------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | г на 1 кг | в % солевой массы | в % солевой массы |
| NaCl | 27,213 | 77,758 | 78,32 |
| MgCl ₂ | 3,807 | 10,878 | 9,44 |
| MgSO ₄ | 1,658 | 4,737 | 6,40 |
| CaSO ₄ | 1,260 | 3,600 | 3,94 |
| K ₂ SO ₄ | 0,863 | 2,465 | — |
| Ca (HCO ₃) ₂ | 0,123 | 0,345 | 0,21 |
| MgBr ₂ | 0,076 | 0,217 | — |
| Сумма | 35,000 | 100,00 | 98,31 |

Примечание. Такой же, как и у Книповича, солевой состав океана приведен в книге В. И. Вернадского [38, с. 411].

HCO_3^- присутствует в виде свободного иона, 4% в виде $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 19% — MgHCO_3 и 8% NaHCO_3 . Последним обстоятельством они объясняют аномально высокую концентрацию карбонатов в морской воде.

В связи с новыми представлениями о химической структуре воды океана стали изображать по-другому его солевой состав. Так, Свердруп с соавтором (цитируют по С. И. Смирнову [209]) изображает солевой состав морской воды в следующем виде (в мг/л):

NaCl 23 476, MgCl_2 4981, MgSO_4 3917, CaCl_2 1102, KCl 664, NaHCO_3 192, KBr 96, CrCl_2 24, NaF 3.

Приведенный пересчет является гипотетическим, но менее правдоподобным, чем в табл. 11. Ведь при испарении морской воды в нормальных условиях выпадают кальцит и гипс, которых совсем нет в солевом составе. Вместо них совместно присутствуют соли антогонисты CaCl_2 и NaHCO_3 . Подобное изображение солевого состава для целей гидрохимии и гидрогеологии, имеющих дело с различными природными объектами, является крайне неудобным. Мы можем получить искаженное представление о свойствах и происхождении природного раствора.

Р. Хорн вторым компонентом в морской воде после NaCl считает MgSO_4 , но при этом со всей откровенностью подчеркивает, что, говоря о морской воде как растворе NaCl и MgSO_4 , мы поступаем так «лишь ради простоты изложения и не считаем, что такие частицы действительно существуют в растворе» (247, с.132).

Главнейшая закономерность гидрохимии океана сформулирована следующим образом: в воде открытого океана независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между концентрациями главных ионов всегда одинаковы [4]. Это означает, что океаны, подобно атмосфере, хорошо перемешиваются. Соленость же океанической воды, в отличие от постоянства соотношений между главными ионами, неодинакова в разных частях океана и на различных глубинах.

В глубинных водах океана соленость, как правило, сохраняется примерно постоянной независимо от климатических зон. Поэтому в высоких широтах наблюдается нарастание концентрации воды с глубиной, а в притропических зонах, наоборот, падение концентрации. Казалось бы в последнем случае должно получиться неустойчивое равновесие, так как внизу залегают менее минерализованные и, следовательно, менее плотные слои воды, однако сильный перепад температур в притропических зонах приводит к повышению плотности нижних слоев.

Приведем некоторые данные об изменении минерализации, плотности и температуры морской воды в тропической зоне [113, с.34]: глубина 0 м, температура $26,6^\circ$, соленость 37,4 г/л, плотность 1,0246; глубина 1200 м, температура $5,3^\circ$, соленость 34,9 г/л, плотность 1,0276.

Обращает на себя внимание существенная разница в минерализации между верхними и нижними слоями морской воды, которая должна вызвать диффузионный поток ионов вниз. Но поскольку испарение на поверхности действует все время, вызывая концентрирование солей, выравнивания минерализации по всей водной толще океана не произойдет. Тем не менее этот процесс должен вызвать постепенное концентрирование глубинных океанических вод в тропической зоне, чего в действительности нет.

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о происхождении хлоридов в океане или, иначе говоря, к сложной проблеме формирования его солевой массы, состоящей в основном из хлоридов. В настоящее время одним из ведущих факторов накопления солей в океане является материковый сток.

Если принять средний состав рек территории СССР и Северной Америки, определенный более или менее точно, за средний состав всего ионного стока с континентов, то количество отдельных ионов, ежегодно выносимых в океан со всей земной поверхности, будет характеризоваться величинами, приведенными, по данным О. А. Алекина [4], в табл. 12.

Таблица 12

Ионный состав материкового стока в океан по О. А. Алекину

| Средний состав, мг/л | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Сумма ионов |
|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| | 13,9 | 3,3 | 6,1 | 47,6 | 11,9 | 6,4 | 89,2 |
| Весовые проценты | 15,6 | 3,7 | 6,8 | 53,4 | 13,3 | 7,2 | 100 |
| мг-экв/л | 0,694 | 0,271 | 0,244 | 0,78 | 0,248 | 0,181 | 2,418 |
| % экв | 57,4 | 22,4 | 20,2 | 64,6 | 20,4 | 15 | — |
| Ежегодный вынос в океан, млн. т | 494 | 117 | 217 | 1692 | 423 | 228 | 3172 |

Вместе же с органическими веществами общий сток растворенных веществ составит округленно 3200 млн. т.

Количество солей, растворенных в океане, оценивается примерно в $49,2 \cdot 10^{15}$ т. Если допустить, что вся эта солевая масса имеет материковое происхождение, то при современных темпах вноса в океан Cl⁻ (табл. 12) для накопления существующего в настоящее время количества этого иона необходимо, по расчетам Алекина, $\frac{30 \cdot 976 \cdot 10^{15} \text{ т}}{228 \cdot 10^6 \text{ т}} = 136$ млн. лет. Расчет по Na⁺ дает

еще меньшую величину—84 млн. лет. Как пишет Алекин, полученные результаты находятся в резком противоречии с геологическим возрастом океана (несколько миллиардов лет).

При расчетах не учтены огромные запасы хлора, сосредоточенного в ископаемых соляных залежах морского происхожде-

ния, а также то обстоятельство, что материковый сток в ходе геологического времени в количественном и качественном отношении не оставался постоянным. Однако независимо от результатов подобных расчетов объяснить сам по себе химический состав океана только материковым стоком невозможно. Континентальные и океанические воды принадлежат к различным химическим типам. Как явствует из табл. 12, ионный состав материкового стока принадлежит к типу II (подтип IIa). На примере соляных озер мы имели возможность убедиться, что при таком типе соленакопления химический состав океана был бы совершенно иным. Сульфатность современного материкового стока значительно выше, чем сульфатность океанической воды и поэтому под влиянием речного стока морская вода постепенно обогащается сульфатами, в чем можно убедиться, сравнивая состав воды Каспийского моря с океанической водой.

Но может быть в ранние геологические периоды материковый сток был настолько обогащен хлоридами, что за счет него мог сформироваться хлоридный состав океана? Это предположение опровергается ничтожно малым содержанием хлора в магматических породах.

По утверждению А. П. Виноградова, вся анионная часть солей древнего океана возникла из продуктов дегазации вулканов, а катионная — за счет разрушения горных пород. Когда не было кислородной атмосферы, на поверхность Земли поступали CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 , S , H_2S , H_3BO_3 и HCl , HF , HBr , HI . Первые порции конденсированной воды гидросферы были кислые. Количество хлора и брома, находящихся теперь в океанической воде, может быть объяснено только процессами дегазации мантии. Если бы даже все породы земной коры были разрушены, то подобные количества Cl^- , F^- , а также SO_4^{2-} и HCO_3^- не могли быть привнесены в океан. Этот вывод Виноградов хорошо обосновал путем определения баланса вещества при выветривании и сносе в океан.

С точки зрения Виноградова, образование океана, его котловины, водной и солевой массы — единый геологический процесс. Котловины океанов никогда не были пустыми или сухими, они всегда были залиты океанической водой. Уровень океана изменялся во времени, потому что количество воды на поверхности Земли увеличивалось в процессе выплавления базальтического вещества земной коры и дегазации мантии. В начале истории большого шара процессы дегазации мантии были наиболее интенсивны и главная масса воды, как предполагает Виноградов, была дегазирована в течение первых сотен или тысяч миллионов лет. Затем этот процесс шел, по-видимому, в соответствии с энергией радиоактивного распада атомов в веществе мантии, периодически возобновляясь со значительно меньшей силой.

На уровень воды в океане оказывали влияние тектонические движения в земной коре, трансгрессии и регрессии моря, а также

ледниковые эпохи. Примером может служить планетарное плейстоценовое понижение уровня воды (80—100 м) вследствие образования материкового льда. Начиная с палеозоя, по мнению Виноградова, уровень океана практически оставался постоянным. За всю геологическую историю Земли берега континентов в результате движения моря значительно изменились. Но никогда в истории планеты океанические абиссальные равнины не становились континентальными плато.

А. П. Виноградов выделяет три стадии формирования солевой массы океана: раннюю стадию — в отсутствие биосферы (глубокий архей), далее время становления биосферы (конец архея — палеозой) и, наконец, современный океан — со времени палеозоя. В качественном отношении катионный состав солевой массы древнего океана отличен от солевой массы современного океана. Преобладание Na^+ над калием в океанической воде было еще большим, чем в современном океане. В основных и ультраосновных породах, которые тогда были единственными на поверхности Земли и подвергались разрушению, Na^+ было в десятки раз больше K , тогда как сейчас отношение Na/K в пробах на поверхности земли близко к единице. Ультраосновные и основные породы богаты магнием, поэтому привнос этого элемента в океан был более значительным относительно других катионов, чем в настоящее время. То же самое можно сказать в отношении накопления в океанической воде ионов кальция, поскольку первичный субстрат, подвергавшийся выветриванию, был благоприятен в смысле привноса в океан больших количеств Ca^{2+} . Но Ca^{2+} вносился не в виде гидрокарбонатов, поэтому воды океана не были насыщены CaCO_3 .

Исходя из воззрения Виноградова, можно думать, что химический состав первобытной гидросферы, в которой океанические воды еще более резко, чем теперь, преобладали над континентальными водами, был представлен хлоридами натрия, кальция и магния, причем последние два катиона, по-видимому, были доминирующими. И еще важно подчеркнуть, что между составом океанических и континентальных вод не было существенных различий.

Специальный интерес для наших целей представляют гидрохимические особенности тех морей, которые полностью или частично утратили связь с океаном. В формировании солевой массы этих морей принимают участие речные и подземные воды, и в зависимости от преобладания одного из этих факторов идет трансформация океанической воды в том или ином направлении.

В качестве естественной модели процесса изменения состава морской воды под воздействием речного стока используем Каспийское море. Как полагают, по солевому составу вода этого моря представляет воду океанического происхождения, сильно «метаморфизованную» под влиянием речного стока (табл. 13).

Степень метаморфизации каспийской воды может быть охарактеризована значением хлорного коэффициента (отношение суммы солей к хлору), равным 2,39 против 1,81 для океанической воды [28].

Каспийское море отчленилось от Черного моря в четвертичное время, поэтому трансформация его состава должна была бы идти по реакции: $MgCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + 2NaCl$. Но в таком случае непонятно уменьшение содержания NaCl и не пропорционально резкое увеличение $MgSO_4$ по сравнению с уменьшением $MgCl_2$. Причина заключается в своеобразии состава волжской воды (тип IIб) — главного источника питания Каспия. Река Волга характеризуется высоким содержанием $MgSO_4$. Кроме того, речная сульфатно-гидрокарбонатная вода опресняет морскую хлоридно-натриевую воду, что, естественно, сказывается и на относительном содержании NaCl. Каспийское море не является полностью бессточным бассейном, так как сбрасывает часть своих вод в Кара-Богаз-Гол. Это обстоятельство усложняет процесс изменения морских вод.

Итак, морская вода под воздействием речного стока обогащается сульфатами и трансформируется из хлоридной в сульфатно-хлоридную. Однако, обращаясь к Черному морю, мы вопреки этому выводу наблюдаем обеднение, а не обогащение морских вод сульфатами. В воде Черного моря содержится ионов SO_4^{2-} 4,50% экв, а в океанической воде 4,63% экв. Причина этого явления заключается в особенностях гидрохимического режима Черного моря. Уже на глубине 200—300 м окислительная обстановка в этом водоеме сменяется восстановительной. Ниже следует бескислородная зона, в которой идут процессы восстановления сульфатов с образованием сероводорода. Приведем следующие цифры из монографии Р. Хорна [247, с. 216]. Окислительно-восстановительный потенциал в самом поверхностном слое Черного моря равен плюс 395 мв, на глубине 100 м — плюс 340 мв, 200 м — минус 26 мв, 1500 м — минус 129 мв. Содержание кислорода с 5,66 мг/л в приповерхностном слое воды уменьшается до нуля на глубине 300 м. Отношение SO_4/Cl с 0,1408 в поверхностном слое уменьшается до 0,1361 на глубине 2000 м. И наконец, на глубине 200 м появляются сернистые соединения (0,02 мг/л), количество которых с погружением в придонные части Черного моря растет и на глубине 1500 м достигает 6,34 мг/л.

Таблица 13

Средний солевой состав вод (в %) Мирового океана и Каспийского моря, по Н. В. Страхову

| Соль | Океан | Каспийское море |
|-------------------|-------|-----------------|
| NaCl | 78,32 | 61,15 |
| $MgCl_2 + MgBr_2$ | 9,44 | 4,54 |
| $MgSO_4$ | 6,40 | 23,58 |
| $CaSO_4$ | 3,94 | 6,92 |
| $CaCO_3$ | 0,21 | 1,24 |

Между Черным и Средиземным морями существует водообмен через Босфор. Хлориды в Черном море имеют океаническое происхождение. Любопытно отметить, что, хотя минерализация черноморской воды в два раза меньше океанической, % эквивалентное содержание хлоридов натрия такое же, как и в воде океана.

Более подробно остановимся на гидрохимии Красного моря. Последнее соединяется с океаном Баб-эль-Мандебским проливом, через который совершается своеобразное послойное течение морских и океанических вод в двух противоположных направлениях. Нижние слои потока более минерализованных тяжелых морских вод скатываются из Красного моря в океан. В среднем их расход составляет около 300—400 тыс. м³/с. Верхние слои менее минерализованных вод потока направлены из океана в Красное море. Средняя скорость поверхностного течения составляет 3,7—4,6 км/ч, общий расход в среднем около 500 тыс. м³/с. Водообмен через Суэцкий канал незначителен [25].

Таким образом, в Красное море поступает больше воды, чем вытекает из него. В настоящее время соленость в Красном море достигает 40,5—41,0‰.

В 1964—1965 гг. на дне Красного моря были открыты локальные впадины, заполненные термальными рассолами с минерализацией до 310 г/л.

Все рассольные впадины Красного моря находятся на глубине более 1800 м ниже его уровня. В пределах этих впадин температура и минерализация заполняющих их рассолов с глубиной увеличиваются. При этом температура начинает возрастать с глубины 790 м, а минерализация с глубины порядка 1870—1900 м. Выше указанных глубин располагаются слои с постоянной температурой и постоянной минерализацией.

Согласно С. И. Смирнову [209], впадины представляют собой гидродинамически изолированные системы, в которых механическое перемещение растворов отсутствует. Зоны же с переменной температурой и переменной минерализацией — результат молекулярных процессов, причем диффузия солей в рассолах направлена снизу вверх, а компенсационная диффузия воды идет сверху вниз. Из-за большой концентрации рассолов диффузия воды должна протекать значительно медленнее, чем диффузия растворенных веществ. По расчетам Смирнова, за время около 12 000 лет во впадинах Красного моря образовалась диффузионная зона мощностью 120 м.

Если принять во внимание те гигантские потоки воды (средний годовой расход р. Волги в низовьях примерно 8000 м³/с), которые втекают в Красное море и вытекают из него, то следует признать, что этот водоем находится в состоянии интенсивного водно-солевого обмена. И, по-видимому, в этот процесс включена и диффузионная зона рассолов, что усиливает процессы диффузии и способствует сокращению мощности зоны рассолов.

Горячим придонным рассолам Красного моря посвящена богатая американская литература. Их не обошли вниманием и советские геологи. В многочисленных статьях анализируется значение этих рассолов для гидротермального рудообразования, так как в них обнаружены повышенные содержания металлов (в мг/кг): железа 80, марганца 80, цинка 5, меди 0,3, свинца 0,6 и др. Кроме того, в местах распространения этих рассолов осадки обогащены железом, марганцем и цветными металлами. В статьях высказываются гипотезы о генезисе горячих рассолов, которые мы здесь рассмотрим.

Установлены три впадины с горячими рассолами Атлантис II, ДисCOVERи и ЧЕИН. В первых двух впадинах рассолы примерно одинаковые, температура их 45—56°, кислорода в них нет. Во впадине ЧЕИН, наименьшей по размеру, минерализация рассолов и температура значительно ниже. Высказывается предположение, что горячий рассол поступает лишь на дне впадины Атлантис II и оттуда переливается в ДисCOVERи и ЧЕИН [74].

Х. Крейг [114] решает задачу генезиса рассолов на основании изотопного состава кислорода и водорода. Значение в рассолах $\delta O^{18} = 1,21\text{‰}$ и $\delta D = 7,5\text{‰}$ почти то же, что и для поверхностной океанической воды и воды Красного моря. Поэтому рассолы не могли сформироваться путем испарения морской воды, так как произошло бы обогащение их тяжелыми изотопами кислорода и водорода. Рассолы не могли образоваться также путем растворения соленосных осадков пресной (дождевой) водой, поскольку это дало бы более низкие концентрации O^{18} и D . Исходя из сказанного, Крейг допускает, что вода Красного моря где-то в районе Аденского порога просачивается через трещины в земную кору, по пути нагревается под влиянием геотермического градиента, растворяет имеющиеся в разрезе эвапориты и, пройдя путь длиной около 1000 км, выливается на дне моря на глубине около 2000 м. При этом происходит обогащение рассеянными элементами вследствие выщелачивания их из пород, через которые вода фильтруется. Таким образом получается, что Красное море является одновременно областью питания и очагов разгрузки горячих рассолов, а в связи с этим встает трудная проблема гидродинамического обоснования изложенной гипотезы.

Гипотезу Крейга разделяют не все исследователи. Некоторые считают ее неубедительной. Такого же мнения придерживаются и океанологи [15], предполагающие, что термальные рассолы Красного моря имеют глубинное происхождение. Г. С. Дзюцендизе выдвинул новое объяснение. Отмечая одинаковую соленость вод во впадинах Атлантис II и ДисCOVERи, он считает возможным существование в прошлом небольших первоначальных замкнутых озер с рассолами типа Мертвого моря как во впадине Атлантис II, так и в ДисCOVERи. Позже прорыв океанской воды в рифтовую долину вызвал образование Красного моря и погребение под нормальной морской водой указанных выше рас-

солов. Последние на стыке с нормальной морской водой вследствие диффузии образовали смешанные переходные слои с промежуточной соленостью. Ссылаясь на данные американских авторов, Дзоценидзе сообщает, что в рассолах Атлантик II и Дискавери отношение Sr^{87}/Sr^{86} равно $0,708 \pm 0,0002$. Это значение гораздо ниже, чем в нормальной воде Красного моря, где оно равно $0,7097 \pm 0,0004$. Таким образом, стронций рассолов Красного моря является изотопно аномальным, что может быть вызвано присутствием первичного стронция ($Sr^{87}/Sr^{86} = 0,704$) из глубинных магматических источников. Дзоценидзе предполагает, что привнос из магматических источников первичного стронция постепенно понижал это отношение от 0,7112 до 0,708 и что этот процесс понижения продолжается и поныне, так как магматогенные эксгаляции и гидротермы, по всей вероятности, поступают и в настоящее время.

Посредством изучения изотопного состава углерода и кислорода осадков на дне впадин американские ученые установили возраст рассолов около 10 000 лет. Прорыв воды во впадины Красного моря произошел, как думают, во время резкого изменения климата, которое имело место 11 000 лет назад. Что касается источников тепла, то большинство исследователей считают, что тепло поступало снизу из глубинного очага. Поднятие газогидротерм происходило периодически, через определенные интервалы по трещинам. Состав их был по-видимому, неодинаков, что как раз объясняет несколько различный состав рассолов в разных частях впадины Атлантик II.

Горячие рассолы Красного моря и их осадки представляют исключительный интерес для понимания генезиса гидротермальных рудных месторождений. Рудные минералы образуют здесь не жилы, а распределены в слое осадков, что произошло, как предполагают, в результате просачивания через них металлоносных растворов, поднимающихся по глубинным разломам в дне океана. Если металлы приносились в виде хлоридов, то их хлор является эндогенным, а не океаническим. Изучение включений в гидротермальных минералах показывает, что большинство рудных месторождений формировалось из высококонцентрированных рассолов, богатых NaCl.

Генезис металлоносных рассолов вообще различен и точно не установлен. Они могут быть связаны с магматическими очагами, причем рудные компоненты и, возможно, соли в рассолах являются производными магмы, а вода частично или полностью имеет метеорное происхождение. Они также способны образовываться путем выщелачивания подземными водами атмосферного происхождения, достигающими больших глубин, солей и микрокомпонентов из горных пород. Допустим и более сложный генезис. В недрах Земли широко распространены погребенные рассолы морского происхождения, отличающиеся по составу от рассолов выщелачивания. Эти рассолы тоже могут местами обо-

гащаться рудными элементами, поступающими либо из магматических очагов, либо из рассоловмещающих пород (выщелачивание).

Изложим теперь соображения автора. Идея о существовании в прошлом на месте впадин Атлантис II и Дисловери рассольных озер является вполне правдоподобной. Она хорошо объясняет своеобразие вертикального гидрохимического разреза и существование переходной зоны в Красном море. Тем не менее вопрос о генезисе самих рассолов при этом остается открытым. Как ни странно, при обсуждении данной проблемы не принимались во внимание особенности ионного состава рассолов. Приведем формулы Курлова рассолов впадин и воды Красного моря.

Впадина Атлантис II

$$M_{312} \frac{Cl_{100}}{Na_{9,0} (Ca_7K_2Mg_1)}, t = 56^\circ, \frac{Cl}{Br} = 2166;$$

Впадина Чеин

$$M_{70} \frac{Cl_{95} (SO_4)_5}{Na_{84} (Mg_{10}Ca_5K_1)}, t = 29^\circ, \frac{Cl}{Br} = 524;$$

Красное море

$$M_{35} \frac{Cl_{91} (SO_4)_9}{Na_{77} (Mg_{18}Ca_3K_2)}, \frac{Cl}{Br} = 300.$$

Рассол во впадине Дисловери такой же, как и во впадине Атлантис II, поэтому состав его не приводится.

Мы видим, что вода Красного моря и рассолы впадин принадлежат к различным химическим типам. Это различие усугубляется при сравнении хлор-бромных коэффициентов. Рассол впадины Чеин по минерализации и ионному составу занимает промежуточное положение, отражая определенную стадию смешения глубинных рассолов с верхними морскими водами. Чтобы оттенить указанное различие, будем рассуждать следующим образом. Если морскую воду подвергать упариванию до минерализации 300 г/л, то вследствие осаждения гипса, в ней уменьшится относительное содержание Ca^{2+} и увеличится Mg^{2+} . При дальнейшем упаривании в нормальных условиях выпадает галит и оставшийся маточный рассол будет иметь хлоридный магниевый состав. Совсем другого состава маточный рассол получится в результате концентрирования рассола впадин. Сразу же начнется кристаллизация галита, а маточный рассол будет обогащаться хлоридами кальция, которого совсем нет в морской воде.

Рассол, заполняющий впадины Красного моря, на 90% состоит из NaCl. Такой рассол мог получиться путем растворения залежей галита, о чем свидетельствует и высокое значение хлор-бромного коэффициента, равное 2166. Присутствие в рассоле

незначительных количеств ионов кальция следует отнести за счет реакции катионного обмена с породами. По мнению Миллера с соавторами [269], возможным источником характеризующих рассолов могут служить осадочно-эвапоритовые слои.

Соленаккумуляция в озерах, существовавших в прошлом на месте впадин, не могло быть ни морским, ни континентальным, так как в обоих случаях образовались бы рассолы совсем иного химического типа. Эти озера питались термальными хлоридными натриевыми рассолами, разгрузившимися во впадины по тектоническому разлому. Судя по размерам впадины (70 км²) и количеству рассола, дебит питающих источников был значителен, что не позволяет отнести эти термальные рассолы к категории ювенильных (эндогенных). Согласно господствующим воззрениям (Д. Е. Уайт, А. М. Овчинников, В. В. Иванов и др.), в формировании современных гидротерм ювенильным водам отводится второстепенная роль. Если вода в глубинных рассолах поверхностного происхождения, то где же располагается область их питания? Последняя должна расположиться в зоне того самого разлома, к которому приурочено Красное море.

Учитывая современные климатические условия Красного моря, мы можем назвать только одну реальную область питания — Аденский залив Индийского океана. До прорыва океанской воды во впадину Красного моря разница между гипсометрическими отметками поверхности океана и дном впадины составляла около 2 км, что обуславливало создание мощного гидростатического напора, под воздействием которого морская вода погружалась по разлому на большую глубину и, совершив в недрах длительный путь, в виде термальных рассолов изливалась на поверхность дна впадин. Расстояние от Аденского залива до впадин Красного моря примерно 1000 км, следовательно, гидравлический уклон предполагаемого подземного потока будет равен примерно 0,002. Такие уклоны характерны для водоносных горизонтов артезианских бассейнов. Погружающаяся морская вода на своем пути встречала соленосные отложения, обогащалась солями и преобразовывалась в хлоридный натриевый рассол. Но при растворении галита морской водой получается

Таблица 14

Ионный состав рассола (в %) из Красного моря и рассола той же хлоридности, образующегося при растворении галита в морской воде (по Бруеру и др.)

| Рассол | Соленость | Cl | SO ₄ ²⁻ | Br × 10 ³ | F × 10 ³ | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | B × 10 ³ |
|------------------------------------|-----------|-----|-------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|---------------------|
| Из Красного моря Гипотетический | 255 | 155 | 0,749 | 0,123 | 0,0160 | 92,8 | 2,15 | 0,81 | 4,70 | 0,008 |
| | 259 | 155 | 2,455 | 0,060 | 0,0012 | 99,1 | 0,35 | 1,17 | 0,37 | 0,004 |

рассол несколько иного состава, что видно из табл. 14, приведенной в статье Батурина с соавторами [15].

При равенстве в содержании Cl^- по всем другим ионам наблюдаются существенные расхождения. Однако последние могут исчезнуть, если мы учтем, что в недрах состав морской воды коренным образом меняется и галит растворяется уже в метаморфизованной морской воде. В глубинных анаэробных условиях морская вода теряет сульфаты и обогащается сероводородом. Под воздействием высокой температуры разлагаются гидрокарбонаты кальция и магния. Понижается рН вод. И в результате активного взаимодействия с окружающими породами изменяется соотношение между катионами, обычно в пользу кальция. Вот такая метаморфизованная вода, растворяя галит, и может дать раствор, аналогичный рассолу Красного моря.

Но не генезис рассолов сам по себе вызвал такой исключительный интерес у исследователей, а повышенная металлоносность рассолов. Они содержат в тысячи раз больше железа, марганца, цветных металлов, чем морская вода. С нашей точки зрения, нет оснований приписывать этим компонентам магматогенный генезис. Обогащение металлами рассолов, так же как и хлоридами натрия, обязано процессам выщелачивания, но не соленосных пород, а рудных тел.

Разломы и сбросы, к числу которых относится и сама рифтовая зона Красного моря, явились очагами проявления третичного вулканизма. Как известно, с разломами связаны многочисленные гидротермальные месторождения марганца, железа, свинца, цинка, меди, т. е. того же комплекса металлов, который характерен для рассолов Красного моря. Поток морских вод, движущийся как раз в этой самой зоне разломов, вполне естественно, мог пересечь на своем пути гидротермальное месторождение. Это событие могло произойти до или после преобразования морских вод в рассолы. Кислые хлоридные растворы, будучи весьма агрессивными, интенсивно выщелачивают элементы из рудных тел, и в конечном счете формируются металлоносные рассолы.

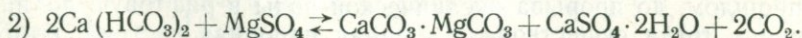
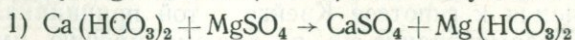
Накопление металлоносных осадков на дне впадин, вероятно, происходило в зоне изменения обстановки из восстановительной в окислительную. При этом слабокислые металлоносные рассолы с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала становились слабощелочными и кислородосодержащими, что сопровождалось выпадением из них ряда металлов.

Итак, при трактовке генезиса металлоносных рассолов мы присоединяемся к гипотезе Крейга с той принципиальной разницей, что формирование их, по нашему мнению, имело место в прошлом, до прорыва океанической воды в рифтовую долину. Именно тогда существовала мощная напорная система, благоприятствовавшая просачиванию океанских вод по тектоническим трещинам на большую глубину. После заполнения водой долины

и образования Красного моря гидрогеологические условия в районе рифта коренным образом изменились. Напорные градиенты настолько снизились, что возникает сомнение в заметной разгрузке в настоящее время подземных термальных рассолов в дно Красного моря, поскольку образовавшийся столб воды высотой до 2 км создает огромное противодавление.

На вопрос о том, идет ли сейчас накопление рассолов в Красном море или, наоборот, они из него постепенно вымываются, может дать ответ изучение водно-солевого баланса этого оригинального бассейна. На примере трех рассмотренных своеобразных морей Каспийского, Черного и Красного мы убедились в существовании значительных различий в минерализации и составе изолированных и полуизолированных от океана морей. Подобные же различия в солевой массе имели место и в древних внутриконтинентальных морях. Каждая галогенная формация, хотя и произошла в результате концентрирования морской воды, однако характеризуется своими индивидуальными особенностями. Наблюдаются существенные различия в соотношениях горизонтов доломита, гипса, галита и других солей. По Страхову, причина указанного различия лежит в характере положительного солевого баланса солеродного водоема. Будучи положительным, он все же сильно варьировал, т. е. баланс мог быть с сильным избытком или со слабым избытком поступавших в водоем морских солей, что, конечно, отражалось на ходе процессов седиментации. С нашей точки зрения, большое влияние на формирование соляной массы изолированных морей имели речные, подземные воды и гидротермы. Воздействие этих факторов сказывалось на петрографическом составе горизонтов, особенно на составе маточной рапы.

Одной из возможных причин, определяющих индивидуальные особенности соляного месторождения, может быть, по мнению некоторых исследователей, метаморфизация рапы в солеродном водоеме. Так, А. Е. Рыковсков [199] бессульфатность соликамских месторождений калийных солей объяснял процессами метаморфизации рапы солеродного водоема вносимыми в него поверхностными водами глинистыми материалом и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Позднее М. Г. Валяшко экспериментально доказал возможность метаморфизации рассолов сульфатного типа путем приливания к ним раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Согласно Валяшко, на высоких стадиях концентрирования, когда в озере идет садка солей, главными метаморфизирующими реакциями являются реакции взаимодействия между MgSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ по следующим схемам:



По мнению Страхова, из этих двух реакций главное развитие имеет первая, тогда как вторая едва намечается. Поэтому

продукты взаимодействия представлены практически лишь гипсом и основными солями магния.

Остановим внимание на первой реакции. По нашему глубокому убеждению, этой реакцией невозможно объяснить причину бессульфатности соляных озер, а тем более ископаемых соляных месторождений. Первый критический обзор теории метаморфизации был дан в статье автора [179]. В дальнейшем во всех наших монографических работах на конкретных примерах показаны противоречия, возникающие при интерпретации генезиса химических типов вод с позиции теории метаморфизации.

Если в лабораторных условиях можно в любом количестве подливать в сульфатный рассол чистый гидрокарбонатный кальциевый раствор, пока рассол не обессульфатится, то в природной обстановке полная реализация такого процесса исключается. Дело в том, что соляные озера образуются в засушливой зоне, где поверхностные (за исключением речных) и грунтовые воды, питающие озера, обладают повышенной минерализацией. По преобладающим ионам они преимущественно хлоридно-сульфатные (реже сульфатно-хлоридные), содержащие то или иное количество гидрокарбонатов, которое не способно вынести из раствора даже сульфаты, вносимые в озеро вместе с гидрокарбонатами. Правда, в самом озере в результате биогенной десульфатизации сульфатные ионы разрушаются, но их убыль восполняется, так как наряду с десульфатизацией идет противоположный процесс — сульфофикация [160]. При речном же питании озер формируются типичные сульфатные озера с мирабилитовой садкой. То же самое происходит в современных морях, утративших связь с океаном. Под влиянием речного стока в них идет накопление сульфатов (Каспийское море). Трудно себе представить, чтобы в прошлые геологические периоды в морские бассейны поступали в значительных количествах гидрокарбонатные кальциевые бессульфатные воды.

Взаимосвязь океана с внутриконтинентальными морями носит сложный и непостоянный характер. Последние могут не только опреснять, но и временами засоляют океан, т. е. сбрасывают в него свои рассолы. Для примера возьмем Красное и Азовское моря. Как мы писали, через пролив, соединяющий Красное море с океаном, совершается послонное течение морских и океанических вод в двух противоположных направлениях. Нижние слои потока более минерализованных тяжелых морских вод скатываются из Красного моря в океан. Следовательно, в данном случае море опресняется, а океан засоляется.

Совсем другая картина наблюдается в проливе, соединяющем Азовское море с Черным. В связи с резким уменьшением речного стока в Азовское море в этом проливе также сформировалось послонное течение. Нижние слои более минерализованных вод Черного моря направлены в Азовское море, а верхние слои менее минерализованных вод текут из Азовского в Черное

море. В результате этого Азовское море постепенно засоляется и выполняет функцию опреснителя по отношению к Черному морю, а стало быть, и к океану.

Выводы

1. Современную океаническую воду можно назвать хлоридной натриевой типа IIIa (хлор-магниевого). Согласно такому представлению, главными солевыми компонентами ее являются хлориды натрия и магния.

2. Характерная особенность океана заключается в том, что независимо от минерализации его вод количественные соотношения между концентрациями главных ионов всегда одинаковы.

3. Химический состав Мирового океана не мог быть сформирован материковым стоком ввиду резких различий между составом океанических и континентальных вод.

4. По мнению большинства исследователей, происхождение солевой массы океана сложное. Главные его анионы имеют эндогенный генезис, являясь продуктами дегазации магмы. Они, так же как и сама вода (H_2O), были вынесены из недр Земли. Источниками же катионного состава послужили разрушающиеся твердые горные породы.

5. Аналогичным путем сформировалась газовая оболочка Земли — атмосфера. Первичная атмосфера была заполнена парами воды, в ней присутствовали газы CO_2 , CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2S и др. Газы атмосферы находятся в равновесии с газами, растворенными в океанической воде.

6. Анионный состав первобытного океана был, по-видимому, представлен в основном ионами хлора. При восстановительных условиях атмосферы исключалась возможность появления в воде кислородсодержащих анионов.

7. Катионный состав океанических вод отражал петрохимию основных и ультраосновных пород, слагавших в то время поверхность Земли. При выветривании их освобождались и попадали в воду преимущественно катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и в меньшей степени Na^+ .

8. В качественном отношении солевой состав древнего океана коренным образом отличался от современного. Хотя он, как и современный океан, был существенно хлоридным, но в нем практически отсутствовали сульфаты и соотношения между главными катионами были иные.

9. Полное отчленение морского бассейна от океана влечет за собой изменение состава морских вод, направление которого определяется типом будущего соленакопления. Если главная роль будет принадлежать речным водам, то тип IIIa, свойственный океанической воде, метаморфизуется в тип II. В случае доминирующей роли в солевом балансе глубинных хлоридных кальциево-натриевых рассолов (тип IIIб) возможна трансформация типа IIIa в тип IIIб (хлор-кальциевый).

ХЛОРИДЫ В ИЛОВЫХ ВОДАХ

Некоторые исследователи полагают, что ключ к раскрытию тайны зарождения хлоридных натриево-кальциевых вод лежит в механизме формирования иловых вод океанов и морей. На научном семинаре о происхождении Cl—Ca вод большинство докладчиков объясняло оригинальный состав этих вод процессами диагенеза, совершающимися в иловых отложениях или в глубинных условиях земной коры.

В докладе Л. С. Балашова, И. К. Зайцева, А. М. Овчинникова [11] приведен состав иловых вод Черного моря

$$M_{14.6} \frac{\text{Cl}96}{(\text{Na} + \text{K}) 71\text{Ca}18\text{Mg}9\text{NH}_4^2}, \quad \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} = 0,72, \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Br}} = 226.$$

Как пишут эти авторы «лучшего доказательства справедливости седиментационной гипотезы придумать трудно» [11, с. 40].

Действительно, приведенный состав относится к слабовыраженному хлор-кальциевому типу (IIIб). Однако сходство такой воды с типичными хлоридными кальциево-натриевыми растворами чисто формальное. Подобного состава воды иногда формируются при соответствующих условиях в грунтовом водоносном горизонте.

При диагенетических превращениях минералов в восстановительной обстановке отложений дна морей иловая вода подвергается существенной метаморфизации. В илах одновременно протекают процессы десульфатизации, катионного обмена, растворения минералов осадка. Интенсивность и характер метаморфизации донной иловой воды стоят в прямой связи как с количеством захороненной в осадке органической массы, так и с составом этой массы. Метаморфизация зависит также от гранулометрического и минералогического состава осадков. В песчаных кварцевых отложениях, не содержащих органического вещества, метаморфизация грунтового раствора может и не происходить.

На основании данных О. В. Шишкиной, изучавшей иловые воды некоторых морей, Н. М. Страхов [216] выделяет две наиболее характерные химические разновидности иловых морских вод.

Первая разновидность, представленная хлоридными водами гидрокарбонатно-натриевого типа (тип I), развита в осадках Охотского моря. Метаморфизация морской воды в этом случае состоит в уменьшении (до полного исчезновения) содержания SO_4^{2-} и увеличения HCO_3^- , что сопряжено с десульфатизацией.

В катионном составе отмечается падение концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} и некоторое повышение N^+ и K^+ против исходной их концентрации в наддонной воде. Страхов объясняет это образованием диагенетического кальцита и процессами бейделитизации гидрослюд. Кроме того, в иловой воде накапливаются ионы аммония за счет разложения органических веществ.

Вторая разновидность, представленная водами хлор-кальциевого типа (тип IIIб), развита в осадках Черного моря. В данном случае убыль сульфатных ионов не сопровождается ростом щелочного резерва ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), хотя редукция сульфатов идет, вода не обогащается карбонатами вследствие их садки. Количество ионов натрия, калия и магния по сравнению с морской водой уменьшается. С глубиной концентрация кальция и аммония сильно возрастает. Убыль магния из иловой воды, по Страхову, вызывается участием этого элемента в формировании аутигенных железо-магнезиальных карбонатов. И наконец, уменьшение ионов натрия в более глубоких горизонтах осадков почти точно компенсируется приростом ионов кальция, что согласуется с общеизвестной схемой катионного обмена.

Поскольку огромные количества морской воды, насыщающей осадки на 25—60% их объема, в значительной части захороняются вместе с осадками, некоторые исследователи пытаются объяснить происхождение широко распространенных подземных рассолов хлор-кальциевого типа процессами диагенеза. Однако при диагенезе донных осадков, заключенная в них морская вода нормальной солености сохраняет примерно ту же минерализацию, хотя в ионном ее составе могут произойти существенные изменения. Стало быть, происхождение подземных рассолов правильнее связывать с захоронением уже сформировавшихся на поверхности рассолов в ходе лагунного (солеродного) осадконакопления.

Какие же преобразования могут происходить в иловых растворах засоляющихся бассейнов? Судить о характере их по аналогии с процессами в иловых водах морских бассейнов нормальной солености мы не можем. Как известно, увеличение минерализации воды угнетающе действует на деятельность бактерий, что приводит к прекращению сульфатредукции.

Динамика десульфатизационного процесса экспериментально изучалась А. Д. Пельшем [160] на одном из заливов Кара-Богаз-Гола. Он пришел к заключению, что процесс биохимической десульфатизации на исследованном им объекте практически замер вследствие высокой концентрации илового раствора. Этот процесс, вероятно, проявлялся на первой стадии жизни Кара-Богаз-Гола, когда соленость этого водоема была значительно ниже.

При исследовании соляных озер Казахстана автор изучал химический состав донных иловых отложений с бальнеологической целью — как лечебных грязей [172]. Изучался состав и

жидкой фазы илов (грязевой раствор). Все исследованные илы содержали то или иное количество сероводорода. И тем не менее в химическом составе грязевых растворов и рассолов исследованных озер не было обнаружено существенных расхождений. Их химические типы были идентичны, т. е. иловые растворы, так же как и рассолы озер, относились к типу II (сульфатно-натриевому) или к IIIa (хлор-магниевому). Необходимо отметить, что пробы илов отбирались преимущественно из верхних горизонтов.

Подробное описание процессов формирования иловых вод хлор-кальциевого типа изложено в недавно опубликованной оригинальной монографии О. В. Шишкиной [254]. Остановимся на взглядах и выводах этого автора, так как они имеют прямое отношение к трактуемой проблеме. В результате многолетних исследований Шишкиной и других было установлено, что в осадках морских и океанических водоемов содержатся иловые воды трех типов. По принятой в этой книге терминологии это будут типы IIIa, I и IIIб.

В пелагических осадках, различающихся химическим и минералогическим составом, но имеющих одну общую черту — бедность органическим веществом, распространены иловые воды, которые можно назвать водами морского типа (тип IIIa). Их основной ионный состав в глинистых, известковистых и кремнистых осадках имеет по горизонтали в поверхностном слое и по вертикали небольшие различия, существенно не изменяющие тип на протяжении сотен тысяч лет.

Ссылаясь на выводы ученых США, основанных на материалах глубокого бурения дна океана, Шишкина утверждает, что иловые воды осадков океана в вертикальном разрезе до горизонтов, соответствующих сеноману, имеют ту же минерализацию и состав, что и современная океаническая вода. В этих водах наблюдаются лишь небольшие изменения концентрации сульфатов и щелочного резерва, связанные со слабо развитым в осадках процессом редукции. Таким образом, пишет она, теперь уже доказано, что минерализация и состав океанической воды практически не изменилась в течение последних 70—80 миллионов лет.

С нашей точки зрения, пока нет повода для подобного категорического утверждения. В зависимости от степени изолированности вскрываемые скважинами поровые воды древних морских осадков могут отражать или не отражать гидрохимию океана той геологической эпохи, в которой эти осадки отлагались. Как показывает изучение гидрогеологических разрезов мощные толщи водоупорных глин в достаточной степени надежно изолируют погребенные морские воды от влияния современных как морских, так и континентальных вод. Если же надежная изоляция отсутствует, то поровые воды, залегающие на той или иной глубине под дном современного океана, вслед-

ствие явления диффузии и осмоса в течение геологического времени будут непрерывно менять свой состав в соответствии с изменением гидрохимии самого океана без заметного отставания.

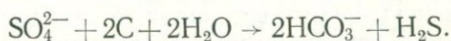
Ранее существовал метод прямого суждения о минерализации вод древних бассейнов по величине солёности (или хлорности) иловых растворов. В последней монографии [254] Шишкина отказалась от этого метода, так как процесс диффузии искажает первоначальную солёность иловых вод, но в океанах и открытых морях, где градиенты концентрации солей и ионов хлора малы, диффузия будет менее эффективно выравнивать первоначальное его распределение. Тем не менее срок в 70—80 миллионов лет следует считать вполне достаточным, чтобы путем диффузионного перемещения даже при ничтожных градиентах концентрации распределение ионов по всей толще донных морских осадков стало более или менее однообразным. Следовательно, сходство поровых вод, залегающих в сеноманских отложениях, с современными океаническими водами, нельзя рассматривать как неопровержимое доказательство постоянства химического состава и минерализации вод океана за указанный период времени.

С другой стороны, более детальное знакомство с материалами глубокого бурения в различных частях океана, преимущественно в абиссальной зоне, произведенное американскими исследователями за последние годы, наглядно показывает широкое разнообразие гидрохимических разрезов в толщах пород, слагающих дно океана на глубине 500—600 м. В одних разрезах минерализация действительно по глубине практически остается неизменной, в других она довольно быстро нарастает, достигая стадии рассолов, а в третьих даже заметно уменьшается. Интерпретация двух последних типов гидрохимической зональности в породах, залегающих под дном океана, представит одну из сложных проблем генетической гидрохимии.

Основным источником химической энергии, преобразующей ионный состав иловых вод, Шишкина считает органическое вещество, содержание которого в донных отложениях увеличивается при переходе из открытого океана к окраинным морям и далее к берегам. Иловые воды изменяются под влиянием развивающегося процесса редукции сульфатов. В прибрежных осадках морей и океанов, на шельфе, иловые воды в вертикальном разрезе интенсивно метаморфизуются и на глубине нескольких метров от поверхности дна полностью преобразуются в «хлоридно-щелочные» (по нашей терминологии хлоридные натриевые первого типа). Эти воды с минерализацией приблизительно 35 г/л почти бессульфатны, обладают высоким щелочным резервом, пониженной концентрацией щелочноземельных металлов, обогащены бромом, иодом, аммонием и другими элементами. Перестройка анионного состава иловых вод приводит к повышению рН и к осаждению CaCO_3 .

Решающая роль в указанной перестройке принадлежит редукции сульфатов, в результате которой в эквивалентном количестве повышается щелочной резерв. Под последним принято понимать избыток суммы катионов сильных оснований (Na, K, Ca, Mg) над суммой анионов сильных кислот (Cl, SO₄, Br). Этот избыток оснований, уравниваемый анионами слабых кислот (угольной, борной, фосфорной, креновой, органической) и гидроксильными ионами, создает в природной воде щелочную реакцию. В морской воде величина щелочного резерва почти исключительно обуславливается процессами выпадения и растворения карбонатов кальция.

Согласно Шишкиной, в иловых водах в ходе сульфатредукции щелочной резерв повышается в 10—20 раз и более, однако содержание ионов кальция не увеличивается, а понижается. Процесс восстановления сульфатов идет по реакции



Концентрация образующихся при этом гидрокарбонатных ионов в 2 раза выше молярной концентрации сероводорода и в силу идущего гидролиза рН среды сдвигается в щелочную сторону. При определенной величине рН в воде появляются ионы CO₃²⁻, которые и переводят ионы кальция из водной фазы в твердую (CaCO₃). Поэтому в иловой воде увеличение щелочного резерва в большинстве случаев меньше понижения сульфатов на величину, соответствующую убыли кальция (и магния), выпавших в осадок в виде карбонатов. Шишкина предполагает, что убыль магния в иловых водах связана с участием его в образовании глинистых минералов и осаждения в виде MgCO₃ совместно с CaCO₃.

Понижение концентрации ионов щелочноземельных металлов вызывает некоторый сдвиг адсорбционного равновесия. В результате распада алюмосиликатов воды обогащаются ионами натрия и калия. Концентрация этих катионов в иловой воде становится выше, чем в исходной морской воде.

Идет также накопление в иловой воде аммония (до 52 мг/л) за счет разложения органического вещества. В тонкодисперсных богатых органическим веществом осадках морская вода метаморфизуется в наибольшей степени, в результате формируется новый тип воды, имеющий, по словам Шишкиной, сходство с одним из типов нефтяных вод, названным гидрокарбонатно-натриевым типом. Следует, однако, подчеркнуть существенное различие между характеризуемым типом иловых вод и упомянутым типом вод нефтяных месторождений. Помимо несравненно большей обогащенности нефтяных вод микрокомпонентами (бром, иод, бор, нафтеновые кислоты и пр.), имеется очень существенная разница в содержании гидрокарбонатных ионов. В иловых водах концентрация этого ингредиента не достигает даже 1% экв (в анионной части), тогда как в нефтя-

ных водах на долю его приходится, как правило, более 10% экв и нередко гидрокарбонатные ионы наряду с хлоридными занимают доминирующее положение (HCO_3^- более 25% экв). Поэтому такого типа воды принято называть гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми (соляно-щелочными). Максимальное же повышение концентрации натрия в иловых водах сдвигает отношение Na^+/Cl^- (в мг/экв·л) максимум на 5% по сравнению с нормальной морской водой, т. е. этот тип иловых вод является по преобладающим ионам хлоридным натриевым.

Шишкиной удалось вскрыть механизм образования щелочных вод в иловых отложениях. Ее выводы проливают свет и на генезис вод щелочного (содового) типа, но отнюдь не решают сложной проблемы образования нефтяных вод. Процессы формирования последних характеризуются своими качественными и количественными особенностями, связанными с влиянием на состав вод нефтяных залежей. Надо отметить, что воды содового типа встречаются в совершенно различных природных условиях, поэтому к ним не применима единая генетическая схема [186].

И последний тип иловых вод назван Шишкиной хлоридно-натрий-кальциевым (хлоридные натриевые, тип IIIб). Этот тип вод впервые вскрыт в четвертичных осадках Черного моря. Воды рассматриваемого типа имеют минерализацию приблизительно 15 г/л, содержание ионов кальция приблизительно 1 г/л, пониженное отношение Na^+/Cl^- в некоторых случаях даже до 0,44 против 0,56 в морской воде нормальной солености; они обогащены аммонием, иодом, бромом и другими элементами. Формирование иловых вод этого типа рисуется Шишкиной так.

Более низкая минерализация иловых вод по сравнению с морской является указанием на опреснение вод Черного моря в новейшую эпоху. Вследствие разности концентрации солей верхних и нижних слоев иловых отложений здесь особую роль в формировании химического состава вод приобретает диффузия. Как и в предыдущем случае, процесс восстановления сульфатов влечет за собой замену в иловой воде сульфатных ионов гидрокарбонатными и карбонатными ионами и повышение рН. По мере накопления этих ионов и сдвига диссоциации в сторону образования карбонатных ионов из иловой воды осаждается CaCO_3 , что приводит на этом этапе, приуроченном к верхней двух- трехметровой толще осадков, к понижению концентрации ионов Ca^{2+} .

Диффузия ионов, в том числе Na^+ и Mg^{+2} , из иловых вод верхних слоев осадка, где их концентрация выше, в нижние слои приводит к вытеснению Ca^{2+} из поглощенного комплекса в иловую воду, где он и накапливается. Это обстоятельство вызывает понижение растворимости CaCO_3 (действие одноименного иона), что вызывает дальнейшее осаждение CaCO_3 и понижение щелочного резерва. В результате в иловой воде сохра-

няется единственный анион Cl^- являющийся противоионом Ca^{2+} , а иловые воды превращаются в воды типа $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$.

Первая стадия преобразования морских вод в «хлоридно-щелочные» наиболее четко выражена в отложениях Черного моря до глубины приблизительно 3 м. Ниже начинается понижение щелочного резерва, повышение концентрации кальция, понижение содержания натрия и калия и метаморфизация вод в «хлоридно-натриево-кальциевый» тип. Наряду с этим зафиксированы случаи, когда формирование «хлоридно-натриево-кальциевых» вод начинается с самых верхних горизонтов.

Итак, характерной особенностью иловых вод глубинных горизонтов осадков Черного моря является накопление в них кальция, приводящее к образованию «хлоридно-натрий кальциевых вод». Формированию ионного состава этих вод, связанному многим факторам, предшествует редукция сульфатов и осаждение CaCO_3 . В результате возникает иловая вода, анионный состав которой практически представлен одним хлором. Это преобразование совершается чаще всего на глубине приблизительно 2—3 м от поверхности дна. Далее, в более глубоких слоях осадков, развиваются обменные процессы, вызванные диффузионным поступлением ионов сверху, от более высоких концентраций, вниз. В ходе этих процессов нарушаются адсорбционные равновесия и изменяется весь катионный состав иловой воды.

Так как случаи нахождения на поверхности Земли морских бассейнов с хлор-кальциевыми водами в четвертичное и даже третичное время в литературе неизвестны, Шишкина исключает предположение о том, что воды новоевксинского бассейна, в которых отложились осадки, содержащие растворы $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$ типа, принадлежали к этому же типу. По ее мнению, остается только одно возможное объяснение накопления кальция в иловых водах — это поступление его из поглощающего комплекса осадков в обмен на другие катионы иловой воды. Полученный же фактический материал показывает, что изменение катионного состава иловых вод в новоевксинских осадках происходит в результате вытеснения кальция из поглощенного комплекса главным образом натрием иловой воды.

Источниками пополнения запасов обменного натрия является диффузионное перемещение его из иловых вод верхних слоев, содержащих его в больших концентрациях, вниз в иловые воды новоевксинских слоев. С целью изучения влияния диффузии на явление обменной адсорбции Шишкиной сделана попытка воспроизвести диффузию в лабораторных условиях. Проведенные опыты показали одну и ту же картину обмена, вызванного диффузионным перемещением Na^+ (вместе с другими ионами) от больших концентраций к меньшим, т. е. в иловые воды взятого для эксперимента черноморского образца, где он вытеснял Ca^{2+} из поглощенного комплекса в иловую воду.

Далее для полного обоснования предлагаемой интерпретации по данным других авторов приводится состав поглощенного комплекса осадков Черного моря. Шишкина пишет: «результаты исследования показали, что в поглощающем комплексе верхних слоев осадка преобладающим катионом является натрий. Остальные катионы располагаются в ряд, соответствующий по закону действующих масс, ряду катионов в равновесных иловых водах: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. По вертикали, в соответствии с метаморфизацией иловой воды, происходит изменение состава поглощающего комплекса. В нем возрастает доля кальция и уменьшается содержание натрия. Наконец, в новейших осадках в поглощающем комплексе преобладает кальций, и элементы образуют ряд $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ » [254, с. 166].

Поскольку наше главное внимание должно быть уделено не изложению фактических данных, а обсуждению спорных вопросов, связанных с их интерпретацией, укажем на некоторые серьезные противоречия в трактовке генезиса иловых вод хлор-кальциевого типа. В самом деле, Шишкина говорит о диффузионном перемещении ионов Na^+ сверху вниз вследствие уменьшения их концентрации в этом направлении, но полностью игнорирует диффузию ионов Ca^{2+} , которая должна идти под влиянием той же причины, но только снизу вверх.

Как известно, скорость диффузии ионов пропорциональна их коэффициентам диффузии и градиентам концентрации. Согласно данным Дуурсмана (цитирую по Шишкиной [254], коэффициент диффузии в тонкодисперсных песках ионов Na^+ равен $5,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с, ионов Ca^{2+} — $3,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Представление же о градиентах концентрации указанных ионов в иловых отложениях можно получить из книги Шишкиной ([254, табл. 26]). В пределах одного и того же интервала вертикального разреза иловых осадков (порядка 70—90 см) содержание Na^+ в водах уменьшается сверху вниз, а Ca^{2+} увеличивается снизу вверх следующим образом: станция 8— Na^+ в 2,0 раза, Ca^{2+} — в 2,2 раза; станция 10— Na^+ в 1,6, Ca^{2+} — в 3,2 раза; станция 11— Na^+ в 1,5, Ca^{2+} в 2,6 раза; станция 12 — Na^+ в 2,3 раза, Ca^{2+} — в 4,0 раза и т. п. Из приведенного явствует, что градиент концентрации ионов Ca^{2+} , обуславливающий диффузию ионов, даже выше, чем натрия. И если бы диффузия имела место в тонкодисперсных песках, то, несмотря на большее значение коэффициента диффузии Na^+ , чем Ca^{2+} , противоположно направленные диффузионные потоки этих ионов были бы примерно одинаковыми, а значит, не происходило бы накопления ионов Ca^{2+} в нижнем слое осадков.

В такой активной среде, как иловые отложения, диффузионное перемещение ионов, за исключением Cl^- , не может протекать беспрепятственно. Поступающие в новейшие отложения ионы Na^+ вытесняют из их поглощенного комплекса Ca^{2+} , ста-

новьясь на его место. Накопление в иловых водах Ca^{2+} будет лимитировано скоростью диффузионного перемещения Na^+ из верхних слоев. С другой стороны, увеличение концентрации ионов Ca^{2+} в иловых водах сразу же вызовет диффузию их в верхние слои осадков. И поскольку химический тип поглощенного комплекса илов, прикрывающих новоевксинские отложения, является, как сказано выше, натриевым ($\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$), то ионы Ca^{2+} по пути следования, обладая высокой адсорбционной способностью, будут целиком уходить в поглощенный комплекс илов, вытесняя оттуда Na^+ .

В результате обрисованного процесса будет идти постепенный процесс преобразования поглощенного комплекса новоевксинских отложений из кальциевого в натриевый, а поглощенный комплекс иловых отложений современных черноморских осадков — из натриевого в кальциевый. По-видимому, это явление в настоящее время имеет место.

Объяснить происхождение вод хлор-кальциевого типа в новоевксинских осадках, пожалуй, можно и без привлечения диффузии. В самом деле, эти осадки пропитывают морские хлоридные натриевые воды, а поглощенный комплекс самих осадков кальциевого типа. Неизбежно будет протекать реакция катионного обмена по схеме:



которая далеко вправо не пойдет, но тем не менее какое-то количество CaCl_2 появится в растворе. Неодинаковая подвижность катионов в процессе диффузии может увеличить или уменьшить концентрацию CaCl_2 в растворе. Никаких расчетов по этому поводу в цитируемой монографии не приводится. Но здесь встает перед нами новая проблема (выпавшая из поля зрения Шишкиной) — объяснение генезиса химического состава поглощенного комплекса новоевксинских осадков. Эти осадки морские, а поглощенный их комплекс совсем не морской ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$). Ведь в недалеком прошлом эти осадки находились в равновесии с водами новоевксинского моря и по закону действующих масс должны были бы иметь нормальный морской поглощенный комплекс ($\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$). В этой связи мы не можем признать изложенную трактовку генезиса иловых вод хлор-кальциевого типа убедительной.

Если иловые воды хлор-кальциевого типа были обнаружены не на далеком расстоянии от береговой линии, то «кальциевый» поглощенный комплекс донных осадков мог быть сформирован континентальными наносами, приносимыми с берега или же он, будучи первоначально «натриевым» морским, был преобразован поступающими с континента кальциевыми подземными водами.

Однако Шишкина своей аргументации придает особое значение и делает далеко идущие выводы. «Установленный нами факт — пишет она, — преобразования морских вод в хлоридно-

натрий-кальциевые в осадках самого водоема заставляет по новому представить формирование пластовых вод этого типа» [254, с. 208]. Она также считает, что исходя из ее позиции, используя предложенную схему метаморфизации, можно объяснить возникновение вертикальной гидрохимической зональности.

Заслуживают внимания ценные выводы Шишкиной о влиянии качества органического вещества на интенсивность редукции сульфатов. Если в Охотском море между количеством органического вещества и интенсивностью восстановления сульфатов в общих чертах наблюдается прямая зависимость, то в Черном море ее нет. Здесь сульфаты в большей степени восстанавливаются в прибрежных районах, несмотря на меньшее количество органического вещества, что объясняется наличием в осадках более свежего, легкоусвояемого органического вещества. Влияние качества органического вещества проявлялось в других водоемах (Аравийское море).

Для полного восстановления сульфатов иловой воды, считая содержание их равным 2,7 г/кг (при влажности осадка приблизительно 70%), расходуется примерно 0,16% углерода органического вещества на абсолютно сухую навеску ила. Часто морские осадки содержат значительно больше 0,16%, а сульфаты в них не исчерпаны, и восстановленные соединения серы не накапливаются. Это указывает на то, что только часть органического вещества участвует в восстановлении сульфатов [254, с. 128].

Выводы

1. В современных морских и океанических иловых отложениях образуются хлоридные воды трех типов: I, IIIa и IIIб.
2. Главным метаморфизирующим фактором в морских донных осадках является органическое вещество, содержание которого увеличивается при переходе из открытого океана к окраинным морям и далее к берегам.
3. Наименьшую трансформацию морские воды претерпевают в пелагических осадках, характеризующихся бедностью органического вещества. Первоначальный химический тип морской воды (IIIa) в таких условиях сохраняется почти неизменным.
4. В тонкодисперсных богатых органическим веществом осадках морская вода метаморфизуется в наибольшей степени. Ведущая роль в перестройке ее ионного состава принадлежит редукции сульфатов, в результате которой повышается щелочной резерв, создается щелочная среда, возникают ионы CO_3^{2-} уводящие из раствора в твердую фазу ионы Ca^{2+} (CaCO_3). В морской воде появляется NaHCO_3 и формируется слабовыраженный первый химический тип (гидрокарбонатно-натриевый).
5. Тип иловых вод IIIб вскрыт в осадках Черного моря. Характерной чертой его формирования является накопление в ило-

вой воде ионов Ca^{2+} , поступающих из поглощенного комплекса донных осадков в обмен на Na^+ морской воды. Такой катионный обмен возможен только при условии обилия кальция в поглощенном комплексе осадков. Однако «кальциевый» поглощенный комплекс не свойствен современным морским илам, и, поскольку причина его образования не установлена, вопрос о генезисе иловых вод типа IIIб нельзя считать окончательно решенным.

6. Охарактеризованные иловые воды гидрокарбонатно-натриевого (первого) типа по своему химическому облику, минерализации и генезису нельзя считать аналогами нефтяных гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод. Точно также иловые воды хлор-кальциевого (IIIб) типа не имеют ничего общего с подземными глубинными рассолами хлоридного кальциево-натриевого или натриево-кальциевого состава.

ХЛОРИДЫ В ГРУНТОВОМ И ДРУГИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ ЗОНЫ СВОБОДНОГО ВОДООБМЕНА

Главными факторами формирования химического состава подземных вод рассматриваемой зоны являются их динамика, петрохимические особенности водоносных горизонтов и испарительное концентрирование. О процессах формирования вод зоны свободного водообмена неоднократно говорилось в наших предыдущих монографических работах [185—188]. Во избежание повторения мы здесь займемся обсуждением поведения хлоридов в зоне свободного водообмена, в которой развиты преимущественно слабо- и умеренно минерализованные воды. Как и в поверхностных пресных водах, в их анионном составе ионы хлора чаще всего занимают третье место.

При выяснении причин появления ненормально высоких концентраций хлоридов в грунтовых водах необходимо различать гумидные и аридные климатические условия. В гумидном климате влиянием испарения можно пренебречь, поэтому причину наблюдаемого местами обилия хлоридов надо искать в особенностях минерального состава пород водоносного горизонта или же в примешивании минерализованных вод из нижележащих водоносных горизонтов. В пределах морских побережий хлориды в грунтовых водах могут иметь морское происхождение. Периодически они могут вноситься атмосферными хлоридными осадками, формирующимися над морем.

В аридном климате, кроме указанных для гумидных условий причин, особенное значение приобретает испарительное концентрирование, в ходе которого содержание хлоридов растет пропорционально увеличению минерализации. На первых стадиях роста минерализации хлориды постепенно переходят с третьего на второе место среди анионов и вода приобретает хлоридно-сульфатный состав. В наиболее же поздней стадии общего роста минерализации, наступающей, согласно В. А. Ковде [105], при минерализации не менее 5—20 г/л, грунтовая вода становится сульфатно-хлоридной. В. А. Ковда указывает, что накопление хлоридов натрия в грунтовых водах под влиянием испарения подчиняется уравнению

$$Y = KX,$$

где Y — концентрация Cl^- в миллиэквивалентах; X — плотный остаток в граммах на 1 л; K — коэффициент, колеблющийся от 4 до 11.

Предложенное уравнение, очевидно, применимо к грунтовым водам определенного химического состава, в которых трансформация ионного состава вследствие накопления солей совершается именно по приведенной схеме.

Данная схема метаморфизации хорошо прослеживается у грунтовых вод подтипа IIб (гипсового), довольно широко распространенного в пустынных условиях. Концентрирование подобных вод сопровождается сначала выпадением кальцита, а затем гипса, вследствие чего накопление SO_4^{2-} отстает от Cl^- . Вода постепенно приобретает хлоридно-сульфатный, а в конечном итоге сульфатно-хлоридный состав. По другому идет метаморфизация вод подтипа IIа (магнезиального). В этом варианте стадия гипсовой седиментации обычно не наступает, ионы SO_4^{2-} беспрепятственно накапливаются в ходе концентрирования солей и сохраняют доминирующее положение на стадии рассолов. Отступление от этого правила может иметь место в анаэробных условиях (десульфатизация) или при наличии в водоносных породах кальциевого поглощенного комплекса, за счет которого вода снабжается Ca^{2+} , лимитирующим накопление SO_4^{2-} в грунтовой воде.

Если же исходная вода первоначально принадлежала к хорошо выраженному первому (содовому) типу (Кулундинская и Барабинская степи), то в процессе ее испарительного концентрирования сначала наступает стадия хлоридно-гидрокарбонатных натриевых (или хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатных натриевых) вод, которая может сохраниться вплоть до образования насыщенных растворов, в которых кристаллизуются сода, мирабилит, галит (самосадочные озера).

Совсем по-другому идет процесс засоления грунтовых вод, первоначально содержащих соли морского происхождения. Примером таких районов служит Прикаспийская низменность, которая неоднократно покрывалась морем; последняя трансгрессия имела место примерно 20 тысяч лет назад. Несмотря на такой период времени, соли в грунтовых водах Прикаспийской низменности имеют не континентальное, а морское происхождение [180, 200]. Обработка результатов анализа 1571 проб грунтовых вод северо-западной части Прикаспийской низменности показала, что 73% этих вод относится к хлоридному классу и группе натрия. И при увеличении минерализации название вод не меняется, однако тип II метаморфизуется в IIIа, а последний в IIIб. При рассолении этих вод, наблюдаемом по склонам понижений, минерализация становится меньше 3 г/л и в воде появляется сода, т. е. формируется первый тип.

Необходимо добавить, что в типе IIIб содержание хлоридов кальция не превышает 5—10% экв и только в единичных случаях достигает 40—50% экв. Образование вод с высокой концентрацией CaCl_2 мы не считаем возможным объяснить путем метаморфизации вод типа IIIа, т. е. катионным обменом. Вни-

мательный анализ гидрогеологической обстановки доказывает связь подобных вод с подтоком глубинных вод ярко выраженного типа IIIб.

Грунтовые воды хлоридного класса при соответствующих условиях формируются на массивах орошения. Приведем по этому поводу показательные сведения из монографии П. А. Летунова [130] о грунтовых водах массивов орошения в низовьях р. Амударьи. Вблизи реки минерализация их мало отличается от речной, тогда как в удалении от нее в бессточных впадинах достигает 70—80 и 200 г/л. Процесс концентрирования амударьинской воды совершается в условиях постоянного взаимодействия с водовмещающими породами. По мере концентрирования под влиянием испарения (упаривания) породы обогащаются карбонатами кальция, магния и гипсом, а в связи с этим уменьшается содержание в воде ионов кальция, магния, гидрокарбонатного и сульфатного. Концентрация ионов хлора увеличивается пропорционально росту минерализации, чего нельзя сказать об ионах натрия, обнаруживающих более сложную зависимость от степени сгущения воды. Этим доказывается течение реакции катионного обмена.

При минерализации до 2—3 г/л грунтовая вода сохраняет химическое сходство с речной, оставаясь гидрокарбонатно-сульфатной магниево-натриево-кальциевой (по терминологии Летунова). В ходе дальнейшего упаривания грунтовые воды переходят в широкий интервал хлоридно-сульфатных вод с постоянным нарастанием относительной роли хлоридов. Меняется также катионный состав в сторону преобладания магния и особенно натрия над кальцием. Данная стадия сохраняется до минерализации около 26 г/л. Выше этого предела наступает сульфатно-хлоридная стадия, для которой присущ кальциево-магниевый состав.

При минерализации 28—30 г/л из состава грунтовых вод исчезает Na_2SO_4 , уменьшается содержание MgSO_4 и появляется MgCl_2 , т. е. подтип IIб, свойственный амударьинской воде, трансформируется в тип IIIа. Это обстоятельство связано с реакциями катионного обмена и осаждением из раствора гипса.

Просматривая помещенные в книге Летунова таблицы результатов анализа грунтовых вод, приобретших высокую минерализацию в результате испарения, мы не обнаруживаем среди них представителей типа IIIб. Стало быть, в этих условиях метаморфизация воды в процессе упаривания и взаимодействия с грунтами ограничивается переходом типа IIб в тип IIIа.

И. Я. Давыдовым [69] проанализировано 600 проб грунтовых вод, отобранных со значительной площади сухой дельты реки (название реки не указано). Графическая обработка полученных данных показала, что для гидрокарбонатных ионов предел прироста наступает при минерализации 0,9 г/л, для ионов кальция — при 4 г/л. Для сульфатных ионов предел пропорциональ-

ности нарушается при минерализации 8 г/л. Ионы натрия, магния и хлора сохраняли пропорциональность прироста до достижения минерализации 60 г/л, являющейся максимальной в исследованном районе.

Согласно Давыдову, при минерализации от 0,9 до 4 г/л происходила кальцитизация грунта при одновременном уменьшении содержания ионов кальция в поглощенном комплексе. В процессе роста минерализации от 4 до 8 г/л продолжается кальцитизация грунта, начинается выделение гипса и возможно частичное образование доломита. При минерализации свыше 8 г/л происходит выпадение ионов из раствора в виде углекислого кальция, сульфата кальция и частично доломита (?). В процессе преобразования грунтовая вода последовательно переходит из гидрокарбонатной натриево-кальциевой в сульфатную кальциево-натриевую и затем в сульфатно-хлоридную магниево-натриевую.

По данным И. Я. Давыдова [70], на территории Туркмении развиты грунтовые воды различного состава, но на большей части преобладают высокоминерализованные хлоридные натриевые воды. Прослеживая изменение соотношения SO_4^{2-} в ходе возрастания минерализации, можно заметить существование двух различных модификаций. В водах одной модификации при одинаковой минерализации сульфатов содержится в 2—3 раза больше, чем хлоридов. В водах же другой модификации, наоборот, содержание хлоридов в 2—3 раза больше содержания сульфатов при той же стадии минерализации. Причина этого явления не установлена.

В пределах Центрального Копет-Дага и прилегающей к нему равнины Давыдов выделяет следующие гидрохимические зоны грунтовых вод в направлении с севера на юг:

- 1) зона гидрокарбонатных магниево-кальциевых вод типа II;
- 2) зона гидрокарбонатно-сульфатных магниево-кальциевых вод типа II;
- 3) зона хлоридно-сульфатных натриевых вод типа II;
- 4) зона сульфатно-хлоридных натриевых вод типа II;
- 5) зона хлоридных натриевых вод типа IIIа.

Для иллюстрации приведем состав наиболее типичных вод из статьи Давыдова.

Первая зона

$$M_{0,29} \frac{HCO_3 66 (SO_4 22 Cl 12)}{Ca 51 Mg 29 (Na 20)}, \text{ подтип IIа;}$$

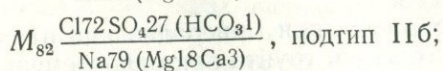
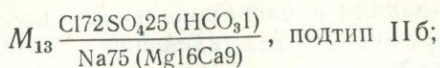
вторая зона

$$M_{0,8} \frac{SO_4 58 HCO_3 34 (Cl 8)}{Ca 38 Mg 38 (Na 24)}, \text{ подтип IIб;}$$

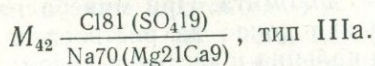
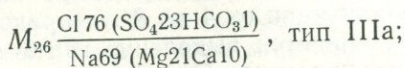
третья зона

$$M_{2,4} \frac{SO_4 58 Cl 30 (HCO_3 12)}{Na 72 (Mg 15 Ca 13)}, \text{ подтип IIб;}$$

четвертая зона



пятая зона



Содержание хлоридов с увеличением минерализации в общем растет и соотношение SO_4/Cl , как правило, меняется в пользу хлора, при этом тип II может сохраняться или перейти в тип IIIа. Представителей грунтовых вод типа IIIб Давыдовым не обнаружено.

В пятой гидрохимической зоне грунтовая вода уже при 26 г/л имеет хлоридный натриевый состав, а при 42 г/л она становится на 81% хлоридной. В четвертой же зоне, грунтовая вода, будучи даже рассолом (82 г/л), остается сульфатно-хлоридной натривой и, поскольку в грунтовых водах условия аэробные и к тому же мало Ca^{2+} , при дальнейшем концентрировании рассола в результате испарения соотношение SO_4/Cl вряд ли существенно изменится.

Специфической особенностью соленакопления в Голодной степи (Узбекистан) является сохранение преобладающей роли сульфатов на высоких стадиях засоления грунтовых вод. Стадия хлоридно-сульфатных вод прослеживается здесь при минерализации 20—30 г/л и даже 50 г/л [244]. Донные отложения оз. Тузкане, которое питается этими водами, представлены тенардитом и астраханитом.

Повышенной хлоридностью характеризуются грунтовые воды Центрального Казахстана. Аллювиальные воды рек Сарысу, Атасу, Талды, Чидерты, Нуры, Чурубай-Нуры и др., как и воды самих перечисленных рек, имеют смешанный ионный состав. Ионы Cl^- в них наряду с ионами SO_4^{2-} и HCO_3^- являются главными ($\geq 25\%$ экв). Однако уже при 2—3 г/л, а иногда и менее ионы Cl^- становятся на первое место, а при более высокой минерализации резко доминируют. Исключение представляют аллювиальные воды Северного (долина Токрау) и Северо-Восточного Прибалхашья, где обычно хлориды уступают первенство сульфатам. О причинах этого явления говорилось в третьей главе. Интересно также подчеркнуть, что химический тип аллювиальных вод II и в редких случаях IIIа.

Примерно ту же гидрохимическую картину мы наблюдаем в водах озерно-аллювиальных, озерных и соровых отложений Центрального Казахстана [175] с той незначительной разницей,

что здесь чаще можно встретить воды типа IIIa. Это объясняется более застойным режимом рассматриваемых грунтовых вод и более высокой их минерализацией.

В пустынях и полупустынях Казахстана огромные площади заняты золовыми песками. Крупные песчаные массивы золотого происхождения распространены в Приаралье и в Таласс-Чуйской впадине. Южное и Юго-Восточное Прибалхашье представляет собой равнину, усеянную песчаными буграми. Несмотря на засушливый климат пустынь с резким преобладанием испаряемости над атмосферными осадками, песчаные массивы почти всюду содержат грунтовые воды. Объясняется это, с одной стороны, выпадением осадков в Казахстанских пустынях преимущественно весной и осенью, когда они являются эффективными для накопления грунтовых вод, и с другой — высокими коллекторскими свойствами песков. Минерализация характеризуемых вод преимущественно повышенная, преобладают воды с минерализацией 2—3 г/л. По преобладающим ионам они являются хлоридно-сульфатными, а при минерализации выше 5 г/л становятся сульфатно-хлоридными. Исключение представляют воды золовых отложений Юго-Восточного Прибалхашья. Даже при минерализации 16 г/л в этих водах сульфатные ионы сохраняют доминирующее положение. Химический тип вод песчаных массивов первый, реже второй. О происхождении вод содового типа сказано в нашей книге [186].

По данным Н. М. Владимирова и Н. Ф. Федина [44], в Северном Прикаспии на участках развееваемых и слабозакрепленных песков формируются пресные и солоноватые грунтовые воды с «плотным остатком» по 3 г/л; на участках закрепленных бугристых песков — от 3 до 10 г/л; на песчаных равнинах — от 10 до 50 г/л.

Согласно упомянутым авторам, воды с минерализацией 0,7—1,1 г/л относятся к хлоридным натриевым первого типа. Более минерализованные воды сохраняют хлоридный натриевый состав, но принадлежат уже к типу II или IIIa. С глубиной минерализации увеличивается даже на участках развееваемых песков, причем изменяются и соотношения ионов.

Приведем состав грунтовых вод в бассейне р. Терсаккан (Центральный Казахстан), связанных с глинистой корой выветривания разнообразных палеозойских пород, залегающих в пониженных частях рельефа. Кора выветривания представлена глинами различной окраски: белой, розовой, лиловой, пестрой. Кора выветривания образовалась предположительно в мезозойское время в результате химического выветривания пород в условиях континентального режима и субтропического климата. Водоносными в них являются сильно песчанистые разности глин и гнезда кварцевого песка в глинах. Мощность коры выветривания от 5 до 50 м, мощность ее водоносной части от 1 до 20 м. Вода залегает на глубине 7—30 м. Производительность водо-

носного горизонта очень низкая. Судя по трем пробам, минерализация вод высокая: от 12 до 27 г/л. Состав вод своеобразен: здесь имеются хлоридные натриево-магниевые и магниевонатриевые воды типа IIIa и слабовыраженного IIIб. Отмеченные особенности состава свидетельствуют не только о засоленности глин, но и о протекающих в них реакциях катионного обмена.

Ниже дана формула Курлова этих вод [175], (лето 1956 г.): скважина 30, глубина 8 м

$$M_{12} \frac{Cl82(SO_4 14 HCO_3 4)}{Mg58Na33(Ca9)}, \text{ тип IIIa};$$

скважина 406, глубина 4 м

$$M_{28} \frac{Cl87(SO_4 13)}{Na55Mg27(Ca18)}, \text{ тип IIIб};$$

скважина 930, глубина 4 м

$$M_{18} \frac{Cl86(SO_4 13 HCO_3 1)}{Na55Mg26(Ca19)}, \text{ тип IIIб}.$$

С точки зрения автора, объяснить состав воды скважины 30 обычным катионным обменом невозможно. Причины здесь более сложные. Возможно, кора выветривания образована продуктами разрушения богатых магнием ультраосновных пород.

Однако и в этом случае, скорее всего, образуются гидрокарбонатные магниевые (углекислотное выветривание) или сульфатные магниевые воды (сернокислотное выветривание) воды.

Для сопоставления приведем состав грунтовых вод, формирующихся в глинистых образованиях коры выветривания гранитов (верхове р. Атасу).

Лето 1952 г.

$$M_{1.1} \frac{Cl80(HCO_3 12 SO_4 8)}{Na66(Ca22Mg12)}, \text{ тип IIIб};$$

$$M_{0.7} \frac{Cl49HCO_3 33(SO_4 18)}{Ca47Na31(Mg22)}, \text{ тип III};$$

$$M_{0.6} \frac{Cl58HCO_3 35(SO_4 7)}{Ca53Na38(Mg9)}, \text{ тип IIIб};$$

$$M_{1.3} \frac{Cl52SO_4 25(HCO_3 23)}{Na86(Ca11Mg3)}, \text{ тип I}.$$

В глинистых продуктах выветривания гранитов воды, естественно, должны быть более минерализованы, чем вытекающие непосредственно из гранитов. Вследствие замедленного движения эти воды в большей степени подвержены испарению и взаимодействию с горными породами. Параллельно с обогащением растворимыми солями здесь протекают реакции адсорбционного обмена и в конечном счете формируются воды настолько сложного состава, что установить прямую связь с материнскими

породами не представляется возможным. Тем не менее преобладание в катионном составе ионов кальция и натрия косвенно указывает на генетическую связь с кислыми изверженными породами. Мы видим, что в глинистых отложениях могут формироваться воды слабовыраженного типа IIIб.

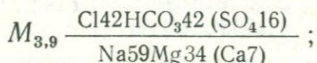
В предыдущих главах говорилось об относительно повышенной хлоридности атмосферных осадков и поверхностных вод Центральной Якутии. Та же самая особенность гидрохимии наблюдается у подземных льдов и подземных вод таликов названного района [8]. Минерализация трещинно-жильных льдов колеблется от 50 до 80 мг/л. Их химический состав гидрокарбонатный магниевый-кальциевый или кальциевый-магниевый, сульфаты практически отсутствуют, на долю хлоридов приходится от 6 до 17 мг/л.

В книге Н. П. Анисимовой [8] помещен богатый материал о химическом составе вод подруслых, присклоновых и подзерных таликов. К сожалению, многие результаты анализа не внушают доверия ввиду их неправдоподобности или существенных расхождений между суммой и содержанием ионов. Однако общее представление из этих материалов все же можно получить. Бросается в глаза отсутствие или низкое содержание, за исключением отдельных случаев, сульфатов в водах таликов. Преобладающую роль играют ионы HCO_3^- , Ca^{2+} , и Mg^{2+} и реже Na^+ .

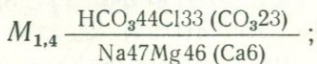
Хлориды всюду присутствуют и в более минерализованных пробах становятся преобладающими.

Приведем формулу Курлова таких вод:

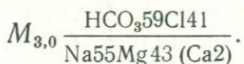
котловина оз. Круглого, скважина 21, 20/III 1954 г.



котловина оз. Лагерного, скважина 49, 20/VI 1961 г.



Алас Туустах, скважина 127, 6/V 1959 г.



Состав этих вод оригинален. При сравнительно невысокой минерализации в водах присутствует много Cl^- и Mg^{2+} . Такие воды можно назвать хлоридно-гидрокарбонатными натриево-магниевыми. В них ненормально высокая концентрация $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Обогащение воды хлоридами объясняется процессом естественного вымораживания. Высокую же концентрацию ионов магния Н. П. Анисимова связывает с катионным обменом. Ссылаясь на исследования И. А. Тютюнова, она пишет, что при переходе

температуры пород от положительной к отрицательной обычный ход процесса поглощения катионов $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ меняется на обратный, т. е. при промерзании водонасыщенных пород усиливается поглощение натрия из равновесного раствора. Ионы натрия, переходя в поглощенное состояние, вытесняют из обменного комплекса ионы кальция и магния. Поскольку кальций в составе карбоната частично выпадает в осадок, в растворе накапливаются более растворимые гидрокарбонаты магния. Поэтому с увеличением минерализации наряду с хлоридами повышается содержание в водах гидрокарбонатов магния.

Своеобразен химический состав грунтовых вод тропических стран. Согласно Л. С. Шварцеву [251], несмотря на низкие величины рН (4,5—6,0), грунтовые воды Гвинеи характеризуются исключительно низкой минерализацией, не превышающей, как правило, 100 мг/л. Автор это объясняет не только интенсивным водообменом, достигающим 20 л/с с 1 км², но и устойчивостью минералов, слагающих кору выветривания.

Как явствует из таблиц, помещенных в статье Шварцева, в анионном составе исследованных вод доминируют HCO_3^- и Na^+ , т. е. они принадлежат к ярко выраженному содовому типу. Почти во всех пробах сульфаты не обнаружены, но присутствуют SiO_2 до 7 мг/л и железо до 0,2 мг/л. Грунтовые воды связаны с железистыми латеритами, нефелиновыми сиенитами, кварцевыми песчаниками, гранито-гнейсами. Наиболее минерализованные воды относятся к хлоридному или гидрокарбонатно-хлоридному классам. Вот образцы этих вод:

родник, проба № 17

$$M_{0,15} \frac{\text{Cl}77 (\text{HCO}_3\text{23})}{\text{Na}96 (\text{Ca}2\text{Mg}2)}, \quad t = 27^\circ \text{C};$$

колодец, проба № 21

$$M_{0,06} \frac{\text{Cl}64\text{HCO}_3\text{31} (\text{SO}_4\text{6})}{\text{Na}80 (\text{Ca}11\text{Mg}9)}, \quad t = 26^\circ \text{C}.$$

Такой состав вод Шварцев объясняет «поступлением хлора вместе с атмосферными осадками» [251, с. 109]. Предложенное толкование требует уточнения. Он, по-видимому, считает, что хлоридные воды сформировались благодаря питанию их хлоридными осадками морского происхождения, но в этом случае в них было бы больше магния и принадлежали бы они к типу IIIa.

Наиболее благоприятные условия для накопления в водах хлоридов в больших количествах создаются, когда грунтовый водоносный горизонт залегает непосредственно в соленосных или гипсоносных отложениях. В гипсовой шляпе солянокупольного Индерского поднятия за счет атмосферных осадков сформировались грунтовые воды, местом разгрузки которых является оз. Индер. Гипсовая шляпа покоится на галитовой толще, обра-

зующей купол. Пробы грунтовых вод отобраны в ноябре 1954 г. с различных глубин из скважин при ее бурении.

Проба № 1, глубина 2 м

$$M_{15} \frac{Cl_{78} (SO_4 17 HCO_3 5)}{Na_{72} (Ca_{15} Mg_{13})}, \text{ тип IIIa};$$

проба № 2, глубина 11 м

$$M_{35} \frac{Cl_{90} (SO_4 8 HCO_3 2)}{Na_{81} (Mg_{12} Ca_7)}, \text{ тип IIIa};$$

проба № 3, глубина 13 м

$$M_{253} \frac{Cl_{98} (SO_4 2)}{Na_{89} (Mg_9 Ca_2)}, \text{ тип IIIa}.$$

Хотя скважина заложена в гипсовой шляпе, вода является хлоридной натриевой типа IIIa. По мере углубления скважины и приближения к галитовой толще минерализация воды быстро нарастает от 15 до 253 г/л. Увеличивается и абсолютное содержание SO_4^{2-} от 1,96 до 4,08 г/л, но относительное содержание этого компонента снижается от 17 до 2%. Причина отмеченного явления состоит в том, что в природных условиях гипс в чистом виде не образуется. Он содержит примесь галита. В северных районах, где гипсоносные отложения промыты, с ними могут быть связаны чистые сульфатные кальциевые воды [187].

Обратимся теперь к водам, формирующимся в верхней трещиноватой зоне массивов изверженных пород. В качестве наиболее показательного примера возьмем Центральный Казахстан, в котором широко развиты магматические образования. Как было указано в третьей главе, в северной части этого огромного региона хлоридные воды нередко занимают доминирующее положение при минерализации 2—3 г/л. Местами здесь распространены воды с преобладанием Cl^- умеренной минерализации и даже встречаются гидрокарбонатно-хлоридные воды малой минерализации (0,2—0,3 г/л). В южной же части Центрального Казахстана (Балхаш-Сарысу-Нуринский водораздел, Северная Бет-Пак-Дала, Северное Прибалхашье) стадия хлоридных вод не наступает при минерализации 5—10 г/л, иногда даже при 50 г/л. Как указано, причина этого явления, вероятно, заключается в петрохимических особенностях пород, слагающих эти районы.

В статье Легранда [267] помещена интересная диаграмма, показывающая в % ионный состав подземных вод гранитов и диоритов Северной Каролины (США). Минерализация этих вод 0,1—0,3 г/л, гидрокарбонаты в них резко преобладают (гидрокарбонатный класс), но на втором месте стоят не сульфаты, а хлориды, хотя разница в их концентрации незначительная. Изучение Леграндом воды имеют низкую минерализацию, и от-

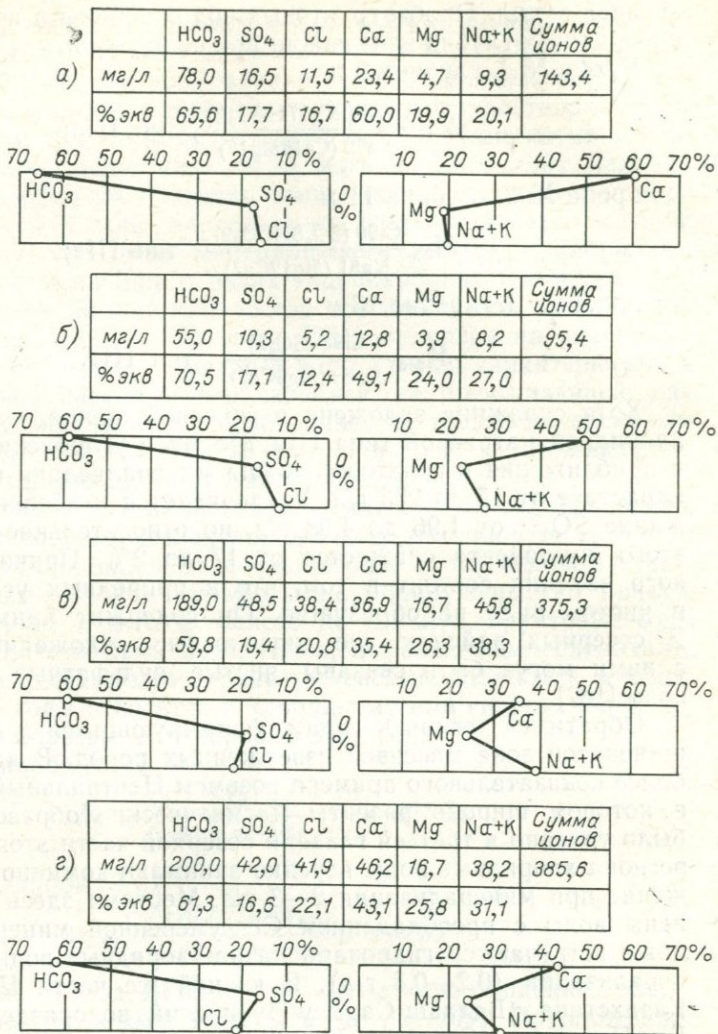


Рис. 4. Средний химический а — минерализация < 0,2 г/л (Центральный и Восточный Казахстан), Калые, Киргизия, Северная Каролина, США), 40 проб; в — минерализация лизация 0,2—0,6 г/л (Южный Урал, Восточное Забайкалье, Киргизия, Сербский и Восточный Казахстан, Южный Урал, Восточное Забайкалье, точный Казахстан, Южный Урал, Восточное Забайкалье, Киргизия), СССР (по О. А. Алекину).

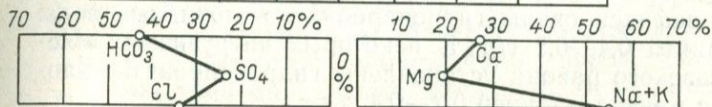
сутствие в них повышенных содержаний хлоридов не требует интерпретации.

Автором обобщены данные о химическом составе вод некоторых изверженных массивов Центрального и Восточного Казахстана, Южного Урала, Восточной Сибири, Киргизии. По спо-

соду Легранда были составлены диаграммы (рис. 4), из которых вырисовывается следующий порядок в соотношениях между ионами в зависимости от минерализации. [177]. При минерализации менее 0,2 г/л обыкновенно имеет место соотношение $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$. Из анионов резко превалирует HCO_3^- , (65,6—70,5% экв). На долю SO_4 приходится 17,1—17,7% экв а на долю Cl^- 12,4—16,7% экв. При минерализации 0,2—0,6 г/л наблюдается иное соотношение анионов, выражаемое неравенством $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Преобладание Cl^- над SO_4^{2-} явля-

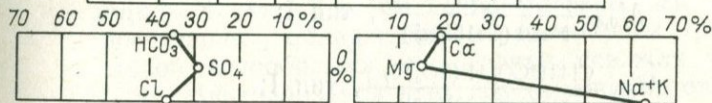
д)

| | HCO_3 | SO_4 | Cl | Ca | Mg | Na+K | Сумма ионов |
|-------|----------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| мг/л | 295,0 | 130,0 | 138,0 | 57,9 | 26,7 | 143,0 | 790,6 |
| % экв | 42,4 | 24,0 | 33,6 | 25,7 | 19,4 | 54,9 | |



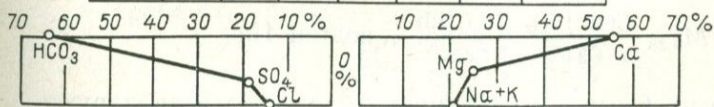
е)

| | HCO_3 | SO_4 | Cl | Ca | Mg | Na+K | Сумма ионов |
|-------|----------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| мг/л | 390,0 | 282,0 | 257,0 | 78,2 | 37,4 | 280,0 | 1324,6 |
| % экв | 34,6 | 29,2 | 36,2 | 20,2 | 15,9 | 63,9 | |



ж)

| | HCO_3 | SO_4 | Cl | Ca | Mg | Na+K | Сумма ионов |
|-------|----------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| мг/л | 59,0 | 14,7 | 8,4 | 16,7 | 4,4 | 7,7 | 110,9 |
| % экв | 64,0 | 20,2 | 15,8 | 55,6 | 24,0 | 20,6 | |



состав вод изверженных пород.

50 проб; б — минерализация < 0,2 г/л (Южный Урал, Восточное Забай-0,2—0,6 г/л (Центральный и Восточный Казахстан), 150 проб; г — минера-верная Каролина, США), 60 проб; д — минерализация 0,6—1,0 г/л (Цент-Киргизия), 100 проб; е — минерализация 1,0—2,0 г/л (Центральный и Вос-50 проб; ж — средний химический состав речной воды всей территории

ется незначительным. Совершенно иное соотношение анионов отмечается при минерализации вод от 0,6 до 1,0 г/л. Здесь Cl^- наряду с HCO_3^- является преобладающим, хотя находится на втором месте. На этой стадии минерализации генетическая связь ионного состава с водовмещающей породой уже значительно

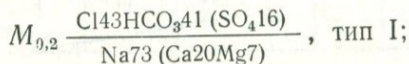
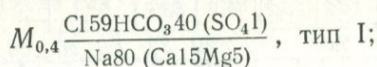
затушевана влиянием испарения. При минерализации от 1 до 2 г/л анионный состав становится смешанным.

Полученный вывод следует считать предварительным, требующим уточнения. Дело в том, что мы располагали довольно обильными материалами по Центральному Казахстану и ограниченными данными по другим названным выше районам. Поэтому подмеченная закономерность более присуща водам массивов изверженных пород Центрального Казахстана.

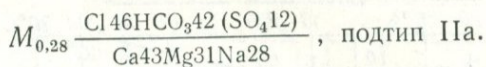
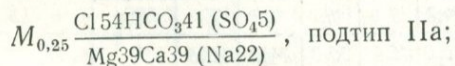
Несомненный гидрохимический интерес представляют хлоридные воды низкой минерализации, обнаруженные в пределах массивов изверженных и, в частности, гранитных пород северной части Казахского нагорья. Обычно здесь с изверженными породами связаны гидрокарбонатные или сульфатно-гидрокарбонатные воды. Как исключение в гранитных массивах бассейна р. Терсаккан зафиксированы гидрокарбонатно-хлоридные воды с минерализацией 0,4—0,5 г/л. В некоторых интрузивных массивах Кокчетавского района установлены гидрокарбонатно-хлоридные воды с минерализацией 0,2—0,4 г/л.

Аналогичные воды встречены в гранитоидных массивах северо-восточной части Казахского нагорья.

Приведем формулы Курлова некоторых из этих вод:
Кокчетавские массивы



массивы гранитоидов в северо-восточной части Казахского нагорья



Как видно из формул, в анионном составе вод преобладают хлоридные ионы, на втором месте находятся не сульфатные ионы, как обычно, а гидрокарбонатные.

Появление таких вод невозможно объяснить ни процессами смешения соленых вод с пресными, ни влиянием засоленного почвенного покрова, так как минерализация вод была бы значительно выше. Их образование нельзя также связывать с атмосферными осадками, поскольку в засушливых районах доминирующая роль в дождевых водах принадлежит чаще сульфатным, а не хлоридным ионам. Остается предположить, что эти воды сформировались в результате углекислотного выветривания изверженных пород, обогащенных хлорсодержащими минералами или вообще рассеянным хлором.

Основной причиной наблюдаемого различия в содержании Cl^- в водах коры выветривания изверженных пород следует, по-видимому, считать состав магмы [177]. Как известно, в химическом строении силикатов, кроме кислородных радикалов, нередко принимают участие также другие анионы. В частности элементы Cl, S, S участвуют в решетке силикатов в форме простых или комплексных анионов [210]. Надо полагать, что в некоторых районах развиты магматические породы, содержащие повышенное количество рассеянного хлора или таких минералов, как содалит, хлор-апатит. В обычных валовых результатах химического анализа изверженных пород содержание хлора не приводится. Кое-какие данные по этому вопросу, заимствованные главным образом из статьи Л. С. Селиванова [203], согласно которым среднее содержание хлора в отдельных изверженных породах колеблется от 260 г/т (базальты) до 540 г/т (гранодиориты). Минералогическое же изучение доказывает существование магматических пород, обогащенных хлор-содержащими минералами. Например, В. К. Моничем [143] описаны в Центральном Казахстане содалито-нефелиновые сиениты, содержащие 6—11% содалита.

Оригинальные хлоридные воды невысокой минерализации вскрыты в рудоносных интрузиях в южной части Талнахского месторождения при проходке подземных горных выработок на руднике «Маяк» [121]. Вмещающими породами являются здесь габбро-диабазы, обладающие неравномерной трещиноватостью и слабой водообильностью. Дебиты скважин не превышают 0,01 л/с. Минерализация этих вод изменяется от 0,3 до 2,5 г/л. Более минерализованные из них принадлежат к хлоридному классу, менее минерализованные — к гидрокарбонатно-хлоридному. Ниже даны формулы Курлова некоторых характерных вод рудоносных интрузий.

Рудник «Маяк», габбро-диабазы:
проба 4

$$M_{2,1} \frac{\text{Cl}95 (\text{SO}_4 3\text{HCO}_3 2)}{\text{Ca} 47 \text{Na} 48 (\text{Mg} 5)},$$

проба 52

$$M_{2,4} \frac{\text{Cl}97 (\text{HCO}_3 2\text{SO}_4 1)}{\text{Na} 54 \text{Ca} 45 (\text{Mg} 1)},$$

скважина 57 (габбро-диабазы)

$$M_{0,3} \frac{\text{Cl}58\text{HCO}_3 30 (\text{SO}_4 12)}{\text{Ca} 65 (\text{Mg} 22 \text{Na} 13)},$$

скважина 187 (габбро-диабазы)

$$M_{0,4} \frac{\text{Cl}65 \text{HCO}_3 31 (\text{SO}_4 4)}{\text{Na} 61 \text{Ca} 25 (\text{Mg} 14)}.$$

В первых двух пробах мы имеем ярко выраженные хлоридные натриево-кальциевые и кальциево-натриевые воды типа IIIб. Катионный состав этих вод отражает петрохимию водоносных пород, и если бы существовало солянокислотное выветривание, то расшифровка генезиса таких вод не представляла бы трудностей.

Следующие две пробы по всем признакам представляют собой результат смешения собственных вод рудоносных интрузий с верхними слабоминерализованными водами, что сказывается на ионном составе и особенно на минерализации. По химическому облику эти воды напоминают только что рассмотренные хлоридные воды изверженных массивов Казахского нагорья.

Для выяснения генезиса хлоридных вод Талнахского месторождения Е. Е. Кузьминым [120] были проведены опыты по получению водной вытяжки из жильной пентландит-халькопиритовой руды. В результате через 1,5 года минерализация водной вытяжки составила 4,36 г/л, вода содержала Cl^- 1,78 г/л, SO_4^{2-} 0,54 г/л, никеля 0,043 г/л и меди 0,8 мг/л. Автор считает, что в условиях района Норильска хлоридные натриевые и натриево-кальциевые (тип IIIб) воды с относительно невысокой минерализацией (0,5—2,5 г/л) могут служить поисковым признаком на сульфидную медно-никелевую минерализацию.

Можно думать, что охарактеризованные воды генетически связаны с рудоносными интрузиями. По-видимому, существовали кислые хлоридные гидротермы, обогащенные медью и никелем. Попадая в иную обстановку, такие воды нейтрализовались, что сопровождалось выпадением из раствора тяжелых металлов.

Выводы

1. Причинами накопления хлоридов в грунтовых водах гудидной зоны могут явиться соленосные и гипсоносные отложения, примешивание глубинных хлоридных рассолов, а для вод, формирующихся в изверженных породах, наличие хлорсодержащих минералов и даже рудоносных тел.

2. В аридной зоне, кроме указанных выше факторов, накоплению хлоридов способствует испарительное концентрирование, под влиянием которого увеличивается минерализация и изменяются соотношения между главными ионами. Так формируются воды континентального засоления.

3. Характер метаморфизации грунтовых вод определяется ее исходным первоначальным химическим типом. Воды первого (содового) типа из гидрокарбонатных кальциево-натриевых метаморфизуются в сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минерализованные воды и рассолы, из которых в самосадочных озерах кристаллизуются сода, мирабилит и галит. Метаморфизация исходных вод подтипа IIa (магнезиального)

завершается образованием хлоридно-сульфатных натриевых рассолов. Концентрирование вод подтипа IIб (гипсового) сопровождается выпадением кальцита, а затем гипса, вследствие чего накопление Cl^- идет быстрее, чем SO_4^{2-} ; вода приобретает хлоридно-сульфатный, а в конечном итоге сульфатно-хлоридный состав.

4. Грунтовые воды континентального засоления типа IIIа возникают как конечная стадия метаморфизации вод типа II (преимущественно подтипа IIб) при участии обменных реакций.

В районах, покрывавшихся морем, тип IIIа имеет морское происхождение.

5. В глинистых отложениях иногда образуются воды слабо-выраженного типа IIIб. Более благоприятная обстановка для возникновения типа IIIб создается там, где грунтовые воды содержат морские соли.

ХЛОРИДЫ В ПОРОВЫХ (ГОРНЫХ) И МЕЖСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

В гидрохимии неподвижные и малоподвижные поровые растворы, не подчиняющиеся силам гравитации, принято называть горными растворами, в отличие от подвижных гравитационных вод. В настоящее время изучение горных растворов проводится с двойной целью: во-первых, для выяснения их роли в генезисе подвижных вод, во-вторых, для установления метаморфизации самих горных растворов, оставшихся в породах на всех этапах уплотнения. Для выделения горных растворов обычно используются два метода: отпрессовывания и замещения. Созданные П. А. Крюковым приборы дают возможность выделять горные растворы методом отпрессовывания в очень широком интервале давления — от долей кг/см^2 до $10\,000 \text{ кг/см}^2$. Вопросам методики выделения и исследования горных, почвенных и иловых растворов, а также изучению физико-химических явлений, связанных с отделением растворов от твердой фазы, Крюков посвятил специальную монографию [119].

В зависимости от геологической обстановки и гидрогеологических условий характер взаимоотношения горных растворов с гравитационными водами может быть совершенно различным. Не только горные растворы влияют на подземные воды, но и последние воздействуют на горные растворы. Поэтому между ними существует состояние подвижного равновесия, сдвигающегося в ту или иную сторону. Сходство поровых растворов и гравитационных вод свидетельствует о наличии этого равновесия.

В зоне усиленного водообмена благодаря диффузии и осмосу выравнивание концентраций между водами и горными растворами наступает быстро. Как известно, в условиях вынужденной конвекции диффузия и осмос протекают интенсивно. Однако и здесь горные растворы могут сохранять свою индивидуальность, если во вмещающих их химически активных породах непрерывно совершаются какие-нибудь процессы, например окисление сульфидов.

В зоне застойного режима состояние равновесия, по-видимому, имеет место в двух случаях: 1) подземные воды и горные растворы имеют одно и то же происхождение, т. е. образовались одновременно в ходе осадконакопления; 2) подземные воды представляют собой отжатые из водоупорных толщ горные растворы, которые полностью вытеснили из водопроницаемых пород воды иного генезиса.

Если в глубинные горизонты проникли чуждые воды, то состояние равновесия, по-видимому, наступает через геологические промежутки времени, а чаще всего в этом случае стадия равновесия совсем не фиксируется.

Наиболее благоприятная обстановка для миграции поровых растворов из глин создается в артезианских бассейнах, характеризующихся в вертикальном разрезе чередованием глинистых, карбонатных и песчаных пород. Хорошими коллекторами для отжимаемых растворов здесь служат слабо подверженные уплотнению пески и разнообразные трещиноватые массивные породы.

О возможности использования поровых растворов для реконструкции палеогидрохимических условий тех или иных территорий высказываются противоположные взгляды. Одни исследователи считают поровые растворы первичными, мало изменившимися и поэтому по составу их можно судить о солености древних бассейнов седиментации. Другие доказывают несостоятельность подобных представлений. Они приходят к выводу о том, что содержание ионов хлора в горных растворах, как и любые гидрохимические показатели (Cl/Vг и др.), не может быть использовано для оценки солености древних бассейнов, причем это положение выдвигается в категорической форме.

Согласно Г. В. Богомолу с соавторами, представление о „первичности“ поровых растворов является ошибочным. На примере одного изученного ими объекта они утверждают, что распределение поровых растворов в разрезе не соответствует представлению о формировании их *in situ*. «Современный состав поровых растворов является не только результатом метаморфизации первичных иловых вод каменноугольного бассейна седиментации, а представляет собой продукт тектонического развития структуры и воздействия подземных вод, разгружающихся в ее пределах» [171, с. 56].

В статье цитируемых авторов помещена таблица химического состава поровых растворов Припятской впадины, из которой явствует, что поровые растворы четвертичных, неоген-палеогеновых, меловых, юрских, триасовых отложений неоднородны по своему составу. Поровые же растворы пермских, каменноугольных, девонских отложений, хотя и обнаруживают колебания в степени солености, но, за исключением одного случая, относятся к рассолам ярко выраженного хлоридного класса. Содержание Cl⁻ в них заключено преимущественно в пределах 90—99% экв. Группа этих растворов преимущественно натриевая, тип IIIа и IIIб. В девонских глинах на глубине 640—670 м обнаружены поровые растворы хлоридного магниево-кальциевого и натриево-магниевого состава.

Вопрос о возможности оценки солености древних бассейнов был обстоятельно проанализирован П. А. Крюковым [119]. Им установлено, что в процессе уплотнения пород меняется не только их влажность, но и концентрация горного раствора,

причем в глинистых породах концентрация уменьшается, а в песчанистых может оставаться постоянной. Стало быть, наименее благоприятные условия для сохранения первичной солености растворов присущи глинистым породам. К действующим в глинах факторам диагенеза и катагенеза добавляется еще фактор изменения состава растворов в ходе уплотнения осадков.

В породах, не содержащих значительного количества глинистого материала, и особенно в породах песчанистых, песчано-алевролитовых, а также, по-видимому, карбонатных, уплотнение само по себе не вызывает существенного изменения имеющихся в них растворов. По мнению Крюкова, эти растворы могут быть использованы в целях реконструкции солености древних бассейнов осадконакопления, если остальные гидрогеологические условия обеспечивают сохранение растворов. Вместе с тем в этих породах как коллекторах могут быть обнаружены растворы, отжатые из глинистых пород и могущие в какой-то степени также отражать условия осадконакопления. В конечном счете Крюков приходит к выводу, что метод исследования горных растворов может быть применен для реконструкции солености древних бассейнов только в ограниченных условиях.

Для нас особый интерес представляет один из аспектов этого метода — не соленость горных растворов, а состав поглощенных оснований самих пород. Последний, по нашему мнению, способен дать дополнительную информацию о соотношении катионов в водах древних морей. Правда, исходная предпосылка этого способа — сохранность состава поглощенных оснований — остается пока не доказанной.

По мнению И. С. Грамберга [63], среди всех прямых и косвенных показателей состава и солености древних бассейнов „наиболее информативен поглощенный комплекс“. При благоприятных условиях, к которым прежде всего Грамберг относит низкое содержание в породах органических веществ, однородность гранулометрического состава, высокую дисперсность и слабую карбонатность, поглощенный комплекс позволяет получить представление о соотношении катионов в водах бассейнов прошедших геологических эпох. Согласно упомянутому автору, в течение геологического времени наблюдается среди катионов морских вод уменьшение относительного содержания калия и щелочно-земельных элементов и увеличение содержания натрия.

Хотя такой подход к решению проблемы считается упрощенным, мы используем процитированный вывод в следующих главах как одно из доказательств принадлежности вод древнего океана к хлор-кальциевому типу ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$). Данные М. Г. Валяшко с соавторами [36] указывают на качественные изменения в составе отжимаемых растворов, проявляющихся в изменении отношения ионов, главным образом катионов. Однако эти изменения «в значительной степени обусловлены влиянием давления, а не истинным составом раствора до его отпрессо-

ывания, тогда как основная причина уменьшения минерализации — неоднородность самого порового раствора» [36, с. 42].

Рассмотрим некоторые специальные исследования поровых растворов.

В монографии Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [226] приведены многочисленные результаты анализа поровых вод морских отложений, распространенных в пределах Каспийского моря. В большинстве случаев по минерализации и химическому типу поровые воды почти идентичны морским водам. Присутствие поровых рассолов типа IIIб было установлено в среднедревнечетвертичных и плиоценовых отложениях Южного Каспия (банка Погорелая Плита), на глубине 4—35 м от дна моря. Приведем некоторые данные:

Бакинский горизонт, скважина 210, глубина 20—29 м

$$M_{42} \frac{Cl_{98}(SO_4)_2}{Na_{77}(Mg_{15}Ca_8)}, \quad pH = 5,4;$$

Апшеронский горизонт, скважина 206, глубина 30—35 м

$$M_{97} \frac{Cl_{98}(SO_4)_2}{Na_{50}Mg_{27}(Ca_{23})}, \quad pH = 5,4;$$

Продуктивная толща, скважина 204, глубина 4—12 м

$$M_{86} \frac{Cl_{96}(SO_4)_2}{Ca_{83}(Ca_{13}Mg_4)}, \quad pH = 5,4.$$

В формулах фигурируют хлоридные натриевые или магниевонатриевые рассолы слабовыраженного типа IIIб. Обращает на себя внимание кислая реакция рассолов ($pH=5,4$). Тагеева и Тихомирова рассматривают эти поровые растворы как метаморфизованную воду морской седиментации, сформировавшуюся при позднем диагенезе. В течение тысячелетий происходила десульфатизация и концентрирование поровых растворов. Как они полагают, при позднем диагенезе глинистое вещество приобретает свойство полупроницаемой среды. При фильтрации поровых вод вверх под давлением через эту среду концентрация их увеличивается и они превращаются в рассолы. Фильтрация и концентрирование поровых вод заканчиваются, когда поры уменьшатся настолько, что передвижение в них растворов прекратится и давление не будет оказывать влияние на растворы. В таких осадках (плиоценовые отложения Погорелой Плиты) естественная влажность одинакова на различных глубинах. Таким образом, Тагеева и Тихомирова увеличение минерализации вод в глинистых осадках объясняют с позиции фильтрационного эффекта Коржинского.

Повышенная минерализация поровых вод, достигающая стадии рассолов, создает в осадках условия, при которых обменная адсорбция с поровыми растворами приобретает определенное

направление: катионы натрия будут вытеснять из осадка двухвалентные катионы Ca, Pb, Zn, Fe, Mn и др.

Параллельно с процессами метаморфизации в поровых растворах идет накопление некоторых микрокомпонентов, что видно из следующего сопоставления. В воде океана содержание Вг, В, Zn выражается соответственно 66, 4,7; 0,02 мг/л; в воде Каспийского моря 8,6; 1,5; 0,3 мг/л; в поровых растворах средне- и нижнечетвертичных отложений и апшеронского яруса 170; до 34; 4—8 мг/л. Установлено также в поровых растворах наличие таких металлов, как Fe, Mn, Zn, Cu, что связано с повышенной растворяющей способностью кислых вод и участием в обменных реакциях катионов H^+ (рН растворов 5,4).

Предложенное Тагеевой и Тихомировой объяснение особенностей гидрохимии поровых растворов типа IIIб с теоретической стороны возражений не вызывает, хотя причина высокой минерализации их остается невыясненной. Следует подчеркнуть, что поровые растворы указанного типа распространены в каспийских отложениях локально, а это наводит на мысль о возможном появлении их за счет подтока снизу рассолов соответствующего состава. Из данных этих авторов следует также, что в осадках Гренландского моря и Северного Ледовитого океана даже на глубине 167 м покоятся почти неизменные воды морского состава.

Н. В. Тагеева [225] выделила два класса рассолов, различающихся по составу и генезису:

1) седиментационно-диагенетические рассолы с минерализацией не более 270 г/кг при соотношении $Na^+ : Ca^{2+} > 1$;

2) осадочные рассолы наибольшей минерализации, возникшие при образовании бессульфатных эвапоритов. Минерализация их обычно больше 270 г/кг, соотношение $Na^+ : Ca^{2+} < 1$. (Под термином «бессульфатные эвапориты» автор понимает рассолы, содержащие низкие концентрации SO_4^{2-} , причем в сочетании их с Ca^{2+}).

Согласно Тагеевой, осадочные рассолы формируются на поверхности земли из седиментационно-диагенетических рассолов. Последние в недрах биохимически обессульфачиваются, а затем в благоприятных геологических условиях по глубоким тектоническим разломам разгружаются в районах с отрицательными структурами рельефа и аридным климатом. Здесь они испаряются, и после выпадения из них солей образуются сверхкрепкие хлоридные кальциевые остаточные рассолы, содержащие много Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , высокие концентрации которых наряду с обилием брома составляют геохимическую особенность этих природных рассолов.

В качестве доказательства Тагеева приводит физико-химическую диаграмму растворимости водно-солевой системы $NaCl—MgCl_2—CaCl_2$, на которой наглядно показан процесс образования хлоридных кальциевых рассолов. Исходя из концепции

Тагеевой, следует заключить, что в геологическом прошлом за счет разгрузки хлоридных кальциево-натриевых рассолов в соответствующих благоприятных условиях образовывались обширные водоемы, или, иначе говоря, моря хлор-кальциевого типа (тип IIIб). Только в таких морях и могли формироваться крепкие хлоридные кальциевые остаточные рассолы.

Отметим, что подобная идея еще в 1962 г. была высказана пишущим эти строки [179] при обсуждении проблемы прохождения кембрийских глубинных рассолов Сибирской платформы, состоящих на 80% из хлоридов кальция. Правда, генезис морей хлор-кальциевого типа мы трактовали проще — питанием их водами древних океанов аналогичного же состава. Если в современных хлоридных озерах с галитовой садкой маточная рапа чаще всего хлоридная магниевая, а в сульфатно-хлоридных с тенардитовой садкой хлоридная натриевая, то в самосадочных хлоридных кальциево-натриевых озерах (если бы таковые сейчас существовали) маточная рапа после садки галита должна быть хлоридной кальциевой.

Теперь обратимся к интересным данным З. В. Пушкиной [192], изучавшей химический состав поровых растворов глинистых пород по вертикальному разрезу на глубину 1150 м. Было прослежено изменение состава поровых растворов по двум скважинам в осадочных породах различного возраста, но близкого петрографического состава. Скважины пробурены в Каспийском море на Алятинской структуре («Алятыморек») Бакинского архипелага. Последним принято называть участок Каспийского моря, с юга прилегающий к западной части Апшеронского полуострова и с юго-востока — к Кобыстану и Прикуринской низменности.

В геоморфологическом отношении архипелаг является западным склоном Южно-Каспийской впадины, усеян многочисленными островами и банками, представляющими собой конусы грязевых вулканов, то выступающих над уровнем моря, то не достигающих его поверхности [191].

З. В. Пушкиной [192] было отжато и проанализировано 123 образца поровых вод из современных, четвертичных и плиоценовых отложений. Получены следующие результаты. Соленость воды Каспия (в месте отбора образцов) составляет 13,1 г/л. В поровой воде илов до глубины 3,0 м соленость практически та же, что и в воде Каспия. С глубины 3 м по мере перехода от молодых новокаспийских отложений к более древним верхнеплиоценовым соленость поровых вод возрастает и на глубине 620 м достигает максимального значения — 139 г/л, которая затем удерживается в интервале от 620 до 875 м в пределах продуктивной толщи. С 875 м и до конца разреза соленость порового раствора уменьшается и на глубине 1138 м (нижний из анализируемых образцов) составляет всего 58 г/л.

Пушкина обращает внимание на своеобразный характер изменения солености: вначале она резко возрастает, затем па-

дает. На рис. 5, взятом из статьи цитируемого автора, наглядно вырисовывается скачкообразность нарастания солености с глубиной. На следующем графике (рис. 6) изменение солености

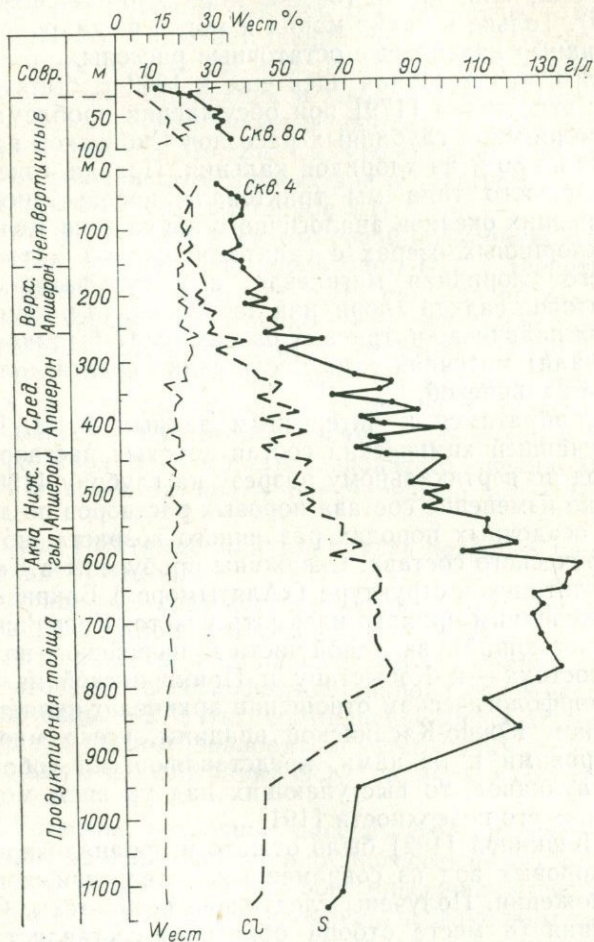


Рис. 5. Соленость (S) и хлорность поровых вод и естественная влажность ($W_{ест}$) пород по разрезу скв. 4 и 8а, по З. В. Пушкиной.

автор сопоставляет с содержанием пелитовых фракций ($<0,01$ и $<0,001$), причем для сравнения были отобраны образцы, показавшие наиболее резкие изменения солености и хлорности. Оказалось, что соленость поровых вод выше в породах более грубого гранулометрического состава, характеризующихся меньшим содержанием пелитовых частиц. Отсюда автор делает

вывод, что скачкообразный характер изменения солёности поровых вод контролируется чаще всего гранулометрическим составом вмещающих пород.

Кривая изменения концентрации ионов Cl^- в поровых водах ведёт себя так же как и кривая изменения минерализации (S) (рис. 5). Ионы SO_4^{2-} имеют отличный от ионов Cl^- характер распределения по разрезу скважин. Сперва в содержании SO_4^{2-} обнаруживаются некоторые колебания (рис. 7), но начиная с глубины 87 м (отложения бакинского яруса) до глубины 875 м количество SO_4^{2-} в поровой воде остается практически постоян-

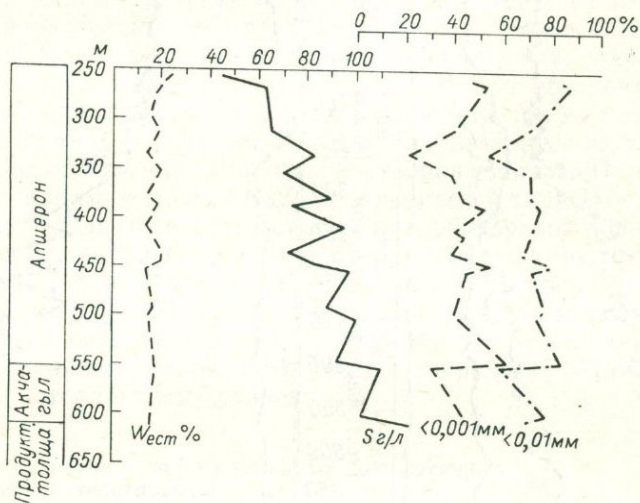


Рис. 6. Солёность (S) поровых вод, естественная влажность ($W_{\text{ест}}$) и содержание пелитовых фракций ($<0,01$ и $0,001$ мм), вмещающих пород по разрезу скв. 4, по З. В. Пушкиной.

ным. В интервале резкого уменьшения солёности поровых вод с глубины 875 м количество SO_4^{2-} не уменьшается. На протяжении всего разреза скважин концентрация сульфатных ионов находится ниже предела растворимости гипса.

Кривая HCO_3^- также отличается от кривых Cl^- и SO_4^{2-} : после прироста в верхних 3 м (илы) концентрация HCO_3^- постепенно уменьшается.

Аналогично анионам изменяется концентрация и соотношение между катионами (рис. 7). Исключение представляет калий, количество которого в поровых водах практически не изменяется на протяжении всего разреза, в среднем составляя 160—240 мг/л. Увеличение концентрации Na^+ в поровых растворах идет почти параллельно с увеличением концентрации Cl^- . На участке спада солёности с 875 м и до конца разреза его содер-

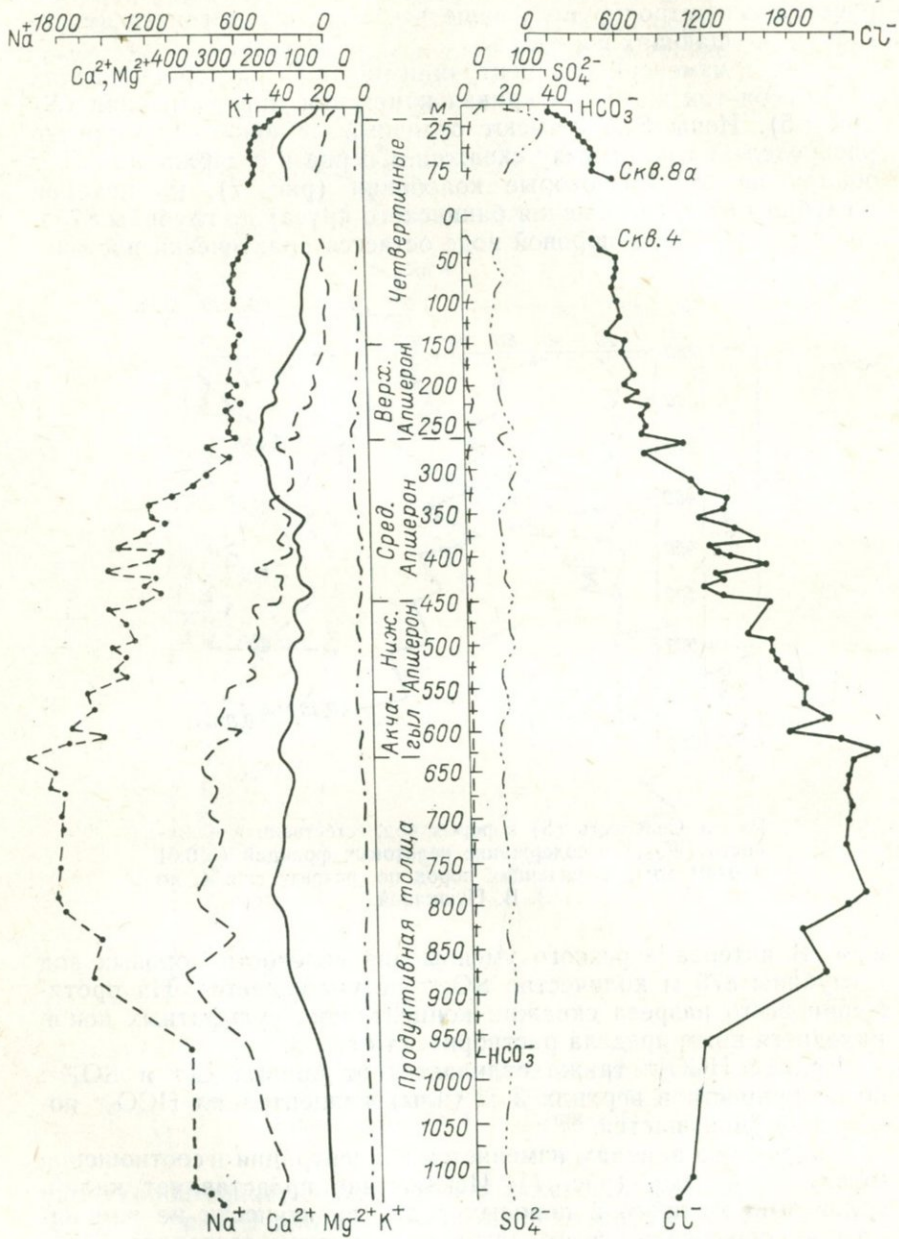


Рис. 7. Химический состав (в мг-экв/л) поровых вод в породах по разрезу скв. 8а и 4, по З. В. Пушкиной.

жание уменьшается вместе с уменьшением минерализации поровых вод.

Общий характер кривой содержания Ca^{2+} в поровых водах аналогичен кривой концентрации Na^+ , но изменения кальция не имеют столь резкой скачкообразности, которая типична для натрия. Совсем по-другому ведет себя Mg^{2+} . Приблизительно до глубины 250 м (рис. 7) его концентрация в общем увеличивается в соответствии с ростом минерализации раствора. Однако на следующих интервалах глубин количество Mg^{2+} начинает уменьшаться, а количество Ca^{2+} нарастать быстрыми темпами. На глубине 350 м Ca^{2+} уже преобладает над Mg^{2+} и в дальнейшем устойчиво занимает в растворе второе место после Na^+ .

Зафиксированные изменения по вертикальному гидрохимическому разрезу в соотношениях между ионами обуславливают изменения солевого состава поровых вод и переход их из одного химического типа в другой. В табл. 15 помещены некоторые данные о солевом составе поровых растворов из статьи Пушкиной [192]. Мы видим, что вода Каспия относится к типу IIIa (хлор-магниевого). Она отличается от нормальной морской воды меньшей минерализацией (13,1 г/л) и большей сульфатностью. Этот тип сохраняется до некоторой глубины и в иловых водах. Однако уже на глубине 31—37 м (скважина 4) сульфаты магния исчезают из раствора, вместо них появляются хлориды кальция и тип IIIa сменяется типом IIIб (хлор-кальциевым). Ниже этот тип сохраняется по всему разрезу.

Таблица 15

Солевой состав поровых вод современных, четвертичных и средне- верхнеплиоценовых отложений

| Интервал глубины взятия пробы, м | Минерализация, г/л | в % экв | | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|------|
| | | $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | CaSO_4 | MgSO_4 | MgCl_2 | CaCl_2 | KCl | NaCl |
| Вода Каспия | 13,1 | 1,61 | 6,17 | 21,3 | 7,01 | Нет | 1,72 | 62,1 |
| Скважина 8в | | | | | | | | |
| 0—3 | 13,69 | 2,91 | 4,93 | 20,6 | 6,07 | Нет | 1,72 | 63,7 |
| 8—9 | 16,3 | 1,48 | 9,88 | 18,9 | 6,67 | » | 1,65 | 61,4 |
| Скважина 4 | | | | | | | | |
| 25—31 | 29,0 | 1,68 | 7,96 | 3,90 | 13,8 | Нет | 0,68 | 72,0 |
| 31—37 | 30,0 | 0,50 | 6,08 | Нет | 17,9 | 3,66 | 0,70 | 71,2 |
| 211—217 | 37,8 | 0,63 | 3,78 | » | 21,5 | 6,84 | 1,12 | 66,2 |
| 247—253 | 49,2 | 0,09 | 8,87 | » | 23,5 | 6,05 | 1,11 | 60,3 |
| 307—313 | 64,5 | 0,30 | 4,97 | » | 16,9 | 5,97 | 0,57 | 71,3 |
| 403—409 | 97,5 | 0,04 | 2,67 | » | 6,91 | 9,82 | 0,25 | 80,3 |
| 517—523 | 97,2 | — | 1,89 | » | 7,89 | 10,7 | 0,33 | 79,2 |
| 871—878 | 119 | 0,04 | 1,99 | » | 7,30 | 17,4 | — | 72,8 |
| 952—960 | 68,2 | 0,03 | 2,57 | » | 5,71 | 13,7 | 0,41 | 77,6 |
| 1130—1132 | 58,3 | — | 4,42 | » | 6,45 | 15,2 | 0,49 | 73,4 |

Такое преобразование нетрудно было бы объяснить путем десульфатизации и катионного обмена в глинистых отложениях, если бы величина минерализации была более или менее постоянной. Однако последняя растет вниз по разрезу, достигая на глубине 871—875 м 119 г/л (табл. 15), а немного ниже резко уменьшается. На глубине 952—960 м минерализация поровых растворов составляет 68,2 г/л, а на глубине 1130—1132 — 58,3 г/л.

В геологическом отношении разрез до глубины приблизительно 40 м представлен четвертичными отложениями, ниже до глубины приблизительно 245 м — апшероном, еще ниже — акчагылом, начиная с глубины 240 м залегает продуктивная толща.

Как же мог сформироваться такой своеобразный гидрохимический разрез? З. В. Пушкина смену химического типа поровых вод рассматривает как результат «прямой метаморфизации» (термин М. Г. Валяшко) вод Каспийского моря в глинистых отложениях в течение длительного времени. Для объяснения же причин осолонения поровых вод она привлекает гипотезу О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова [202] о трансляционном движении (самодиффузии) ионов и молекул воды в водных растворах.

Не касаясь существа этой гипотезы, отметим только, что применимость ее для интерпретации гидрохимической зональности артезианских бассейнов остается пока сугубо проблематичной.

Для характеризуемых же условий вряд ли вообще есть смысл прибегать к гипотезе самодиффузии. Дело в том, что, по мнению Соколова и Самойлова, явления самодиффузии могут привести к возникновению гидрохимических зон в условиях медленного гравитационного движения артезианских вод из верхних горизонтов литосферы в глубокие артезианские пласты, т. е. в область больших давлений и далее к очагам разгрузки. Когда общее движение водных растворов в виде направленных потоков происходит крайне медленно, трансляционное движение ионов и молекул воды раствора приобретает особое значение. С другой стороны, в застойных условиях возникновение градиентов концентрации в растворах неизбежно ведет к возникновению потоков диффузионных веществ в направлении выравнивания концентрации, что исключает образование зональности. Таким образом, существуют какие-то значения скоростей нисходящего движения, являющиеся определенными для образования гидрохимической зональности.

Обратимся к интересующему нас гидрохимическому разрезу. Так как Пушкина рассматривает высокоминерализованные поровые растворы как продукт метаморфизации вод Каспия, надо допустить существование здесь направленного сверху вниз потока вод из моря в отложения, залегающие под дном моря, что, с нашей точки зрения, совершенно невероятно. Куда же в таком случае далее направлен этот поток и где разгружается? Грави-

тационное передвижение морских вод вниз возможно только при условии более высокой их минерализации по сравнению с водами, заполняющими поры в породах морского ложа. Никакой аналогии с артезианскими водоносными горизонтами, как считает Пушкина, здесь нет. Как известно, Каспийское море — это огромная область разгрузки подземных вод окружающей его территории.

Мы не можем присоединиться к мнению Пушкиной, считающей главным фактором увеличения солености поровых растворов в интервале глубин 3—875 м самодиффузию. Ниже в интервале 875—1200 м соленость поровых вод, как уже говорилось, резко снижается и это обстоятельство автор связывает с внедрением в толщу осадочных отложений менее минерализованных напорных вод сульфатно-натриевого типа (тип II). Следовательно, действие диффузии распространяется почему-то только до глубины 875 м, а ниже автор главную роль отводит гидродинамическому фактору.

Надо полагать, что и в формировании зоны поровых рассолов в интервале 3—875 м типа IIIб главное значение имеет не проблематическая самодиффузия, а тот же гидродинамический или, вернее, гидрогеологический фактор, который вызвал образование ниже расположенной зоны. В пределах западного склона Каспийской впадины, где заложены исследованные Пушкиной скважины, разгружаются или разгружались в прошлом минерализованные воды и рассолы типа IIIб. Вторжение их в продуктивную толщу и обусловило формирование гидрохимических зон соответствующего состава и минерализации. Таким образом, поровые растворы продуктивной толщи хотя по размеру находятся ниже иловых вод Каспийского моря, но никакой генетической связи с ними не имеют.

Отсутствие резкого перехода между поровыми рассолами и лежащими выше поровыми водами обязано процессам диффузии, направленной снизу вверх под воздействием создавшегося градиента в величине минерализации. Скачкообразное изменение солености и хлоридности поровых растворов по вертикали можно связать с различиями в фильтрационных свойствах осадочной толщи, так как она обладает слоистостью и неоднородностью гранулометрического состава. В подземных водах Азербайджана прослеживается аналогичная смена гидрохимических зон и имеется зона минерализованных вод типа IIIб (хлор-кальциевого).

На основании своих исследований Пушкина делает далеко идущий вывод о том, что в силу непрерывно происходящих в составе поровых вод изменений восстанавливать первичную соленость водоемов по таким показателям, как содержание хлора и величина минерализации, не представляется возможным. По этому же вопросу О. В. Шишкина и ее соавторы [255] пишут следующее. Распределение хлора по вертикали в иловых водах океана и открытых морей отражает в общих чертах палеогидрологию

бассейнов геологического прошлого. На вертикальное распределение хлора в иловых водах внутриконтинентальных морей и окраинных участков открытых морей при наличии больших градиентов концентрации влияет процесс диффузии ионов хлора.

При палеогидрогеологических построениях следует, однако, не опускать из виду следующее важное обстоятельство. Изложенные выводы относятся к иловым и поровым водам отложенных морских водоёмов нормальной солёности. Их ни в коем случае нельзя распространять на иловые и поровые воды, связанные с рассольными и самосадочными водоёмами. А в прошлые геологические периоды существовали внутриконтинентальные моря, в которых шла садка солей в грандиозных масштабах. Имеются основания для предположения, что иловые и поровые рассолы осадков этих морей были в меньшей степени подвержены метаморфизации, поэтому они в той или иной степени отражают как солёность, так и химический состав древних морей. Именно рассолы древних морей мы и вскрываем чаще всего в недрах земли. Поэтому для суждения о солёности и составе древних морей можно в одинаковой степени использовать как минеральный состав пород (присутствие в них галита, гипса, доломита и пр.), так и химический состав и минерализацию поровых растворов и погребённых рассолов.

Специальный интерес для понимания процессов формирования седиментационных рассолов представляют высококонцентрированные растворы, заключённые в самой толще галогенных ископаемых солей. Эти ископаемые рассолы называют также первичными, маточными и погребёнными рассолами [84]. Подавляющее большинство исследователей рассматривают эти рассолы как высококонцентрированную маточную рапу древнего солеродного бассейна, сохранившуюся в соляных отложениях. Считают также, что в ходе захоронения и геологически длительного пребывания во вмещающих отложениях эти рассолы подвергались метаморфизации при катагенезе и диагенезе. Маточные рассолы заключены в полостях и кавернах, трещинах и капиллярах, а также заполняют пространства между кристаллами и поры внутри них. Они вскрываются буровыми скважинами и горными выработками.

Интересующие нас данные помещены в статье Г. В. Бельтюкова [18] по Верхнекамскому, Старообинскому, Стебникскому и Соль-Илецкому месторождениям солей. Межсолевые рассолы, сохранившиеся внутри толщи солей со времен их отложения, Бельтюков называет первичными. В ходе разработки соляных месторождений встречаются пустоты, заполненные подобными рассолами. Длина таких полостей, приуроченных к сильвинитовой зоне на Верхнекамском месторождении, достигает 4 м. Отдельные полости встречаются в глинистых прослойках. Различные условия залегания межсолевых рассолов создают раз-

нообразные формы их выделения при вскрытии очагов рассолов горными выработками.

Как правильно отмечает Бельтюков, химический состав характеризуемых рассолов определяется в основном составом рапы солеродного бассейна, в котором формировались соли, слагающие данное месторождение. Однако через несколько строк он пишет, что «первичные рассолы представляют частично метаморфизованную рапу, химический состав их на различных месторождениях большей частью близок между собой... Количество кальция находится в прямой зависимости от метаморфизации рассола. Характерным для первичных рассолов некоторых месторождений является присутствие железа и лития» [18, с. 1131].

Приведем выборочно из цитируемой статьи состав внутри-солевых рассолов в виде формулы Курлова.

Верхнекамское месторождение — пробы отобраны из кратковременных выбросов и выделений при бурении шпуров в сильвинитовой зоне:

$$M_{319} \frac{\text{Cl}99 (\text{Br}1)}{\text{Mg}58 (\text{Ca}21\text{Na}14\text{K}7)},$$

$$M_{300} \frac{\text{Cl}98 (\text{Br}2)}{\text{Mg}52\text{Ca}30 (\text{Na}11\text{K}7)};$$

Старообинское месторождение — выделение рассолов происходило в сильвинитах в процессе бурения шпуров:

$$M_{331} \frac{\text{Cl}99 (\text{SO}_4 + \text{Br}) 1}{\text{Ca}62 (\text{Mg}24\text{Na}8\text{K}6)},$$

$$M_{306} \frac{\text{Cl}99 (\text{SO}_4 + \text{Br}) 1}{\text{Ca}40\text{Na}28 (\text{Mg}17\text{K}15)};$$

Стебникское месторождение — длительное выделение рассолов в основном из вскрытых горными выработками глинистых прослоек:

$$M_{316} \frac{\text{Cl}90 (\text{SO}_4 10)}{\text{Mg}86 (\text{Na}9\text{K}5)},$$

$$M_{286} \frac{\text{Cl}100}{\text{Mg}52\text{Na}37 (\text{Ca}6\text{K}5)};$$

Соль-Илецкое месторождение — выделение рассолов произошло в виде выбросов в процессе горных работ:

$$M_{272} \frac{\text{Cl}96 (\text{SO}_4 2\text{Br}1)}{\text{Mg}58\text{Na}33 (\text{K}8)},$$

$$M_{355} \frac{\text{Cl}97 (\text{SO}_4 2\text{Br}1)}{\text{Mg}70\text{Na}25 (\text{K}5)}.$$

Минерализация рассолов дана в г/кг, удельный вес рассолов от 1,24 до 1,29. Следовательно, при пересчете в г/л мы получим минерализацию в пределах 380—440 г/л.

Из приведенных формул явствует, что межсолевые рассолы принадлежат к хлоридному классу, обогащены бромом и калием. (Данные о содержании брома по Стебникскому месторождению отсутствуют.) Тем не менее рассолы заметно различаются по степени сульфатности и особенно по катионному составу даже в пределах одного месторождения.

Рассолы Верхнекамского месторождения являются хлоридными кальциево-магниевыми. Они выделяются своей бессульфатностью, как и соленосные отложения самого месторождения. Согласно широко установившемуся убеждению, обессульфачивание имело место в древнем пермском море в соответствии с гипотезой, выдвинутой А. Е. Рыковским [199] и позднее экспериментально обоснованной М. Г. Валяшко. Наши сомнения по поводу этой гипотезы были изложены в пятой главе.

Рассолы Старообинского месторождения являются хлоридными магниевыми-кальциевыми натриево-кальциевыми. Как пишет Бельтюков, они значительно метаморфизованы в прямом направлении (много кальция), сильно обогащены солями калия, которые указывают, что в данном солеродном бассейне происходила садка калийных солей.

Совсем другой состав у рассолов Стебникского месторождения. Их следует назвать хлоридными магниевыми и натриево-магниевыми. В них кальций практически отсутствует, в то же время содержание сульфатов значительно повышено. Это маточные рассолы морского генезиса, сконцентрированные до стадии кристаллизации калийных солей и обогащенные магнием. И наконец, рассолы Соль-Илецкого месторождения аналогичны как по составу, так и по генезису только что описанным.

Выводы

1. Между горными растворами и гравитационными водами существует состояние подвижного равновесия, сдвигающегося в ту или иную сторону.

2. В зоне застойного режима состояние устойчивого равновесия, по-видимому, наблюдается в двух случаях: 1) подземные воды и горные растворы имеют одно и то же происхождение; 2) подземные воды представляют собой отжатые из водоупорных толщ горные растворы, которые полностью вытеснили из водопроницаемых пород воды иного генезиса.

3. О возможности использования поровых растворов для реконструкции палеогидрогеологических условий не существует единого мнения.

4. По заключению П. А. Крюкова, метод исследования горных растворов может быть применен для реконструкции солености древних бассейнов только в ограниченных условиях.

5. Более надежную информацию о составе вод древних морей, вероятно, может дать изучение поглощенного комплекса.

Согласно И. С. Грамбергу, в течение геологического времени среди катионов морских вод наблюдается уменьшение относительного содержания калия и щелочно-земельных элементов и увеличение содержания натрия.

6. Изучение состава поровых растворов осадков Каспийского моря показало их идентичность морским водам. Появление на отдельных участках более минерализованных поровых растворов типа IIIб объяснено Тагеевой и Тихомировой диагенетической метаморфизацией, а увеличение минерализации — влиянием фильтрационного эффекта.

7. Исследованием изменения состава поровых растворов по вертикали на глубину свыше 1000 м был установлен своеобразный гидрохимический разрез. До определенной глубины минерализация поровых растворов увеличивается, а затем уменьшается. В соответствии с этим происходят колебания концентрации анионов и соотношений между катионами. Смену химических типов по вертикальному разрезу Пушкина объясняют процессами метаморфизации, а увеличение минерализации — самодиффузией ионов и молекул воды в водном растворе.

8. Как для первого, так и для второго случая можно предложить простое и, пожалуй, более реальное толкование. Минерализованные поровые растворы типа IIIб не являются продуктом метаморфизации вод Каспийского моря, а представляют собой рассолы, генетически с ним не связанные. Эти рассолы разгружаются в каспийские отложения и тем самым создают местные зоны аномальных вод, фиксируемых при построении гидрохимических разрезов.

9. Достаточно надежную информацию о составе вод древних бассейнов могут дать межсолевые рассолы, так как, залегая в самой толще солей, они в меньшей степени подвержены изменению. Сведения об этих рассолах пока очень ограничены.

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ
О ГЕНЕЗИСЕ ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ

Подземные рассолы, за редким исключением, принадлежат к хлоридному классу, причем в анионном составе их на долю Cl^- приходится обычно 90—95, а иногда 100% экв. Стало быть, выяснение происхождения хлоридов в рассолах сводится, по существу, к решению проблемы генезиса самих рассолов. Этой проблеме посвящена богатая литература, однако до сих пор отсутствует удовлетворительно разработанная теория образования подземных рассолов. Критический обзор существующих представлений в данной области изложен в нашей книге [185].

Здесь мы рассмотрим некоторые работы, в которых высказываются либо оригинальные взгляды на генезис рассолов, либо эта проблема трактуется на более богатом материале, с привлечением новых данных. Подземными рассолами интересуются не только гидрогеологи, геохимики, гидрохимики, но и литологи. Так, Н. М. Страхов [218] в своей фундаментальной монографии по истории литогенетических идей пишет: «Я попытался все же разобраться в генетической природе глубоких соленых вод платформы и выяснить их реальную доломитизирующую способность» (стр. 505). Страхов называет четыре гипотезы образования глубинных вод и рассолов: гравитационная диффузия ионов через толщу осадочных пород вниз, что вызывает одновременно и осолонение вод и их метаморфизацию (Филатов); механизм самодиффузии ионов, происходящей в ионных растворах в гравитационном поле Земли (Самойлов, Соколов); поступление газовых вулканических эманаций из фундамента платформы (Дерпгольц); гравитационное просачивание вниз через толщу пород межкристалльных растворов галогенных толщ (Валяшко).

Первые три гипотезы, по мнению Страхова, не объясняют закономерностей распространения соленых вод и рассолов в земной коре. Так, гипотеза Дерпгольца якобы не подтвердилась материалами глубокого океанического бурения и может считаться полностью опровергнутой. Что касается Филатова, Самойлова, Соколова, то основанные на их концепциях термодинамические расчеты, произведенные как советскими, так и зарубежными исследователями, показали, что теоретически рассчитанное увеличение солености вод с глубиной совсем не совпадает с реально наблюдаемым приростом концентрации солей в поровых водах, вскрытых скважинами.

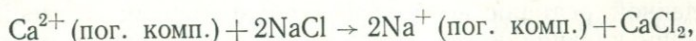
Страхов уверенно заявляет, что единственной концепцией, «удовлетворяющей совокупности факторов и позволяющей по-

нять генетическую природу подземных рассолов», является гипотеза М. Г. Валяшко. В цитируемой монографии мы читаем: «На примере территории СССР М. Г. Валяшко еще в 1963 г. убедительно показал, что в пределах континентального блока высокоминерализованные подземные воды встречаются отнюдь не повсеместно, по спорадически. Они локализованы только в тех регионах, в послерифейском разрезе которых имеются галогенные толщи, причем соленые воды стратиграфически размещаются ниже первой (если идти сверху вниз) соленосной толщи. Это обстоятельство наглядно видно из карт М. Г. Валяшко и разрезов к ним» [218, с. 505]. Из гипотезы Валяшко следует, что запасы сильно минерализованных вод в пределах платформ должны быть ограниченными. На Русской платформе начиная с мезозоя они не возобновлялись и не увеличивались, так как в мезозое и кайнозое новые галогенные толщи здесь не формировались, а могли только убывать за счет разгрузки в областях поднятий.

Поскольку монография Страхова посвящена истории развития литогенетических идей, мы считаем необходимым указать на следующий исторический факт, который, по-видимому, выпал из поля зрения названного автора. Закономерность сонахождения рассолов и соленых вод и галогенных формаций еще в 1958 г. была установлена гидрогеологом И. К. Зайцевым. Ему же принадлежит первый опыт картографического сопоставления распространения рассолов и соленосных отложений на территории СССР [78]. В дальнейшем карта парагенезиса рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями для всего земного шара была составлена в 1966 г. гидрогеологом С. И. Смирновым.

Как известно, своеобразный состав глубинных рассолов Валяшко объясняет процессами метаморфизации. Опускающиеся межкристальные рассолы взаимодействовали с породами, через которые они просачивались. Страхов приводит формулы метаморфизации для случая глинистых и карбонатных пород:

для глин



для известняков



Мы видим хорошо известные реакции Гедройца, Мариньяка и Гайдингера. По поводу реакции доломитизации по схеме Мариньяка Страхов приводит весьма показательный расчет. Он берет наиболее благоприятный для эпигенетической доломитизации случай. Через толщу известняков с пористостью 10% (что для пород уже много) просачиваются рассолы с соленостью 30%.

причем в этих рассолах присутствует только $MgCl_2$ ($NaCl + CaCl_2$ отсутствуют). И в результате своего расчета Страхов приходит к выводу, что глубинные рассолы в образовании доломитов играли совершенно ничтожную роль. Количество подземных рассолов весьма мало сравнительно с массой вмещающих их известняков, а солей магния в них и того меньше. Получается, что ничтожная масса магния метаморфизует огромные массы вмещающих известняковых пород. По образному выражению Страхова, «невольно вспоминается библейское чудо — насыщение пятью хлебами пяти тысяч человек» (стр. 509). Страхов считает подземные рассолы неподвижными. И тем не менее возникает вопрос: если хлор-магниевые рассолы в застойных условиях неспособны преобразовать известняк в доломит, то может быть сами рассолы все же метаморфизуются в хлор-кальциевые вследствие хотя бы ограниченного течения реакции Мариньяка.

Если же взять за основу представления тех исследователей, которые считают, что глубинные рассолы хотя и медленно, но движутся, то, по нашему мнению, доломитизация теоретически будет возможна, так как резервы магния будут возобновляться. Очевидно, в рассоле появятся какие-то незначительные количества $CaCl_2$, но образования типичных хлоридных кальциевых рассолов и в этом случае не произойдет, коль скоро продукты весьма медленно идущей реакции доломитизации будут уноситься потоками рассола.

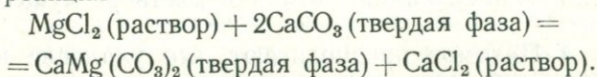
Итак, мы целиком присоединяемся к выводу Страхова, что привлекать глубинные рассолы для объяснения эпигенетических доломитов никак нельзя, а стало быть, и реакция Мариньяка в метаморфизации рассолов существенной роли играть не может. Следовательно, исходя из схемы Валяшко, которую Страхов считает наиболее приемлемой, остается один единственный способ метаморфизации опускающихся межкристалльных рассолов — это катионный обмен при фильтрации их через глинистые породы по схеме: Ca^{2+} (п. к.) $+ 2NaCl \rightarrow 2Na^+$ (п. к.) $+ CaCl_2$. Мы неоднократно писали [184, 185], что при помощи приведенной реакции невозможно объяснить ни высокой концентрации кальция в рассолах, ни их значительной минерализации (более 400 г/л), превосходящей растворимость галита. К тому же фильтрация рассолов через толщи плотных глин сверху вниз практически исключается. Надо отметить, что и сам Валяшко за последнее время наибольшие надежды возлагает на только что отвергнутую Страховым реакцию Мариньяка. Таким образом, в гипотезе Валяшко остается одно непровержимое положение — генетическая связь рассолов с галогенными толщами.

Реакция Мариньяка, несмотря на ее более чем столетнюю давность, до сих пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования. В. Г. Гуревич [66] произвел термодина-

мический расчет этой реакции и пришел к заключению, что при стандартных условиях реакция термодинамически возможна. В полученном им результате обращает внимание поразительная сходимость константы равновесия реакции Мариньяка $\left(r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$

для идеальных условий со значениями этого коэффициента, наблюдаемыми у глубинных рассолов. В связи с этим автором (Е. В. Посоховым) был проделан расчет реакции Мариньяка [184, с. 100—102; 185, с. 128—130]. Получено значение константы равновесия (320—460), коренным образом отличающееся от вычисленной Гуревичем ($\leq 5,25$), т. е. ни о какой «близости» расчетных и фактических данных величин $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$ для метаморфизованных хлоридных рассолов больших глубин» [66, с. 155] не может быть и речи.

Перейдем теперь к экспериментальному обоснованию реакции Мариньяка. Н. К. Власовой и М. Г. Валяшко [47] была поставлена серия экспериментов, в которых в качестве исходного материала использовались хлоридный магниевый раствор и карбонат кальция. При разных температурах и давлениях исследовалась реакция



Скорость этой реакции в нормальных условиях оказалась ничтожной; опыты с годичной экспозицией не дали положительных результатов. Это заставило упомянутых исследователей осуществить серию экспериментов при повышенных температурах. Опыты проводились в автоклавах. Исходными реагентами служили приготовленные хлоридные натриево-магниевые растворы, отвечающие по составу различным степеням развития солеродного бассейна и карбонат кальция. Эксперименты проводились при температуре 150 и 200° С в интервале давлений от давления насыщенного пара до 600 атм с недельной экспозицией.

Были поставлены три серии опытов. Все опыты показали замещение Mg^{2+} в растворе на Ca^{2+} твердой фазы, при этом содержание Na^+ в исходных и конечных растворах не изменялось. Что касается образующихся твердых фаз, то при температуре 150° С это, как правило, смесь кальцита с магнезитом. При температуре 200° С и при всех давлениях твердая фаза была представлена преимущественно доломитом. Полученные при 200° С растворы аналогичны по составу природным хлоридным кальциевым рассолам Иркутского амфитеатра.

Власова и Валяшко пришли к следующим выводам:

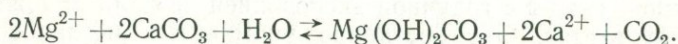
1. Экспериментально подтверждена точка зрения на генезис хлоридных кальциевых рассолов как на продукт метаморфиза-

ции рассолов хлоридного магниевго состава в результате их взаимодействия с карбонатными породами.

2. Влияние давления на образование доломита не устанавливается. Показано, что образование доломита зависит от температуры и концентрации исходных растворов.

Иные результаты получены И. Г. Кассиным и С. И. Пахомовым [104]. Они проводили эксперименты по изучению процессов взаимодействия вод с породами в том же интервале температур (150—200° С). Бескарбонатные породы не оказывали влияния на содержание магния в растворах. При взаимодействии же морской воды с породами, содержащими карбонат кальция, наблюдалось резкое снижение концентрации магния в растворе при температуре выше 100° С. Такое удаление магния сопровождалось выходом в раствор кальция. Следовательно, ионы магния, находящиеся в растворе, вытесняют кальций из карбонатных минералов. В экспериментах этих двух авторов изучаемый процесс обнаруживался лишь при температуре выше 100° С и сопровождался выделением свободной углекислоты. Отсюда можно заключить, что обмен ионов магния на кальций не является следствием доломитизации по реакции Мариньяка. При температурах 20—100° С, когда образование углекислоты не происходило, концентрация магния в растворе существенно не уменьшалась.

Киссин и Пахомов предполагают, что удаление магния из раствора связано с гидролизом его ионов при повышенных температурах



В зависимости от температуры возможно образование других основных карбонатов магния. При достаточно высокой температуре гидролиз ионов магния протекает до конца, что подтверждается выделением эквивалентных количеств углекислоты.

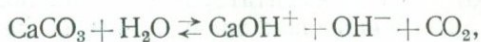
Морская вода в результате относительно длительного (24 часа) взаимодействия с известняками при 200° С приобрела следующий состав:

$$M_{32} \frac{Cl_{99}}{Na_{84} (Ca_{13}K_2)}.$$

Увеличение длительности взаимодействия воды с породой и многократная обработка породы изменяют состав раствора в том же направлении, что и повышение температуры.

Многочисленными экспериментами Киссина и Пахомова установлено, что взаимодействие с водой пород, содержащих карбонаты, при температуре 75—100° С сопровождается образованием свободной углекислоты, количество которой возрастает при повышении температуры. Они считают, что в условиях поставленных ими экспериментов углекислота образуется в результате гидролиза карбонатных минералов. Реакция гидролиза каль-

цита и магнезита схематически изображается следующими суммарными уравнениями:



Следовательно, в глубоких водоносных горизонтах с высокой пластовой температурой в составе растворенных газов должна присутствовать гидролизная углекислота.

Киссин и Пахомов приходят к выводу, что температурная метаморфизация минерализованных вод хлоридного натриевого состава приводит к обогащению их кальцием. Однако в водах, связанных с гипсоносными породами, при возрастании температуры выше 150°C содержание кальция снижается, температурная метаморфизация таких вод сопровождается уменьшением их сульфатности. Таким образом, при определенных условиях температурный фактор способствует преобразованию хлоридных натриевых вод в хлоридные натриево-кальциевые [104, с. 120].

Поскольку при проведении характеризуемых экспериментов не учитывалось давление, пользоваться изложенным выводом безоговорочно нельзя. Дело в том, что растворимость CaSO_4 чутко реагирует на изменение давления. Если при атмосферном давлении с ростом температуры растворимость этой соли действительно уменьшается, то при разных давлениях наблюдается совершенно другая зависимость. Так, при температуре 30°C растворимость ангидрита с возрастанием давления от 1 до 3000 кг/см увеличивается от 2,5 до 19 г/кг, а при 50°C — от 1,9 до 30 г/кг [138].

Следовательно, по мере погружения в недра Земли, в область высоких температур и давлений, «температурная метаморфизация» не будет сопровождаться выпадением сульфатов кальция в осадок. Наоборот, глубинные насыщенные сульфатом кальция воды при поднятии кверху будут отлагать гипс в трещинах пород, так как по мере уменьшения давления нарушается равновесное состояние растворов относительно их насыщенности сульфатом кальция. С этим же связано интенсивное осаждение гипса в трубах и нижних отверстиях насосов из насыщенных в глубинных условиях растворов, что вызывает определенные затруднения при разведке и эксплуатации нефтяных месторождений.

Итак, процессы метаморфизации при высоких температурах ведут к замене ионов Mg^{2+} воды на ионы Ca^{2+} породы, за счет чего вода обогащается хлоридами кальция, если ее первоначальный состав был морским. Следует еще отметить, что экспериментальные исследования Иоханнеса (цитирую по В. В. Красинцевой [113, с. 104] также показали, что высокая температура способствует замещению кальция на магний в карбонатных породах. Механизм рассматриваемого процесса рисуется

экспериментаторами по-разному. Как показывает термодинамический расчет, реакция Мариньяка может идти и при низкой температуре, хотя экспериментаторами это не подтверждается. По-видимому, здесь решающее значение имеет фактор времени, действие которого в лабораторных условиях нельзя проверить. Пока нет данных для категорического отрицания возможности образования доломитов в нормальных условиях по реакции Мариньяка, но в то же время нет никаких оснований приписывать этой реакции ведущую роль в формировании хлоридных вод типа IIIб.

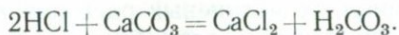
Иная трактовка генезиса крепких и сверхкрепких рассолов хлор-кальциевого типа была предложена С. Л. Шварцевым [252], который обращает внимание на высокое содержание в рассолах Ангаро-Ленского бассейна стронция и бария, в то время как эти элементы выпадают вместе с кальцием из морской воды на первой стадии ее сгущения ввиду малой растворимости их сульфатных солей. Он доказывает, что обогащение рассолов кальцием, стронцием и барием может происходить в результате растворения их сульфатов уже после захоронения рапы солеродных бассейнов. Такое растворение обуславливается восстановлением сульфатных ионов в растворе до сероводорода с последующим его удалением из системы.

Как пишет Шварцев: «Образование сероводорода ведет к обессульфачиванию вод, а это в свою очередь приводит к нарушению термодинамического равновесия, существующего между раствором и вмещающими сульфатами. Восстановление же этого равновесия возможно только путем дополнительного растворения указанных минералов. При этом если система существует длительное геологическое время и имеются условия для периодического или постоянного удаления из нее сульфатов в виде сероводорода, это будет способствовать обогащению жидкой фазы рассматриваемыми элементами до наблюдаемых в рассолах концентраций» [252, с. 24—25].

Итак, при условии контакта подземных вод с гипсом или ангидритом и удаления из них каким-то путем сульфатных ионов вследствие прогрессирующего растворения указанных минералов воды будут постоянно обогащаться ионами кальция. Но, как известно, при обессульфачивании сульфата кальция биохимическим путем образуется кальцит, сероводород и углекислота и никакого накопления ионов кальция в растворе не происходит. Но тут Шварцев ссылается на результаты исследования американских ученых, показавших, что в случае если отношение активности магния к кальцию больше единицы, из раствора выпадает не кальцит, а доломит. Основываясь на этом, Шварцев для рассолов, богатых магнием, записал реакцию десульфатизации в следующем виде:

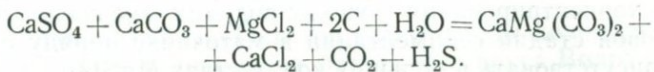


Как полагает этот автор, образующаяся соляная кислота неизбежно будет реагировать с карбонатами вмещающих пород и в первую очередь с кальцитом, а не с доломитом потому, что активность иона кальция в растворе значительно ниже активности магния



В результате в этой реакции и появляются хлориды кальция, устойчивые в растворе. Одновременно с этим образуется свободная углекислота, которая в условиях закрытой системы поддерживает высокое давление углекислого газа.

В суммарном виде реакция метаморфизации рассолов хлор-магниевого типа в хлор-кальциевый, по Шварцеву, имеет следующий вид:



Итак, процесс заключается в растворении гипса (ангидрита) и кальцита и выпадении из раствора доломита с образованием в газовой фазе углекислоты и сероводорода. Основная причина появления в рассолах хлоридов кальция — восстановление сульфатов до сероводорода. Однако для реализации обрисованного процесса, по Шварцеву, совершенно необходимы следующие два условия. Во-первых, обязательным условием является наличие во вмещающих породах сульфатных минералов, особенно гипса и ангидрита. При этом в зависимости от наличия других сульфатов воды могут обогащаться стронцием, барием и другими элементами. Второе не менее важное условие — это длительная закрытость системы, ее полная изолированность.

Приведем некоторые критические замечания по поводу изложенной концепции:

1. Исходная посылка Шварцева — реакция десульфатизации с образованием доломита — требует серьезной экспериментальной проверки.

2. Подземные рассолы чаще всего в той или иной степени изолированы от гипсоносных толщ и залегают в породах, не содержащих сульфатов вообще, и в связи с этим предложенный способ образования хлор-кальциевых рассолов теоретически мыслим только в исключительных случаях.

3. В гидрогеологических закрытых структурах исчезновение H_2S , так же как и CO_2 , весьма мало вероятно. Накопление же H_2S прекратит дальнейшее течение реакции десульфатизации.

4. В отличие от чисто химической реакции Мариньяка, предложенная Шварцевым реакция является, по существу, биохимической, так как она идет под воздействием сульфатредуцирующих бактерий. Подобные реакции возможны на определенных стадиях минерализации и при наличии в растворе органического вещества (пищи для бактерий). Изучение динамики

десульфатизационного процесса в соляных озерах показало, что при значительных концентрациях рапы (порядка 200—300 г/л) деятельность сульфатредуцирующих бактерий практически прекращается. В статье Шварцева говорится о генезисе крепких и сверхкрепких хлоридных кальциевых рассолов, которые могли произойти из хлоридных магниевых рассолов примерно той же крепости, поскольку в результате биогенной метаморфизации никакого накопления солей не происходит, а только меняется их состав. Очень мало вероятно, чтобы процессы десульфатизации могли оказать метаморфизирующее влияние на состав рассола Ангаро-Ленского артезианского бассейна (крепость 400—500 г/л), о которых пишет Шварцев.

5. Десульфатизация рассолов с образованием доломитов по предложенной схеме не может иметь места и на более ранних стадиях концентрирования морских вод, так как после гипсовой и галитовой стадии седиментации в маточнике наряду с $MgCl_2$ будет присутствовать в больших количествах $MgSO_4$.

Таким образом, предложенная реакция еще менее пригодна для объяснения происхождения хлоридных кальциевых рассолов, чем реакция Мариньяка.

Кажущаяся легкость с помощью химических реакций объяснить генезис хлоридов кальция в подземных водах вдохновляет некоторых исследователей изобретать все новые варианты. Недавно И. Н. Стуруа [219] предложил такую реакцию:



Выделяющийся из магмы HCl воздействует в окислительных условиях на осадочные породы, содержащие карбонатные материалы, что, по мнению Стуруа, и приводит к образованию хорошо растворимого $CaCl_2$.

Многие исследователи защищают другую концепцию о генезисе доломита, согласно которой образование доломитного материала могло происходить в древних морских бассейнах с нормальной соленостью путем или непосредственного осаждения, или при доломитизации карбонатного ила в раннедиагенетическую стадию. Результаты опытов в этом отношении показали [151], что осаждение протодоломита из «хлоридно-карбонатных растворов» с общим содержанием хлоридов, близким к их количеству в современной океанической воде, возможно.

Благоприятными факторами при этом являются: 1) присутствие в растворе ионов Mg и Ca с соотношением, близким к единице; 2) высокая карбонатная щелочность и высокая величина pH (более 8), обеспечивающая повышение концентрации иона CO_3^{2-} . Белобородов и его соавторы, производившие опыты по химическому осаждению доломита, считают, что в рифейской атмосфере было больше CO_2 , чем в современной. Некоторый сдвиг в карбонатной системе в сторону увеличения ионов CO_3^{2-} мог также осуществляться путем возрастания величины pH за

счет растворения в морской воде аммиака, который, по-видимому, еще присутствовал в рифейской атмосфере [151].

Итак, хотя из современной морской воды доломит не выпадает, он, по-видимому, все же отлагался в древних морских бассейнах с несколько отличным солевым составом вод и при ином газовом составе атмосферы.

Любое объяснение генезиса природных вод необходимо увязывать с геологическими и гидрогеологическими данными. Если проследить размещение хлоридных рассолов типа IIIб в земной коре, то, за исключением отдельных случаев, мы не установим генетической связи с петрохимическими особенностями вмещающих их горных пород. Они залегают в разнообразных отложениях, причем в таких химически инертных породах, как кварцевые пески. Эти рассолы встречаются и в трещинах изверженных пород.

Как отмечает М. С. Галицин [52], рассолы доломитизированных известняков и доломитов фаменского яруса Волго-Камского артезианского бассейна содержат в 1,5—4 раза меньше кальция, чем рассолы песчаников и алевролитов франского и живетского ярусов.

Если доломитизацию и альбитизацию считать факторами формирования рассолов типа IIIб, то этими процессами нельзя объяснить региональное распространение рассолов.

В разное время были выдвинуты гипотезы «осмотического сгущения подземных вод» (П. Н. Палей, 1948), «подземного испарения» (М. Е. Альтовский, 1958), «гравитационной дифференциации ионов» (К. В. Филатов, 1956), «самодиффузии» (О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов, 1957), «диффузии» (С. И. Смирнов, 1971). Содержание этих гипотез с критическими замечаниями, за исключением последней, изложено в монографии автора [185]. Любопытна судьба этих гипотез. Наиболее сокрушительной критике они подвергаются именно с физико-химической стороны. Так, на серьезные противоречия в гравитационной гипотезе указали О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов [201]. В свою очередь К. В. Филатов [237] вполне правильно отмечает, что гипотеза самодиффузии, несмотря на ее стройность, не может объяснить причин гидрохимической зональности. С. И. Смирнов [209, с. 13] категорически отрицает какое-либо геологическое или геохимическое значение процесса самодиффузии.

Появление тех или иных физико-химических гипотез представляет значительную ценность в том отношении, что хотя они вряд ли способны решить гидрогеологическую проблему формирования рассолов, но выдвигаемый ими в качестве ведущего новый фактор получает всестороннее освещение. В связи с этим остановимся на представлениях С. И. Смирнова.

Этот исследователь проблеме происхождения солености подземных вод седиментационных бассейнов посвятил специальную

монографию, в которой дана характеристика процессов формирования химического состава вод на основе теории и методов термодинамики и физико-химической гидродинамики [209]. В книге уделено исключительное внимание диффузионным и конвекционным процессам, играющим, по мнению автора, ведущую роль в механизме образования рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов. Следует подчеркнуть совершенно новый и оригинальный подход Смирнова к решению довольно старой проблемы генезиса глубинных рассолов. Такого рода теоретических исследований пока нет не только в отечественной, но и в зарубежной литературе.

Но сначала о терминологии. С. И. Смирнов заменил термин «общая минерализация» термином соленость, считая эти термины синонимами. Существенным преимуществом этой замены является, по автору, краткость. Поскольку такого рода «терминологические усовершенствования» нередко находят подражателей, что усложняет и без того запутанную гидрогеологическую и гидрохимическую терминологию, следует остановиться на этом вопросе.

Во-первых, существует термин «минерализация». Приставка «общая» является излишней, поскольку никакой другой минерализации нет. Следовательно, указанное преимущество отпадает. Во-вторых, минерализация и соленость не одно и то же. Минерализация — это сумма найденных при анализе минеральных веществ. В нее входят не только растворенные соли, но и кислоты. Встречаются природные воды, минерализацию которых создают почти целиком серная и соляная кислоты ($pH=2$). Под «соленостью» же понимается только содержание солей в воде — термин, широко применяемый в океанологии. Для подземных же вод и рассолов этот термин не пригоден, так как среди них кислые разновидности встречаются относительно часто.

Нельзя присоединиться к трактовке Смирновым термина «парагенезис». Он пишет, что рассолы выщелачивания парагенетически связаны с соленосными отложениями, поскольку их повышенная соленость является результатом выщелачивания и рассеивания вещества галогенных формаций. Указанную связь парагенезисом называть никак нельзя, тем более что сам по себе растворитель (вода) имеет атмосферное происхождение. Ведь став на позиции упомянутого автора, мы должны бы континентальные гидрокарбонатные кальциевые воды считать парагенетически связанными с морскими известняками, если они сформировались путем выщелачивания последних. Такого рода «парагенезисов» можно провести бесчисленное множество.

В рассматриваемом случае удобнее говорить об ассоциации вод и рассолов выщелачивания с теми или иными горными породами. Под парагенезисом же подразумевается совместное нахождение минералов, объясняющееся генетической связью между ними.

По А. Г. Бетехтину, под парагенезисом следует понимать не просто ассоциацию минералов, а лишь группу минералов, совместно образовавшихся на той или иной стадии развития процесса минералообразования [20, с. 138].

Как известно, кроме рассолов выщелачивания, существуют еще седиментационные подземные рассолы морского происхождения, приобретающие высокую минерализацию в морских усыхающих бассейнах, в которых происходила садка солей. Именно эти рассолы можно считать парагенетически связанными с галогенными отложениями.

Мы остановились только на тех терминологических особенностях работы Смирнова, которые прямо или косвенно имеют отношение к нашей теме. Из всех концепций формирования рассолов седиментационных бассейнов Смирнов отдает предпочтение физико-химическим, так как они «ближе учитывают сущность геологических процессов, ближе соответствуют геологическому мышлению» [209, с. 7]. Седиментационная гипотеза захороненных рассолов, утверждает он, по существу, отрицает развитие, изменение солености подземных вод. «Одна из главных координат всех геологических процессов — время — этой гипотезой, по существу, не учитывается» (там же).

Любопытно отметить, что подобная критика с диалектических позиций имела место и ранее. Так, М. А. Гатальский [53] характеризовал седиментационную гипотезу как некое метафизическое извращение. «По своему существу понятия: «погребенные воды», «захороненные воды», «застойные воды» — глубоко реакционны и в корне противоречат диалектическим законам о непрерывном движении, изменении и развитии материи. Они тормозят научную мысль ученых нефтяной промышленности и самым решительным образом должны быть осуждены и отвергнуты как устаревшие и вредные» (стр. 48).

Действительно, вся природа представляет собой никогда не прекращающийся процесс изменения, обновления, развития. Отсюда, однако, вовсе не следует, что в этом безостановочном потоке изменений нет ничего устойчивого, определенного. Материалистическая диалектика, не признавая абсолютного покоя и абсолютной устойчивости, в то же время допускает существование относительного покоя как частного случая движения. Применяя это положение диалектики к геологическим процессам, следует учитывать их огромную продолжительность. Считается общепризнанным длительное существование отдельных материков, кристаллических щитов, океанов, что не противоречит принципам диалектики. С точки зрения седиментационной гипотезы пребывание рассолов в погребенном состоянии признается весьма длительным, но не вечным. На каком-то этапе развития геологической структуры, вмещающей рассолы, последние выводятся из состояния временного (в геологическом смысле) покоя и вовлекаются в общий круговорот.

Что касается отрицания изменения солености подземных вод, то даже пишущий эти строки, будучи сторонником наиболее «консервативного течения», не считает их идентичными первоначально погребенным рассолам. Они преобразовывались в течение времени, но в большинстве случаев носят унаследованный характер, т. е. в той или иной степени отражают состав древних морских бассейнов.

Главной задачей работы Смирнова являлось изучение и количественная характеристика основных видов переноса минерального вещества в подземных водах седиментационных бассейнов под влиянием планетарных (геотермического и геогравитационного) и региональных (концентрационных) полей. Перенос может происходить одним из двух теоретически возможных способов: во-первых, посредством диффузии и, во-вторых, посредством конвекции — переноса массы движущимися жидкостями.

Согласно Смирнову, основными факторами, определяющими распределение солености подземных вод в региональном плане и соответственно формирование гидрохимических структур артезианских бассейнов, является конвективная и молекулярная (концентрационная) диффузия. При этом в вертикальном разрезе бассейнов перенос вещества осуществляется в основном по механизму молекулярной диффузии, внутри пластов — по механизму конвективной диффузии» [209, с. 27].

Рассматриваемый труд посвящен исследованию механизма образования рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов. Однако в нем нет объяснения химического состава рассолов и, в частности, не обсуждается проблема происхождения хлоридов кальция в рассолах. Основной причиной формирования рассолов и соленых вод считаются диффузионные процессы, причем рассматриваются только бинарные растворы, содержащие растворитель (H_2O) и одно растворенное вещество ($NaCl$). Влияние других солей на величину химических потенциалов, вызывающих диффузию, не учитывается.

Смирнов располагал ограниченными данными измерений коэффициентов диффузии отдельных образцов пород и эти данные распространил на геологические толщи очень большой мощности, считая такой метод вполне правомерным. Диффузия минеральных веществ рассолов идет снизу вверх и компенсационная диффузия воды сверху вниз. Из-за большой концентрации рассолов диффузия воды должна протекать значительно медленнее, чем диффузия растворенного вещества. С точки зрения диффузионных процессов выделена особая группа галогенных пород. Ископаемая соль практически лишена пористости, фильтрационно непроницаема. Вследствие отсутствия в ней свободной воды диффузия в соли протекает очень медленно — на 14—20 порядков медленнее, чем в водоносных породах [209, с. 87].

Используя уравнения массопереноса, Смирнов вычислил максимальные мощности пористых сред, водная фаза которых подверглась полному обессоливанню за определенный промежуток времени. Результаты этих вычислений сведены в таблицу, из которой видно, что мощность обессоленной толщи пород, например для плейстоцена (2 млн. лет), достигает в глинах 60 м, а в песках 160 м, для триаса (240 млн. лет) — в глинах 710 м и песках 1880 м и для кембрия (570 млн. лет) — в глинах 1090 м и песках 2880 м.

Кроме того, приводится следующая интересная таблица.

Таблица 16

Время обессоливания поровых вод осадочных формаций мощностью h ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм), по С. А. Смирнову

| h м | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 | 2000 |
|-----------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| τ млн. лет { глина | 1,3 | 5,3 | 21,3 | 133 | 533 | 2130 |
| { песок | 0,2 | 0,8 | 3,0 | 19,0 | 76,3 | 305 |

Приведенные в табл. 16 данные представляют большой теоретический интерес. Они указывают на важную роль диффузионных процессов в рассолении и засолении подземных вод, в формировании их химического состава. Значение этого фактора ранее явно недооценивалось или даже игнорировалось. Тем не менее эти данные следует рассматривать как предварительные, требующие серьезного экспериментального обоснования. Ведь точность полученных результатов зависит не столько от применяемых формул, сколько от надежности исходных данных и правильности принятых предпосылок.

Однако Смирнов делает далеко идущие выводы. Наименьшие скорости диффузионно-молекулярного рассоления наблюдаются в глинистых породах с высокой степенью геостатического уплотнения, в которых создаются наиболее благоприятные условия для накопления и геологически длительного сохранения поровых рассолов. Но, как он пишет, даже в этом случае диффузионное обессоливание поровых рассолов осадочных формаций происходит очень быстро. «Мощности обессоливаемых таким образом осадочных образований, варьирующих у глин докайнозойского возраста от 500 до 1000 м, соизмеримы с реальными мощностями глинистых формаций седиментационных бассейнов. Это означает, что сохранение ископаемого минерального вещества древнее кайнозойского возраста в поровых водах осадочных формаций реальной мощности едва ли возможно. Это означает также, что не может быть регионально распространенных погребенных вод морских водоемов и рассолов солеродных бассейнов мезозойского и тем более палеозойского возраста, так как в истории любого седиментационного бассейна были периоды, когда над солеными подземными водами и рассолами (или под ними, или между ними) имелись менее минерализован-

ные воды относительно активного водообмена, напорные или грунтовые» [209, с. 88].

Как исключение Смирнов допускает «внутрисолевые скопления рассолов, миграция которых через толщу галоидов затруднена из-за отсутствия у последних достаточной фильтрационной и диффузионной проницаемости» [там же, с. 89].

На молекулярно-диффузионный массоперенос в подземных водах оказывают влияние геотемпературные и геогравитационные поля. Эти поля вызывают термодиффузионный и бародиффузионный перенос вещества в противоположных направлениях: компоненты вод с наибольшим молекулярным весом под влиянием градиента геотермального поля стремятся диффундировать в направлении снижения температуры, т. е. снизу вверх. Эти же компоненты под влиянием геогравитационного поля стремятся диффундировать в сторону наибольших давлений, т. е. снизу вверх.

Таким образом, в большинстве седиментационных бассейнов протекает одновременно термодиффузионный, бародиффузионный и концентрационно-диффузионный перенос вещества подземных вод. Сопоставляя значения этих трех видов массопереноса в бинарных растворах, Смирнов пришел к выводу, что потоки вещества, возникающие в результате термодиффузии и бародиффузии, при равных градиентах движущих сил очень малы по сравнению с потоками вещества вследствие концентрационной диффузии. Концентрированная диффузия в системах, далеких от состояния равновесия, играет в покоящихся подземных водах основную роль в переносе минерального вещества.

По мнению Смирнова, геостатическое вытеснение седиментационных вод глинистых формаций, не может быть причиной засоления пресных пластовых вод водоносных горизонтов в эпигенетической стадии развития седиментационных бассейнов, как это предполагается некоторыми исследователями.

Опыт региональных гидрогеологических исследований не согласуется с этим мнением. Так, по подсчетам А. Н. Султанходжаева [222], в пределах Ферганского артезианского бассейна в результате гравитационного уплотнения глинистых пород выделилось 26 686 км³ поровых вод, что обеспечивает четыре цикла водообмена по пластам коллекторов. Такое поступление в коллектор поровых вод создает значительное упругое напряжение, противостоящее глубокому внедрению инфильтрационных вод.

Для выявления пространственной связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями Смирновым составлена наглядная карта с нанесением тех и других для всего земного шара и матрица. Этот автор установил, что большинство седиментационных бассейнов земного шара содержит в своем осадочном чехле или фундаменте галогенные формации, представленные в 89 бассейнах хлоридными породами, а в 36 бассейнах сульфатными. Более отчетливо про-

является преобладание соленосных бассейнов на древних платформах (эпибайкальских, эпикаледонских и эпигерцинских). Галогенные породы отсутствуют в многочисленных, но небольших бассейнах, приуроченных к области кайнозойского тектогенеза по периферии Тихого океана (бассейны Камчатки, Сахалина, Японии, Зондских островов, Калифорнии), а также в мезозойских и третичных образованиях Австралии и в бассейнах центральной внутриматериковой и южной частях Африки, где начиная с раннего палеозоя господствовали континентальные условия осадконакопления.

В 73 бассейнах наиболее минерализованные подземные воды представлены рассолами, в 32 — солеными водами, а в 27 бассейнах отмечены только пресные и солоноватые воды.

В конечном счете Смирнов приходит к кардинальному выводу, что повышенная соленость подземных вод является, как правило, результатом диффузионного выщелачивания и рассеяния минерального вещества галогенных формаций. Это означает, что «одновременное сонахождение или отсутствие эвапоритов и минерализованных подземных вод является исключительно устойчивой закономерностью, свойственной седиментационным бассейнам и может поэтому рассматриваться как эмпирический закон». Смирнов формулирует следующим образом: «Подземные рассолы и соленые воды регионально распространены только в тех докайнозойских бассейнах, в осадочном чехле или фундаменте которых имеются галогенные и засоленные формации. В палеогеновых и плейстоценовых бассейнах, в осадочном чехле которых развиты морские отложения, соленые воды могут быть регионально распространены как при наличии, так и при отсутствии галогенных формаций» [209, с. 177].

По убеждению этого автора, проблема генетической связи рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов с галогенными формациями геологическими методами не может быть решена. О существовании же палеогидрогеологического метода он вообще не упоминает. Достаточно точное, стройное и однозначное решение этой проблемы, пишет Смирнов, можно получить на основе термодинамики методом химических потенциалов. «Диффузия является всюдным физико-химическим процессом миграции вещества как в костных, так и в живых телах нашей планеты, в любом их агрегатном состоянии — газообразных, жидких и твердых» [там же, с. 190].

По поводу «всюдности» диффузионного процесса приведем одно возражение. Характерным для живых тел является то, что в них движение веществ с очень большой скоростью происходит не только согласно градиенту, но и главным образом против градиента концентрации. Следовательно, законы диффузионного перемещения веществ не всегда распространяются на живые тела. Так, например, калий обычно накапливается в растительных и животных клетках в такой степени, что его концентрация

здесь во много раз превосходит концентрацию в окружающей среде.

В критической статье Н. Б. Вассоевича с соавторами [37] приводится ряд возражений против «диффузионной» гипотезы. Приведем, по нашему мнению, наиболее серьезные из них.

1. Присутствие соленых и рассольных вод в кристаллических и метаморфических породах древних щитов (Балтийского, Украинского, Алданского), в которых нет и признаков галогенных отложений.

2. Фактические значения коэффициента диффузии хлористого натрия взяты Смирновым по экспериментальным данным слабо уплотненных пород. Для плотных же глинистых пород соответствующие значения гораздо меньше, иногда $n \cdot 10^{-10}$ см²/с. При таких величинах путь длиной в 1 км диффузионный поток должен преодолеть миллиарды лет.

3. На пластах каменной соли залегают обычно не толщи пористых осадочных пород, как допускает Смирнов, а мощные толщи гипсов, доломитов, мергелей, глин, т. е. пород, диффузионно малопроницаемых или непроницаемых, и, кроме того, требуется доказать, что в неподвижный рассол, насыщенный по хлористому натрию, могут поступать дополнительные порции его из твердой залежи соли.

4. Допуская, что соленые и рассольные воды формируются только в результате выщелачивания галогенных отложений, Смирнов не объяснил, почему же в таком случае химический состав подземных рассолов и многих соленых вод существенно отличается от химического состава тех вод, которые могли образоваться путем растворения галита.

В заключительной части своей монографии Смирнов вполне правильно отмечает, что «изучить механизм явления — это значит определить совокупность, последовательность и относительную эффективность процессов, формирующих явление» (стр. 212). Всю же эту «совокупность» он свел к процессам диффузии и полностью игнорировал другие факторы, влияющие на химию вод седиментационных бассейнов. Он теоретически доказал возможность в соответствующих условиях образования рассолов и соленых вод путем диффузионного выщелачивания, но при этом впал в крайность, придав этому фактору универсальное значение.

В. В. Красинцева [113] на основании своих экспериментальных исследований по выщелачиванию образцов природных солей и керна горных пород пришла к заключению, что, как правило, в полученном растворе накапливаются наиболее растворимые компоненты в большем количестве, чем в выщелачиваемой соли. Отношение Cl : Br в водных растворах всегда меньше, чем в самой соли. Так, при частичном растворении галита состав образующихся растворов существенно отличается от состава самого галита. Эти растворы обогащены магнием, бромом и калием.

Согласно Красинцевой, в пределе при полном химическом равновесии воды с соляными отложениями состав сформировавшегося водного раствора должен соответствовать составу маточного рассола, из которого отлагались данные соли. Однако приближенное химическое равновесие можно установить только в зоне весьма замедленного движения подземных вод. Исходя из своих опытов с немногочисленными образцами пермских солей Ташлинского района (Оренбургская область), Красинцева считает, что равновесные рассолы должны обогащаться наиболее растворимыми хлоридами и бромиды магния, т. е. по преобладающим ионам являться хлоридными магниевыми. Таков именно генезис, по мнению Красинцевой, подземных рассолов Ташлинского района, залегающих на глубине 800—830 м и связанных с пермскими соленосными отложениями.

Состав подземных рассолов Ташлинского района:
скважина 1

$$M_{350} \frac{Cl100}{Mg83 (Na11Ca6)},$$

скважина 1 (фонтан)

$$M_{355} \frac{Cl100}{Mg80 (Na13Ca6)},$$

скважина 5

$$M_{352} \frac{Cl100}{Mg73Na26},$$

скважина 8

$$M_{355} \frac{Cl100}{Mg72Na27 (Ca1)}.$$

Рассматриваемые рассолы являются хлоридными магниевыми или натриево-магниевыми. Содержание брома в них колеблется от 3 до 5 г/л, хлор-бромное отношение находится в пределах 50—70.

Аналогичные экспериментальные исследования были поставлены Красинцевой с образцами керна пород Ангаро-Ленского бассейна. Здесь на различных глубинах в трещиноватых доломитах усольской свиты (нижний кембрий) среди пластов каменной соли и ангидритов залегают высококонцентрированные предельно насыщенные хлоридные кальциевые рассолы. В песчаниках мотской свиты были вскрыты хлоридные натриево-кальциевые рассолы меньшей минерализации, сходные по составу с поровыми растворами пород мотской свиты.

Приведем состав некоторых растворов, отжатых после увлажнения образцов керна Ангаро-Ленского бассейна, по данным Красинцевой:

образец 1

$$M_{145} \frac{Cl98}{Ca45Mg42(Na6K6)},$$

образец 2

$$M_{263} \frac{Cl100}{Na66(Ca16Mg15K4)},$$

образец 5

$$M_{153} \frac{Cl99}{Na50Ca40(Mg7K3)},$$

образец 6

$$M_{112} \frac{Cl98}{Ca60(Mg20Na16K3)},$$

образец 7

$$M_{59} \frac{Cl57}{Ca41Na39(Mg11K8)}.$$

Как видим, растворы относятся к хлор-кальциевому (IIIб) типу. По преобладающим ионам их следует назвать хлоридными кальциевыми, магниевыми-кальциевыми, натриево-кальциевыми и даже натриевыми. Последние, очевидно, образовались при растворении галита. В рассматриваемом случае растворы оказались обогащенными в большей степени кальцием, чем магнием. Используя тезис Красинцевой: состав равновесных с солями растворов соответствует составу маточных рассолов, мы должны неизбежно прийти к заключению, что маточные рассолы кембрийских соляных отложений Ангаро-Ленского бассейна были обогащены кальцием и магнием, а воды самого солеродного бассейна принадлежали к хлор-кальциевому типу. Однако Красинцева предлагает другое, более сложное объяснение. Указанный состав растворов, а также подземных высококонцентрированных рассолов Ангаро-Ленского бассейна она считает вторичным. На ранних этапах существовали хлоридные магниевые маточные рассолы, а затем в условиях замедленного водообмена шел длительный и однонаправленный процесс взаимодействия этих рассолов с карбонатными породами по известной схеме Мариньяка. В результате, с одной стороны, образовались доломиты, а с другой — хлоридные кальциевые рассолы.

Такое объяснение находится в резком противоречии с данными геологического изучения доломитов. Согласно Я. К. Писарчик [165], доломиты названного бассейна имеют первичное, а не вторичное происхождение, т. е. являются седиментационными. И кроме того, хлоридные кальциевые рассолы развиты здесь не только в доломитах, но в самих солях и других породах.

Коснемся взглядов И. К. Зайцева, более полно изложенных им в монографии [80], о закономерностях формирования мине-

ральных вод, к числу которых относятся и рассолы, являющиеся промышленными источниками солей, брома, иода и т. д. Раздел о генезисе рассольных вод в этой главе написан Зайцевым. Зайцев в корректной форме привел критические замечания о высказываниях автора по данной проблеме, изложенные в статье [179]. Эта критика была бы более полезной, если бы разбору были подвергнуты монографические работы [184, 185], в которых дано несколько отличное и более обоснованное изложение точки зрения автора на происхождение рассолов.

Как и в прежней нашей полемике, главное возражение И. К. Зайцева сводится к тому, что хлориды кальция присутствуют не только в седиментационных докембрийских рассолах, но и в породах разного возраста, в том числе в соленосных дочетвертичных отложениях залегают рассолы с высоким содержанием хлоридов кальция. «Данные химического состава рассолов из соленосных отложений разного возраста,— пишет Зайцев,— показывают, что между солеродными бассейнами разного возраста нет той принципиальной разницы, которая должна бы быть при реальном существовании «хлор-кальциевых морей» [80, с. 182]. И далее «... в настоящее время имеется много данных, указывающих на то, что хлориды кальция распространены не только в подземных водах в закрытых непроточных недрах земли, но и в грунтовых, почвенных, речных и лагунных водах, формирующихся в определенных условиях» (стр. 188). Между составом рапы и солей современных озер и солями неогенового, пермского и кембрийского возраста принципиальной разницы нет... Все указывает на необоснованность мнения Е. В. Посохова о том, что хлориды кальция не образуются на поверхности земли» (стр. 182).

В качестве доказательства на стр. 182 цитируемой монографии приложена таблица химического состава рапы и солей современных озер и ископаемых солей разного возраста. Действительно, как видно из этой таблицы, все соли и рапа содержат примесь CaCl_2 в тех или иных количествах. Больше всего CaCl_2 (10,7%) в рапе оз. Красного (Крым). Присутствует CaCl_2 (до 3,2%) даже в солях оз. Таволжанского (Казахстан). Последнее наряду с другими озерами Казахстана нами изучалось. В садочных солях оз. Таволжанского нет хлоридов кальция, да и не может быть, поскольку в рапе их тоже нет. Зайцев привел результаты неточного старого анализа соли. Он игнорировал монографию автора [174], написанную на базе 10-летних исследований соляных озер Казахстана. Собранный нами разносторонний обильный фактический материал позволил сделать следующий эмпирический вывод. В озерах многих районов (Прибалхашье, Приаралье и др.) хлориды кальция совсем отсутствуют. На обширной территории Центрального Казахстана нами были зарегистрированы только три озера слабовыраженного хлор-кальциевого типа (IIIб). В питании их принимают участие глубин-

ные хлор-кальциевые воды. Довольно частое появление таких озер в Западном Казахстане также обязано наличию здесь хлор-кальциевых подземных вод, выходящих во впадинах на земную поверхность. Этой же причиной объясняется принадлежность некоторых крымских озер к хлор-кальциевому типу.

Как пример рек, которые содержат хлориды кальция, Зайцев [79] называет Лену и Нижнюю Тунгуску. Просматривая опубликованные Гидрометслужбой материалы по этим рекам, мы же обнаружили в их водах хлоридов кальция. В меженный период эти реки относятся к типу IIIa, т. е. в них содержатся хлориды магния [187].

Появление невысоких концентраций CaCl_2 в поверхностных водоемах, почвенных и грунтовых водах за счет реакции катионного обмена вполне возможно. Мы никогда этого не отрицали. Однако в поверхностных условиях хлориды кальция становятся неустойчивыми ввиду присутствия там солей антагонистов. Поверхностные, грунтовые и подземные воды других горизонтов зоны свободного водообмена относятся преимущественно к типам I, II и IIIa, т. е. они содержат такие компоненты, как NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 и др., являющиеся по отношению к CaCl_2 антагонистами, что мешает накоплению его в водах верхней зоны.

Зайцев ссылается на данные почвоведов, из которых следует, что при высокой степени засоления почв появляются хлориды кальция не только в растворах, но и в виде твердых солей. Без приведения конкретных данных такое доказательство является неубедительным. Почвоведы пользуются своей особой классификацией и терминологией и их названия вод по химическому составу не совпадают с принятыми в гидрогеологии и гидрохимии. Это обстоятельство нередко вводит в заблуждение гидрогеологов. Здесь уместно выразить удивление по поводу терминологии самого И. К. Зайцева. Для нас остается загадкой, какой классификацией он пользовался, называя морскую воду сульфатно-хлоридной магниевонамиевой [80, с. 173], ведь в ней содержится ионов SO_4 всего 9,3% экв, а ионов Mg 17,6% экв.

Для обоснования своей концепции Зайцев ссылается на монографию В. С. Самаринной [200], установившей широкое распространение хлоридов кальция в грунтовых водах Прикаспийской впадины. Однако подобные же сведения можно найти и в более ранней работе автора. Произведенная обработка результатов анализа 1560 проб грунтовых вод Западного Прикаспия [180] показала широкое разнообразие их состава, выраженного всевозможными сочетаниями ионов, что подчеркивает сложность их формирования. Преобладающее значение имеют воды типа IIIa, что связано с морским происхождением ионно-солевого состава вод района. На долю же вод типа IIIб (хлор-кальциевых) приходится 20,7%. Содержание в них хлоридов кальция не превышает 5—10% экв и только в единичных случаях достигает

40—50% экв. Образование вод с высокой концентрацией хлоридов кальция мы не считаем возможным объяснить реакциями катионного обмена, так как кальций сильнее адсорбируется коллоидами, чем натрий. Внимательный анализ гидрогеологической обстановки доказывает связь подобных вод с подтоком глубинных рассолов типа IIIб.

Автор целиком присоединяется к утверждению Зайцева, что «для объяснения процессов накопления хлоридов кальция в подземных водах в сравнительно небольших количествах нет нужды прибегать к малообоснованным гипотезам существования в прошлом хлор-кальциевых морей» [80, с. 183]. Действительно, небольшие концентрации CaCl_2 в водах, порядка 10—20% экв, а в некоторых случаях даже до 30% экв, можно интерпретировать реакциями катионного обмена. Однако к гипотезе «хлор-кальциевых» морей мы вынуждены первоначально прибегнуть именно для обоснования генезиса рассолов с более высоким относительным и абсолютным содержанием хлоридов кальция, ибо существующие трактовки происхождения таких рассолов являются противоречивыми и неубедительными. Но если мы учтем широкое развитие «хлоркальциевых» вод в разных по составу породах, в том числе и в химически инертных кварцевых песках, то и малые концентрации в водах CaCl_2 не всегда удастся объяснить течением обменных реакций.

В цитируемой монографии [80] Зайцев не приводит новых доказательств. Он правильно констатирует, что все большее число исследователей склоняется к тому, что хлоридные магниевые рассолы могут превратиться в хлоридные кальциевые путем обменных реакций. Но ведь научные вопросы не решаются большинством голосов. Механизм указанного превращения до сих пор удовлетворительно не раскрыт. Как и все сторонники такого способа образования хлоридных кальциевых вод, Зайцев называет обменные реакции при взаимодействии магниевых рассолов с известняками (реакция Мариньяка) и реакции адсорбционного обмена по схеме



С помощью этой реакции Зайцев пытается объяснить высокую минерализацию хлоридных кальциевых рассолов и приводит следующее рассуждение. Например, рапа на стадии садки карналита имеет минерализацию 345,5 г/кг при содержании MgCl_2 218,4 г/кг, а рапа, соответствующая эвтонике, имеет минерализацию 317,5 г/кг при содержании MgCl_2 308,5 г/кг. При полной замене магния кальцием общий вес рассола в первом случае увеличивается на 36,5 г/кг, а во втором на 51,6 г/кг. Тем не менее о полной замене ввиду большей энергии вхождения в поглощающий комплекс пород у Ca^{2+} , чем у Mg^{2+} , здесь не может быть и речи. При наступлении равновесия в водной фазе по-прежнему будет доминировать магний и сформируются

хлоридные кальциево-магниевые рассолы. Просматривая многочисленные таблицы в монографии Зайцева и Толстихина [80], изображающие химический состав рассолов разнотипных артезианских бассейнов СССР, нетрудно заметить постоянную принадлежность этих рассолов к более или менее четко выраженному типу IIIб. Ионы магния в них, как правило, занимают третье место. Рассолы с высокой концентрацией магния встречаются крайне редко.

Приведем формулы Курлова рассолов из цитируемой монографии, в которых Mg занимает первое или второе место (минерализация в г/кг).

Ангаро-Ленский бассейн, скважина 6-Р, глубина 2126—2465 м

$$M_{259} \frac{\text{Cl}98 (\text{Br}1)}{\text{Ca}65 (\text{Mg}21\text{Na}9)}.$$

Южная часть Оленекского бассейна, скважина 99, глубина 218 м

$$M_{84} \frac{\text{Cl}98 (\text{SO}_41)}{\text{Mg}38\text{Ca}37 (\text{Na}20)}.$$

Эти рассолы приурочены к водоносным горизонтам кембрийского возраста. Во втором примере поражает низкая минерализация рассола.

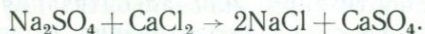
Нельзя согласиться со смелым утверждением Зайцева об отсутствии принципиальной разницы между составом рапы и солей современного, пермского и кембрийского возраста. Здесь он становится на позиции однообразия, получившего название принципа униформизма, теоретическая и фактическая несостоятельность которого доказана как с геологической, так и философской точек зрения. Масштабы соленакопления в перечисленные геологические периоды были совершенно различными. Они отличались друг от друга не только в количественном, но и в качественном отношении.

Проблеме происхождения подземных рассолов много уделял внимания Л. Н. Капченко [97—100]. Согласно ему, главной чертой, отличающей пластовые соленые и рассольные воды глубоких горизонтов осадочной оболочки от поверхностных и грунтовых вод зоны гипергенеза, является весьма частое присутствие CaCl_2 наряду с низким содержанием сульфатов. В сравнительно меньшем числе артезианских бассейнов глубокие пластовые воды пониженной минерализации преобразуются путем накопления NaHCO_3 и резкого сокращения содержания Ca^{2+} (Сахалин, Западная Сибирь, Селенгинская и Зея-Буреинская впадины, Южно-Каспийский бассейн и др.). Преобразование подземных вод в хлор-кальциевый тип начинается чаще всего с 20—30 г/л, причем минерализация преобразованных вод достигает 500—600 г/л. По гидрокарбонатно-натриевому пути пластовые воды преобразуются при минерализации до 30—40 г/л, а иногда

и до 60—70 г/л. Приурочены они к чехлам артезианских бассейнов, сложенных как правило, терригенными фациями несколько опресненных и солоноватых морских и континентальных бассейнов.

Основываясь на представлениях таких крупных авторитетов, как В. И. Вернадский, А. П. Виноградов, Н. М. Страхов, Л. Н. Капченко приходит к выводу, «что благоприятный период для существенного накопления в морях CaCl_2 , равно как и хлоридов магния, железа, алюминия и т. д., закончился в глубоком докембрии, и к началу палеозоя гидросфера уже имела солевой состав, близкий к современному, отличаясь лишь несколько большим абсолютным содержанием магния, кальция, хлора (до 30 г/л) и гидрокарбонатов и несколько меньшим содержанием натрия и сульфатов» [100, с. 37]. Но если мы мысленно увеличим в современной океанической воде содержание Mg , Ca , Cl_2 и уменьшим Na и SO_4 , соотношение $\text{Cl} < \text{Na} + \text{Mg}$, свойственное для современного океана, изменится на $\text{Cl} > \text{Na} + \text{Mg}$, т. е. океаническая вода в палеозое содержала то или иное количество CaCl_2 . С этим обстоятельством, по нашему мнению, как раз было связано существование хлор-кальциевых морей, в которых после садки галита маточная рапа обогащалась не только хлоридами магния, но и кальция.

Тем не менее Капченко отрицает возможность широкого развития в палеозое хлор-кальциевых морей и, стало быть, производных от них седиментационных вод. Как он считает, этому препятствует возникший с конца докембрия углекислотно-сернокислотный тип выветривания, в результате которого континентальные воды содержали NaHCO_3 , Na_2SO_4 . Следовательно, имели место реакции, выводящие из морских вод хлориды кальция:



Точно такое же возражение против возможности существования «хлор-кальциевых» морей в протерозое и нижнем палеозое приводят А. Е. Ходьков и Т. Ю. Валуконис [246].

С этими возражениями согласиться нельзя. Размеры палеозойских солеродных бассейнов были колоссальными и влияние континентального стока, учитывая аридные климатические условия, могло заметно сказаться на их составе только в течение геологических периодов. Если стать на точку зрения названных авторов, то следует признать нереальным формирование вод, содержащих MgCl_2 , что вытекает из аналогичных реакций:



Первая реакция выводит из раствора $MgCl_2$, вторая преобразует химический тип воды из хлор-магниевого (IIIa) в сульфатно-натриевый (II). Однако воды современных морей, в том числе и внутренних (Каспийское), относятся к хлор-магниевому типу. К нему же принадлежит большинство соляных озер аридной зоны.

Взгляды Капченко на генезис хлор-кальциевых рассолов сводятся к следующему. Основные запасы их имеют седиментационное происхождение, причем наиболее минерализованные и обогащенные кальцием рассолы связаны с галогенными формациями. Накопление кальция происходит в подземной обстановке в зонах диагенеза и эпигенеза. В большинстве артезианских бассейнов коэффициент метаморфизации rCa/rMg отчетливо увеличивается по мере возрастания глубины залегания водоносных горизонтов, в меньшей степени — от геологического возраста отложений. Накопление в пластовых рассолах кальция есть результат поступления его из пород главным образом за счет магния.

Коллоидно-химическим реакциям ионного обмена Капченко отводит второстепенную роль. Реакция постседиментационной доломитизации известняков и рассеянных карбонатов терригенных пород является основным механизмом общесолевой метаморфизации пластовых вод. На ранних стадиях литогенеза доломитизация осадков осуществляется по схеме Гайдингера, на поздних — по схеме Мариньяка. Помимо реакции доломитизации, замену кальция на магний раствора можно предполагать при реакциях с кальциево-магниевыми силикатами (пироксенами, амфиболами, слюдами).

Вторым, менее важным, по Капченко, механизмом накопления кальция в подземных рассолах является реакция взаимодействия натрия (и калия) растворов с кальцийсодержащими силикатами: деанортизация, или альбитизация, плагиоклазов, анальцимитизация, щелочная цеолитизация и др. Относительно наибольшее развитие эти процессы получают в вулканогенно-осадочных и эффузивных трещиноватых толщах основного состава. Примером такого преобразования можно считать рассолы порфиритовой свиты байоса Абхазии, вероятные механизмы которого приведены в работах Ю. Н. Пастушенко [159] и Л. Н. Капченко [99].

Наконец, накопление $CaCl_2$ в подземных водах могут обуславливать реакции глубинных магматических газов, в основном HCl , с кальцийсодержащими породами. Но, в отличие от предыдущих механизмов, данный процесс имеет локальное распространение в зонах магматических очагов и палеовулканизма.

Важным критерием диагностики механизма накопления Ca в подземных рассолах Л. Н. Капченко [99] считает содержание $Bг$ и отношение $Cl/Bг$, так как основная масса брома в рассолах накапливается параллельно с накоплением хлора и магния.

Связь брома с органическим веществом и вторичным минералообразованием слабая.

В. А. Хухия [249], описавший хлор-кальциевые воды вулканогенных отложений Грузии, рассматривал их как метаморфизованные морские воды в результате катионного обмена. Ю. Н. Пастушенко [159] были поставлены эксперименты для выяснения интенсивности обменных реакций в системе морская вода — вулканические породы байоса. При этом порода предварительно подвергалась измельчению до фракций меньше 1; 0,5 и 0,25 мм и в специальной посуде смешивалась с водой Черного моря.

Не будем касаться результатов этих экспериментов; с нашей точки зрения, они были поставлены методически неправильно. Ведь в результате истирания вулканогенных пород искусственно получилась новая рыхлая порода со значительным поглощающим комплексом, и чем тоньше растирание, тем больше емкость поглощения этого комплекса, а следовательно, и богаче поглощенный комплекс, который сформировался в процессе растирания породы и обработки ее водой. Таким образом, аргументация, основанная на таких экспериментах, не может быть принята во внимание. В рассматриваемом районе воды движутся по трещинам в вулканогенной толще байоса, представленной чередованием покровов плагиоклазовых и авгитовых порфиритов, лав, туфов и т. д., у которых поглощающий комплекс чрезвычайно беден, как у всяких скальных пород, и потому содержит ничтожное количество поглощенных катионов.

Вызывают интерес высказанные Пастушенко соображения о роли процессов минералообразования в формировании химического состава рассолов. Он полагает, что наблюдаемые в толще байоса преобразования минералов обусловили метаморфизацию первичных хлоридных натриевых рассолов в хлор-кальциевые, и рисует целый ряд схематических реакций. Например, незначительное содержание ионов магния в растворах объясняется интенсивными процессами хлоритизации пород. В обогащении же рассолов хлоридами кальция главная роль отводится процессам цеолитизации, обусловившим замещение в растворе натрия кальцием, что и привело к формированию хлор-кальциевых рассолов. Пастушенко приходит к заключению, что «современные хлор-кальциевые рассолы являются заведомо вторичными и образовались в результате происходивших в вулканогенных отложениях средней юры глубоких геохимических изменений седиментационных и унаследованных хлоридно-натриевых рассолов» [159, с. 106].

Л. Н. Капченко [99] отмечает, что порфиритовая свита байоса сильно изменена за счет автометаморфических процессов: альбитизации, хлоритизации, эпидотизации, карбонатизации, цеолитизации, пиритизации и т. д. По его мнению, вторичная гидротермальная альбитизация плагиоклазов и вулканоген-

ных формаций байоса Западной Грузии происходила под воздействием вод морского происхождения. Наиболее вероятной схемой альбитизации является следующая:



Путем термодинамического расчета Капченко показал вероятность течения этой реакции даже при 25° С. Геологическими же наблюдениями устанавливается, что наиболее интенсивно она протекает на этапах гидротермальной деятельности (до 300—500° С) и пегматитового процесса. Указанной реакцией объясняется генезис рассолов типа «Лугела» — «Окуми». Высокая же минерализация их могла быть связана с высокой концентрацией вод морских бассейнов в условиях аридного климата.

Приведем состав рассолов из статьи Пастушенко [159]:
скважина 11 — Окуми

$$M_{245} \frac{\text{Cl}100}{\text{Ca}81 (\text{Na}18 \text{Mg}1)}, \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Br}} = 3900;$$

скважина 1 — Лугела

$$M_{53} \frac{\text{Cl}99 (\text{SO}_4 1)}{\text{Ca}87 (\text{Na}12 \text{Mg}1)}, \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Br}} = 416;$$

скважина 6 — Цхалтубо

$$M_{71} \frac{\text{Cl}100}{\text{Ca}68 \text{Na}30 (\text{Mg}2)}, \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Br}} = ?$$

Температура этих вод 12—15° С. Обращают на себя внимание очень высокие значения хлор-бромных коэффициентов.

Прежде чем перейти к эндогенной гипотезе, остановимся на оригинальной работе А. В. Копелиовича [108] по эпигенезу осадочных толщ, поскольку в ней как раз разобраны процессы альбитизации, на которые ссылается Л. Н. Капченко. Альбитизация протекает путем замещения в кристаллической решетке плагиоклаза ионов Ca^{2+} и Al^{3+} соответственно ионами Na^+ и Si^{4+} , в результате чего анортитовый компонент в кристалле замещается альбитовым. В условиях сжатия такой процесс может явиться энергетически выгодным, поскольку радиусы ионов Ca^{2+} и Al^{3+} (1,04 Å и 0,57 Å) больше радиусов ионов Na^+ и Si^{4+} (0,95 Å и 0,39 Å), занимающих их место в решетке.

Вывождающиеся в процессе альбитизации плагиоклаза ионы кальция и алюминия частично расходуются на образование натрий-кальциевых цеолитов, а частично ведут к изменению состава интерстиционных (заполняющих промежутки между зернами горных пород) вод.

Процессы альбитизации могут развиваться, естественно, в условиях обогащенности интерстиционных растворов ионами натрия и кремнекислоты.

Важным фактором, воздействующим на интенсивность преобразования пород, служит степень их проницаемости для циркуляции подземных вод и ионной диффузии. В этом отношении песчаные и глинистые породы резко неравнозначны. В песчаных породах движение вод и перемещение ионов осуществляется сравнительно легко, в глинистых породах затруднено. Поэтому более благоприятные условия для эпигенеза создаются в песчаных породах.

Признавая активную роль подземных вод в явлениях эпигенеза, Копелиович тут же подчеркивает, что выяснение значения подземных вод в рассматриваемом процессе «представляет одну из труднейших задач проблемы эпигенеза [108, с. 255]. В эпигенетической стадии, соответствующей этапу медленного прогрессивного погружения пород и накоплению осадков, не возникает условий для активного перемещения вод, так как в этом случае обычно отсутствует область разгрузки. В этот этап решающее значение приобретают процессы диффузии и самодиффузии, которые Копелиович рисует в соответствии с взглядами О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова. Система вода — порода носит замкнутый характер. Минерализация вод, их щелочно-кислотные свойства и окислительно-восстановительный потенциал будут в основном определяться составом пород и в несравненно меньшей мере изначальным составом вод, поскольку масса вещества, растворенного в воде, неизмеримо меньше массы вещества породы. Аналогичная картина будет наблюдаться для зон с застойным водообменом.

Из последних строк следует заключить, что эпигенетическим изменением пород должна сопутствовать существенная метаморфизация заключенных в них вод. Стало быть, в соответствующей обстановке эпигенез может, вероятно, служить ведущим фактором формирования химического состава подземных вод. Отдавая должное плодотворным исследованиям Копелиовича, мы все же должны соблюдать известную осторожность при использовании реакции эпигенеза с целью интерпретации генезиса ионного состава вод. Дело в том, что процессы эпигенеза протекают настолько медленно, что даже в условиях весьма слабого движения подземных вод их влияние вряд ли будет ощутимым, так как при этом продукты эпигенетических реакций не накапливаются в жидкой фазе, а постепенно уносятся водой.

В обстановке же «замкнутой системы», где нет движения воды, продукты реакций остаются на месте, а это неизбежно приводит к замедлению и прекращению процессов эпигенеза. К тому же ограниченные резервы обменных ионов в интерстиционных растворах быстро израсходуются и наступит равновесие. Правда, в этом случае автор привлекает диффузию, при помощи которой может осуществляться перенос ионов в сторону их меньшей концентрации, что будет способствовать продолже-

нию процессов эпигенеза. Допустимо и такое предположение. Эпигенетические явления, заключающиеся в растворении и преобразовании минералов, совершаются в глубоко погруженных горизонтах артезианских бассейнов, где еще сохраняется движение подземных вод. В обстановке же застойного режима эпигенез проявляется слабо. Одним словом, данная проблема является далеко не решенной; она нуждается в дальнейшем обстоятельном изучении.

При решении вопроса генезиса хлоридных рассолов к реакциям альбитизации принято прибегать в тех случаях, если в водовмещающих толщах нет доломитов или их мало.

Перейдем теперь к рассмотрению эндогенной гипотезы, основанной на предположении, что состав подземных хлоридных соленых вод и рассолов формируется главным образом путем проникновения в артезианские бассейны хлоридов из верхней мантии Земли или из магматических очагов. Иначе говоря, огромные массы заключенных в недрах хлоридов имеют не морское происхождение, а являются продуктом магматогенной деятельности. Эта гипотеза получила развитие в трудах В. Ф. Дерпгольца [72, 73, 51], рассуждения которого сводятся к следующему.

Литосфера и верхняя мантия (как и наша планета в целом) принадлежат к открытым физико-химическим системам, отдельные части которых связаны между собой. Литосфера — это «некая гидродинамическая энергетическая система», в нижней части которой мы имеем высокий энергетический потенциал, а в верхней — низкий. Разность энергетических потенциалов будет заставлять двигаться легколетучие и легкоплавкие фракции (элементы, ионы, молекулы и их комплексные соединения) от высоких энергетических потенциалов к низким (от больших значений давлений к меньшим, от высоких температур к более низким, от крепких концентраций растворов к более слабым и т. д.).

Кроме того, повышение давления с глубиной резко обгоняет рост температуры. Средний температурный градиент составляет $23^\circ/\text{км}$, а средний градиент давления $286 \text{ бар}/\text{км}$. Значение этих градиентов исключает возможность физического равновесия — даже только они одни должны вызывать миграцию легколетучих и легкоплавких ингредиентов снизу вверх. Под влиянием разности потенциалов давления и температуры может происходить преимущественно как струйное течение (при наличии соответствующих трактов), так и фильтрация. Всю литосферу нельзя рассматривать как непроницаемую для флюида толщу. Она не только испещрена трещинами и разломами, но непрерывно находится в колебательном движении.

Движение флюидов может протекать также и под влиянием диффузии, возникающей в результате разности концентраций, а также разности температуры (термодиффузия). У жидкостей

диффузия может быть внутрикристаллической, междукристаллической и по поверхности кристаллов и зерен. Однако Дерпгольц в транспортировке водного флюида главную роль отводит процессу фильтрации. Согласно его предположению, возле поверхности Мохоровичича состав флюида (расплава) должен быть силикатным. По мере движения вверх с понижением температуры и давления флюид теряет в результате выкристаллизации часть своих компонентов, идущих на образование различных минералов, и постепенно становится все более обогащенным водой и хлоридами. Последние мало участвуют в минералообразовании и остаются в растворе, что, как пишет Дерпгольц, хорошо подтверждается составом остаточных жидкостей в вакуолях минералов.

Таким путем в верхней половине литосферы образуется зона хлоридных вод, которую упомянутый автор назвал гидрохлоросферой. Эмпирически установлено, что верхи гидрохлоросферы представлены натриевыми рассолами, а низы — кальциевыми и магниевыми. Согласно Дерпгольцу, при движении хлоридного натриевого, кальциевого, магниевого флюида снизу вверх через толщу пород литосферы происходит дифференциация катионного состава. Катионы передвигаются с различной скоростью: ионы натрия (а также калия) обгоняют ионы кальция и магния. Толща литосферы рассматривается как целая серия разнообразных сит, задерживающих одни ингредиенты и легче пропускающих другие. Опытным путем установлено, что щелочные металлы легче проходят через пористые перегородки, чем щелочноземельные металлы. Все это вместе взятое способствует накоплению в нижних зонах подземной гидрохлоросферы хлоридных кальциевых и магниевых рассолов, а в верхней — натриевых.

Из сказанного следует, что при фильтрации хлоридных растворов кверху Ca^{2+} и Mg^{2+} задерживаются породами, а ионы Na^+ движутся беспрепятственно и в конечном счете формируются хлоридные натриевые растворы. Таким образом, хлориды кальция появляются в подземных водах не в результате метаморфизации хлоридных натриевых вод, а наоборот, хлоридные натриевые воды являются продуктом метаморфизации вод более сложного катионного состава. Здесь надо указать на одну неясность в генетических построениях Дерпгольца. Водные растворы обладают электронной нейтральностью, и если из раствора выводятся катионы, то одновременно должны выводиться и эквивалентные количества анионов или же на место ушедших катионов должны становиться какие-то другие катионы.

Движение растворов и эксгаляция через земную кору осуществляется медленно, но в аспекте геологического времени приобретает громадные масштабы как в геосинклинальных, так и в платформенных областях. Этими обстоятельствами Дерпгольц объясняет факт повсеместного нахождения на больших

глубинах идентичных по своему составу соляных и рассольных вод. Однако с позиции изложенной концепции трудно объяснить особенности в распространении рассолов.

Дело в том, что по геофизическим данным базальный слой земной коры характеризуется плохими фильтрационными свойствами и, по существу, выполняет роль глобального водоупора. Поэтому непонятно отсутствие рассолов в складчатых областях, сложенных изверженными породами, где земная кора интенсивно разбита тектоническими разломами и создаются особо благоприятные условия для поднятия водных флюидов из магмы. Остается также неразгаданным наблюдаемый парагенезис рассолов с соленосными отложениями.

Дерпгольц приводит примеры выходов термальных вод на поверхность, которые он бездоказательно считает магматическими. Все его примеры являются спорными. По тектоническим трещинам воды способны не только подниматься, но и опускаться на большую глубину под влиянием силы тяжести. Поэтому в зонах тектонических разломов обычно аккумулируются воды поверхностного происхождения, иногда к ним примешиваются магматические растворы. Тем не менее в изложенной гипотезе есть одно рациональное зерно — это влияние вещества мантии на химию подземных вод. В современной гидрогеологии значение эндогенного фактора часто игнорируется.

Следует подчеркнуть весьма скептическое отношение Дерпгольца к седиментационной теории. Не приводя серьезных критических замечаний, он оценивает эту теорию как «априорное постулирование». Нам кажется, что именно гипотетические построения самого Дерпгольца как раз находятся на уровне априорного постулирования, поскольку в основу их положены не данные наблюдений и экспериментов, а только догадки и предположения. Потребуется еще не мало труда, чтобы эти абстрактные рассуждения довести до состояния более или менее обоснованной гипотезы, границы применения которой должны быть строго очерчены.

Подобно Дерпгольцу, некоторые исследователи крайне преувеличивают роль глубинных процессов в формировании соленосных толщ. Такого рода представления наиболее полно изложены в монографии В. И. Созанского [211]. Этот автор отрицает морское происхождение соляных залежей. Он указывает на два главных противоречия в теории морского соленакпления: 1) отсутствие морской фауны в солях и 2) наличие вулканогенных пород в галогенных формациях. Давая описание геологического строения солянокупольных структур областей земного шара, он всюду подчеркивает эти два обстоятельства и во всех случаях приходит к стереотипному выводу, что стерильность соляных толщ, а также синхронность вулканической деятельности и соленакпления свидетельствует о глубинном источнике ископаемых солей.

Далее при анализе палеогеографических условий образования соляных залежей Созанский в некоторых объектах не обнаружил признаков аридного климата, что тоже используется как аргумент эндогенной гипотезы. По мнению Созанского, не укладывается в рамки морской теории большая скорость накопления солей в отмежевавшихся лагунах, а также открытие солянокупольных структур в глубоководных частях морей и океанов.

Созанский указывает на приуроченность процессов солеобразования к периодам активной вулканической деятельности, при этом отрицается зависимость накопления солей от климатических условий. Солеотложение осуществляется в тектонически активных впадинах, а сам процесс генетически связан с вулканическими явлениями. В то же время он утверждает, что формирование соленосных толщ не является производным процессом от вулканизма, а наличие диабазов в солях свидетельствует лишь о том, что и соли и диабазы поступали в бассейн по крупным расколам в коре из внутренних зон Земли и, следовательно, имеют одну и ту же глубинную природу.

В итоге Созанский приходит к кардинальному выводу, «что соленосные толщи формировались благодаря поступлению из глубин ювенильных горячих рассолов. Выпадение солей в осадок связано с изменением термодинамического равновесия рассолов. В результате снижения температуры и давления в поверхностных условиях из ювенильных горячих вод, поступающих в бассейн из больших глубин, выпадали соли. Остаточный раствор сбрасывался в море. Таким образом, движение вод в соленодном бассейне было направлено в сторону моря, а в бассейн морские воды не проникали» [211, с. 183—184]. Короче говоря, огромные массы захороненных солей, подобно многим рудным месторождениям, имеют гидротермальное происхождение.

Из изложенного следует, что Мировой океан прогрессивно засоляется, и поскольку в осадок выпадает в основном NaCl , а более растворимые MgCl_2 и CaCl_2 уносятся в океан, состав последнего соответственно изменяется в сторону обогащения этими солями. И то и другое противоречит палеогидрогеологическим данным. Кроме того, для гидротермальных месторождений более типично залегание рудных тел в виде жил, так как отложение солей может идти в пределах зон разломов, до выхода растворов на поверхность.

Однако вся трудность обоснования трактуемой гипотезы состоит в доказательстве существования ювенильных (магматических) рассолов. Созанский обходит молчанием данный сложный вопрос, а без решения его старая гипотеза ювенильного происхождения солей, как и сто лет назад, остается проблематичной.

За последние годы проблеме гидротерм посвящено не мало серьезных статей и монографий. Термальные рассолы действительно встречаются в природе, но, как правило, только там, где в недрах покоятся залежи солей. Следовательно, считать маг-

матическим состав рассолов никак нельзя. Что же касается гидротерм, связанных с современным вулканизмом, которым можно было бы приписать ювенильное происхождение, то минерализация их выражается единицами граммов в литре. Они далеки от насыщения (глава 11).

Образование соленосных отложений в результате выхода на поверхность гидротермальных растворов вполне реально. На территории Казахстана автором выделен тип соленакопления за счет поступления глубинных (не обязательно магматических) вод [174]. Поскольку глубинные рассолы, за немногими исключениями, далеки от насыщения, то для формирования солевых аккумуляций на поверхности земли при таком типе соленакопления необходимы два условия: наличие бессточных котловин и аридный климат.

По мнению некоторых исследователей, гидротермы участвовали в соленакоплении прошлых геологических периодов, что выразилось в местном обогащении соленосных толщ и рассолов бором, литием и другими компонентами, но роль гидротерм в солевом балансе была второстепенной. Если принять во внимание дебиты современных термальных источников, то привнос солей древними гидротермами по сравнению с морским был ничтожно малым. Только поступление больших масс морских вод в прогибающиеся бессточные впадины в сочетании с аридным климатом могло обеспечить большие накопления солей. Для примера укажем, что в Красное море направлен поток, примерно равный по своему расходу реке Волге в меженный период (2000 м³/с). Такой поток ежедневно вносит в котловину Красного моря около 7 млн. тонн морских солей, но накопление их не происходит, так как из Красного моря в океан движется другой поток более минерализованных вод (глава 5).

Процессы соленакопления в прошлые геологические периоды совершались в гигантских масштабах и отличались от современных. Мы имеем о них весьма приближенное представление. Тем не менее наши рассуждения о соотношении роли магматического и морского факторов в образовании соляных залежей соответствуют действительному положению вещей.

В книге Созанского приводятся примеры выходов рассолов «магматического» происхождения (Красное море, Мертвое море и др.). Эти же примеры фигурируют в книге Дерпгольца. О генезисе этих рассолов сказано в главе 5. Приведем некоторые критические замечания. Созанский оперирует результатом анализа рассолов Мертвого моря почти столетней давности, в котором присутствует $Mg(NO_3)_2$ — 2,5 г/л. Поскольку этой соли в морской воде всего несколько мг/л, ее генезис связывается с «дегазацией подкорковых зон земного шара» [211, с. 134]. Однако в новых анализах рассолов Мертвого моря эта соль не фигурирует, да и в современных гидротермах вулканических районов повышенные концентрации NO_3^- неизвестны.

Созанский всюду обнаруживает проявление эндогенного фактора. Он утверждает, что сероводород попадает в Черное море из магматических очагов. Между тем недавние исследования Ю. И. Сорокина [212] с помощью радиоизотопа серы S^{35} и по величине хемосинтеза показали, что скорость окисления сероводорода составляет примерно 200—500 мг/м² в сутки. Поэтому единственным источником образования сероводорода, который способен компенсировать подобную убыль в ходе окисления, может быть деятельность сульфатредуцирующих бактерий. Органическое вещество было захоронено вс время существования богатой жизнью Древнечерноморского бассейна.

Более ранние обстоятельные исследования А. П. Виноградова с соавторами [42] изотопного состава соединения серы в Черном море доказывают, что сероводород здесь образуется путем бактериального восстановления сульфатных ионов.

Созанский возражает против возможности образования галитовых залежей в мелководных заливах, отшнуровавшихся от моря, и для доказательства приводит состав солей Кара-Богаз-Гола. В этом заливе, пишет он, «сидится не чистая каменная соль, которая повсеместно развита в соленосных бассейнах различного возраста, а смесь астраханита, мирабилита, эпсомита и каменной соли» [211, с. 164]. Хорошо известно, что вода Каспия будучи метаморфизована речным стоком как по минерализации, так и по химическому составу, существенно отличается от морской, чем и объясняется такой своеобразный состав садочных солей Кара-Богаз-Гола. Если же в залив поступает морская вода нормального состава, то формируется галитовое месторождение. Это доказано не только лабораторным способом, но и многолетней практикой получения поваренной соли из морской воды способом бассейнизации.

Мы не будем касаться причин стерильности соляных толщ и связи соленакопления с вулканизмом и тектоническими явлениями. Эти вопросы не имеют прямого отношения к нашей теме. Роль эндогенного фактора в формировании гидротерм освещена в главе II. По аналогии с современным соленакоплением следует полагать, что в зарождении соляных залежей главную роль играли три источника: морские бассейны, поверхностные континентальные воды и подземные воды разного генезиса. Самый мощный из них — морские бассейны. Соляная масса подавляющего большинства ископаемых залежей выкристаллизовалась при упаривании морских вод, о чем говорит резкое преобладание галита в минеральном составе галогенных отложений. Влияние двух других источников заключается в обогащении солей и ассоциирующихся с ними рассолов компонентами неморского происхождения. Континентальные поверхностные и подземные воды в отдельных случаях могут быть главными факторами формирования соляных месторождений. Таково, по-видимому, происхождение мирабилитовых и тенардитовых залежей Тянь-Шаня.

Теоретически допустимо образование солевых аккумуляций за счет поступления глубинных вод, в частности магматических.

Таким образом, защищаемая Созанским концепция основана, скорее, на субъективном убеждении, чем на объективных знаниях. В качестве же доказательства им использованы те факты, которые пока не получили удовлетворительного объяснения с позиции морской гипотезы.

Некоторые исследователи считают, что изотопный состав — наиболее надежный источник информации о природе и условиях формирования подземных вод. В. Е. Ветштейн с соавторами [91] подошли к решению вопроса о происхождении подземных вод Днепровско-Донецкой впадины по результатам определения изотопного состава кислорода и водорода. Все данные приведены к международному стандарту — средней пробе воды океана — SMOW. Согласно [91], в подземных водах палеозойских отложений, находящихся в зоне весьма затрудненного водообмена, содержание тяжелых изотопов δO^{18} (от +0,1 до -7,2‰) и δD (от -4 до -55‰) в большинстве случаев соответствует диапазону современных океанических морских вод, что позволяет предварительно считать их унаследованными метаморфизованными морскими водами седиментационного генезиса. Большинство исследователей полагает, что изотопный состав кислорода «ювенильной» воды должен составлять примерно от +6,5 до +9,0‰.

С ростом глубины залегания подземных вод от 1900 до 4000 м и температуры от 49 до 107°С содержание тяжелых изотопов практически не меняется.

Но поскольку минерализация исследованных подземных рассолов (146—278 г/л) во много раз больше минерализации морской воды (35 г/л), то, естественно, и изотопный состав рассолов должен быть соответственно значительно тяжелее. Ведь при испарительном концентрировании воды идет накопление в ней тяжелых изотопов кислорода и водорода. Как показано экспериментами, в процессе испарения морской воды до стадии садки гипса и галита (170—270 г/л) содержание O^{18} увеличилось до +6÷+8‰. Ни в одном же из изученных рассолов Днепровско-Донецкой впадины не наблюдалось содержание D и O^{18} , существенно превышающее SMOW (т. е. современной морской воды).

На основании сходства между изотопным составом подземных рассолов и современной морской воды Ветштейн с соавторами пришел к заключению, что образование рассолов произошло не путем испарения, иначе они характеризовались бы большими, чем морская вода, концентрациями O^{18} . Они высказали мысль о возможности концентрирования солей в рассолах «в результате процессов уплотнения и фильтрации ионов через заряженные глинистые мембраны» [91, с. 327].

Такой сомнительный вывод получится вследствие неправильной исходной предпосылки. По утверждению названных авто-

ров, изотопный состав вод Мирового океана в течение длительного геологического времени (по крайней мере начиная с кембрия) оставался постоянным. Пока нет основания говорить, в каком направлении шло изменение изотопов водорода и кислорода, но совершенно несомненно, что существенные колебания в изотопном составе океанической воды имели место. Были периоды опреснения океана вследствие интенсивного таяния ледников (глава 10), что вызывало облегчение суммарного изотопного состава воды. Если для сравнения обратиться к изотопному составу серы сульфатов морской воды, то по косвенным доказательствам в докембрии сера океанского сульфата была обогащена по S^{34} . Максимальное известное обогащение сульфатов по S^{34} отмечено в раннем палеозое — до +30%. В дальнейшем отмечены значительные колебания. Начиная с третичного периода и по настоящее время значение δS^{34} морской воды почти не изменилось.

В заключение считаем нужным подчеркнуть, что изучение изотопного состава может дать ценную дополнительную информацию, но решать генетические вопросы на одном изотопном составе весьма рискованно.

Выводы

1. В главе рассмотрены некоторые новые работы, в той или иной мере затрагивающие проблему генезиса хлоридных рассолов.

2. Согласно Н. М. Страхову, подземные рассолы локализованы в районах, где развиты галогенные толщи. В образовании доломитов эти рассолы могли играть ничтожную роль, и, следовательно, появление в них хлоридов кальция нельзя связывать с процессами доломитообразования.

3. Эксперименты Н. К. Власовой и М. Г. Валяшко по взаимодействию хлоридных магниевых растворов с карбонатами кальция при температурах 150—200°С показали замещение Mg в растворе Ca в твердой фазе. При температуре 200°С зафиксировано образование доломита.

4. Эксперименты И. Г. Киссина и С. И. Пахомова по взаимодействию морской воды с карбонатными породами в том же интервале температур свидетельствуют о снижении концентрации Mg и соответственно увеличении Ca в растворе, однако этот обмен не был следствием доломитообразования по схеме Мариньяка.

5. Предложенная С. Л. Шварцевым реакция для объяснения генезиса хлор-кальциевых рассолов менее обоснована, чем реакция Мариньяка.

6. Опыты Г. В. Белобородова с соавторами доказали возможность осаждения доломита из растворов с несколько отличным соотношением ионов по сравнению с современной морской водой и иным составом атмосферы.

7. Исследования С. И. Смирнова роли диффузии в процессе образования рассолов седиментационных бассейнов представляют значительный теоретический и практический интерес, хотя его выводы нуждаются в серьезном экспериментальном подтверждении. Смирновым показана возможность в соответствующих условиях образования рассолов и соленых вод путем диффузионного выщелачивания, но при этом он впал в крайность, придав этому фактору всеобъемлющее значение.

8. Утверждение В. В. Красинцевой о вторичном происхождении химического состава рассолов Ангаро-Ленского бассейна в результате доломитизации известняков противоречит данным об осадочном генезисе этих доломитов.

9. Концепция И. К. Зайцева об отсутствии принципиальной разницы между составом рапы и солей современного, пермского и кембрийского возраста можно рассматривать как проявление униформизма в области изучения истории природных вод. Приводимые им примеры о наличии хлоридов кальция в рапе и солях соляных озер, а также в речных водах не подтверждаются новыми данными.

10. Л. Н. Капченко, основываясь на представлениях авторитетов, считает, что химическая эволюция океана завершилась к началу палеозоя. Хлор-кальциевый состав подземных рассолов он объясняет метаморфизацией в ходе диагенеза и эпигенеза.

11. Эндогенная гипотеза происхождения подземных рассолов и соленых вод в интерпретации В. Ф. Дерпгольца покоится на ряде априорных положений и носит абстрактный характер.

12. Защищаемая В. И. Созанским старая гипотеза магматического генезиса соляных залежей исходит из спорных или неверных положений. Как и сто лет назад, эта гипотеза не имеет научного обоснования и остается проблематической.

13. Генезис древних рассолов не может быть точно решен путем простого сопоставления их изотопного состава с таковым современной океанической воды, так как в ходе геологического времени содержание тяжелых изотопов водорода и кислорода в океане не оставалось постоянным.

14. За последнее десятилетие наблюдается тенденция к физико-химическому решению сложной гидрогеологической проблемы, причем в основу кладется дедуктивно-умозрительный метод решения. Выдвигаются довольно стройные гипотезы, которые, несмотря на кажущуюся физико-химическую обоснованность, красивую подкупающую форму, не способны удовлетворительно объяснить ни особенностей распространения подземных рассолов, ни их своеобразного химического состава. Гидрохимия и тесно связанная с нею гидрогеология не являются априорной формой знания. Они имеют дело с законами природы, которые познаются на основе наблюдений и опыта.

О ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГИДРОСФЕРЫ И ПРОИСХОЖДЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ

Формирование подземных хлоридных рассолов может быть понято и уяснено только на основе знания и понимания всего природного целого нашей планеты. Будучи сторонником седиментационной гипотезы, автор данной книги полагает, что генезис основной массы рассолов связан с захоронением вод внутриконтинентальных морей. Состав же последних в геологическом разрезе времени изменялся в соответствии с химической эволюцией Мирового океана.

Ряд авторитетных ученых (А. П. Виноградов, Н. М. Страхов, О. А. Алейкин и др.) считает, что в начальную стадию бытия химия Мирового океана существенно отличалась от современного. Однако процесс становления ионно-солевого состава океанической воды полностью завершился в докембрии, и в дальнейшем наступило равновесие. С точки зрения пишущего эти строки, можно говорить о квазистационарном состоянии гидрохимии океана, а процесс его химической эволюции с разными темпами продолжается в фанерозое. Рассматриваемая проблема ввиду ее исключительной сложности требует специального рассмотрения. Используя накопленную информацию, попытаемся проследить общую тенденцию в изменении ионного состава океана и наметить основные этапы его химической эволюции.

На раннем этапе образования земной коры, как полагают, океанические воды покрывали почти всю планету, гидросфера была представлена одним океаном. Следовательно, история природных вод начинается с истории самого океана. Но прежде всего о правомерности применения термина «эволюция» к гидросфере, а также к атмосфере. За последние годы этот термин стал применяться очень широко не только к органической, но и к неорганической природе. По В. И. Вернадскому, эволюционный процесс присущ только живому веществу. В космосе веществе нашей планеты нет его проявления. Исключением являются биокосные природные тела, всегда связанные так или иначе с живым веществом. Отсюда следует, что термин «биокосный» вполне применим к воде и воздуху, и мы можем говорить о эволюции гидросферы и атмосферы.

Несколько слов о самом понятии эволюция. Этот термин иногда употребляется как синоним слова развитие. В философии под прогрессивным или восходящим развитием понимают увеличение внутреннего разнообразия систем (рост информации) [232]. Согласно же биологической концепции, эволюция тракту-

ется как развитие от простого к сложному. Господство этой концепции как биологической теории развития является в настоящее время общепризнанным. В общем случае показателем эволюции можно считать повышение степени дифференциации системы [43].

Эволюция получила философское толкование как с позиции материализма, так и идеализма. В качестве основного закона эволюции известный антрополог Тейяр де Шарден [227] выдвигает «закон возрастания сложности». В его книге можно прочитать следующее красочное определение эволюции: «Что такое эволюция — теория, система, гипотеза? Нет, нечто гораздо большее, чем все это: она основное условие, которому должны отныне подчиняться и удовлетворять все теории, гипотезы, системы, если они хотят быть разумными и истинными. Свет, озаряющий все факты, кривая, в которой должны сомкнуться все линии, — вот что такое эволюция» [227, с. 215].

Наша интерпретация химической эволюции гидросферы будет вестись с позиции диалектического материализма.

Вопрос об истории формирования солевого состава океана — один из наиболее неясных вопросов истории Земли. Имеются серьезные разногласия относительно изменения объема океана в течение его геологической истории. Предложены теории, исходящие из крайне противоположных позиций. Согласно одним теориям, объем Мирового океана оставался в основном таким же, как и сейчас, согласно другим, океаны относительно молоды, и есть теории, согласно которым, океан медленно или быстро все время увеличивается в своих размерах. В то же время нет никаких доказательств прогрессирующего затопления континентов; незначительные изменения объема океана (5—10%) происходят вследствие таяния ледников.

В отношении возникновения океанических впадин также выдвинуто несколько гипотез. Согласно гипотезе «постоянства» (унаследованного развития), океанические впадины возникли в самом начале геологической стадии развития Земли, т. е. одновременно или почти одновременно с образованием земной коры. В дальнейшем происходило разрастание материков за счет океанов с образованием сначала переходных, геосинклинальных зон островных дуг и окраинных морей. Возможность обратного процесса — превращения части материка в океан — этой гипотезой отрицается.

Согласно другой гипотезе, океанические впадины образовались значительно позднее вследствие погружения материковых глыб, причем возраст океанов считается молодым. Вновь образующиеся впадины постепенно заполнялись водой, выделяющейся в процессе вулканической деятельности. Здесь главная трудность возникает при решении вопроса о достаточно мощном источнике воды, требуемом для заполнения гигантских впадин за сравнительно короткое в геологическом смысле время.

Имеется гипотеза новообразования океанических впадин благодаря горизонтальному раздвижению материков (А. Вегенер).

Как пишет В. Е. Хаин [242], современный структурный план Земли с его разделением на материковые и океанические сегменты начал складываться еще в начале протерозойской эры, т. е. около 2 млрд. лет назад. С этого времени главной тенденцией развития было разрастание материков за счет переходных зон к океанам и самим океанам. Касаясь новых тектонических представлений В. Е. Хаин [243] сообщает, что, согласно концепции новой глобальной тектоники, литосфера разделена на пласты, которые испытывают относительные горизонтальные смещения, выражающиеся в их расхождении, раздвигании, в результате чего происходит зарождение и расширение океанических впадин.

Признание длительного и в основном унаследованного развития материков и океанов в значительной мере устраняет трудности геофизического и геохимического порядка, неизбежно возникающие в случае принятия точки зрения о молодом возрасте океанов.

По мнению известного океанолога Л. А. Зенкевича [82], основные физико-географические особенности Мирового океана сформировались за миллиарды лет до кембрия. Мы в своих рассуждениях будем исходить из посылки об огромной древности океана и гипотезы постоянства океанических впадин.

Эволюция океана тесно связана с эволюцией атмосферы, биосферы, литосферы и магматической деятельности. Химический состав древнего океана прежде всего зависел от того, какие газы в нем были растворены. Многие исследователи считают, что первичная атмосфера была восстановительной. Так, по мнению Юри [276], древняя атмосфера была лишена свободного кислорода и состояла преимущественно из водяного пара, водорода, метана, аммиака, некоторого количества сероводорода.

В. В. Руби [198] допускает накопление кислорода в атмосфере с самого начала образования Земли в результате диссоциации водяного пара. В отношении продолжительности формирования гидросферы Руби предлагает два гипотетических варианта: 1) вода и другие летучие вещества выделились из недр Земли за очень короткий период времени с самого начала геологической истории; 2) эти летучие вещества выделялись из глубин Земли постепенно и примерно с одной и той же скоростью в течение значительной части геологического времени.

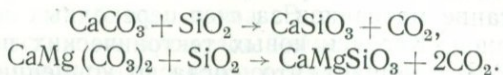
По мнению Руби, большое геологическое значение имеет реакция, предложенная Юри:



(воластонит + углекислота = кальцит + кварц).

Эта реакция показывает, как образуется известняк из силикатной породы и объясняет почему концентрация CO_2 в атмосфере должна оставаться низкой во все времена.

Любопытно отметить, что при помощи этой же реакции, только направленной в противоположную сторону, С. Мацуо [142] объясняет генезис метаморфической углекислоты, которая, по его мнению, образуется при соприкосновении магмы, содержащей свободный кремнезем, с карбонатными породами земной коры:



По-видимому, данная реакция в зависимости от обстановки направлена то в одну, то в другую сторону.

В недрах Земли карбонатные породы становятся неустойчивыми и метаморфизуются в силикатные с выделением CO_2 . В поверхностных же условиях Земли, наоборот, силикатные породы метаморфизуются в карбонатные с поглощением свободной CO_2 . Таким образом, в природе наблюдается большой круговорот CO_2 , охватывающий по своей продолжительности, по всей вероятности, миллионы лет.

Согласно концепции о химической эволюции океана, изложенной А. П. Виноградовым [39], на самом раннем этапе основным источником образования гидросферы и растворенных в ней веществ являлись магматические процессы. Главные анионы Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , F^- солевой массы воды океана не могли быть продуктом выветривания горных пород из-за малого содержания их в этих породах. Они выносились на поверхность Земли в результате непрерывной вулканической и интрузивной деятельности. Источником же главных катионов воды океана были разрушающиеся твердые горные породы. Единственным источником H_2O на поверхности Земли могли быть породы мантии. Итак, дегазация мантии — основная причина образования состава атмосферы и океана.

Из изложенного следует, что первобытный океан был образован водами ювенильного происхождения. Анионный состав его имел эндогенный генезис, тогда как катионы поступали в океан при выветривании магматических пород, поскольку осадочного чехла тогда еще не существовало. В дальнейшей геологической истории в процессе участия в общем круговороте воды океана претерпели количественные и качественные изменения. Поскольку процесс дегазации мантии с различной интенсивностью действовал в последующие периоды истории Земли, ювенильный фактор продолжает играть какую-то роль в водно-солевом балансе океана и в настоящее время.

Р. Хорн [247] в своей превосходно написанной монографии посвятил небольшой раздел происхождению и химической истории земных океанов, в котором охарактеризовал взгляды зарубежных исследователей по данной проблеме. Так же как и Виноградов, он считает анионные компоненты по происхождению плутоническими, тогда как катионы поступали при выщелачи-

вании пород. Это положение иллюстрируется таблицей химических элементов в морской воде и земной коре. Все элементы, присутствующие в морской воде в значительно больших концентрациях (Cl, S, Br, B), находятся в анионной форме. Это первый признак того, что анионные или кислотные материалы переходят из литосферы в гидросферу другими путями, чем катионные или основные материалы. Элементы этих анионных электролитов, как и вода, представляют те избыточные летучие вещества, которые поступают из недр Земли при вулканической и гидротермальной деятельности.

По данным Силлена (Sillen) в книге Хорна помещена интересная таблица (табл. 17).

Таблица 17

Количество ионов (моль/см²) в океане в настоящее время и ионный речной сток за 100 млн. лет поверхности Земли (L. G. Sillen) [247]

| | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ | NO ₃ ⁻ |
|---------------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Находится в океане | 129 | 15 | 2,8 | 2,7 | 150 | 8 | 0,3 | 0,01 |
| Поступило за 100 млн. лет | 196 | 122 | 268 | 42 | 157 | 84 | 342 | 11 |

Мы обнаруживаем существенные расхождения по всем компонентам, за исключением Cl⁻. Разница в содержании Ca²⁺ и CO₃²⁻ объясняется биологическим осаждением CaCO₃, при котором захватывается и ион Mg²⁺. Различия по NO₃⁻ и SO₄²⁻ Хорн объясняет извлечением этих компонентов из морской воды, причем NO₃⁻ как более важный биогенный компонент извлекается в 10 раз интенсивнее, чем SO₄²⁻.

Из табл. 17 следует, что для накопления находящихся сейчас в океане количеств ионов хлора за счет речного стока достаточно 100 млн. лет. Эта величина почти совпадает с результатом расчета О. А. Алекина [4].

В отечественной и зарубежной литературе высказываются различные взгляды на химическую историю океана. В. И. Вернадский писал [38]: «Огромный материал точного эмпирического наблюдения заставляет думать, что средний состав океанической воды является характерной постоянной планеты, константой, вероятно, являющейся устойчивой в течение геологического времени; около нее — в ту и другую сторону — наблюдаются колебания, по-видимому, никогда не достигающие большой величины. Состав тропосферы, величина pH океанической воды, средний состав земной коры являются примерами таких постоянных планеты. Проверка этого положения для гидросферы и биосферы является сейчас одной из очередных задач» (стр. 411).

Приведем диаметрально противоположное высказывание. Согласно Л. В. Пустовалову, «самая элементарная логика подсказывает, что состав морских солей и концентрация их меняются во времени в сторону все возрастающего содержания по крайней

мере тех солей, которыми Мировой океан в настоящее время не насыщен» [190, с. 98].

Любопытно отметить, что большинство исследователей считает соленость океана установившейся с самых ранних этапов его формирования. Прогрессивного засоления не происходило, так как роль опреснителей играли огромные эпиконтинентальные моря, которые потом отчленились от океана.

Каким же химическим составом обладали воды первобытного океана и в каком направлении они эволюционировали? Догадки по этому поводу высказываются давно, причем предполагалось, что и состав первичной атмосферы в достаточной мере отличался от теперешней и это обстоятельство отражалось на химии океана. Так, Т. S. Hunt в 1878 г. писал (цитирую по В. А. Сулину), что воды первичного океана были гораздо богаче соединениями кальция и магния и атмосфера содержала много хлористо-водородной кислоты, в результате чего океан был обогащен хлоридами металлов. Далл R. A. полагал, что воды докембрийского океана были почти лишены извести. Это предположение он строил на основании отсутствия известковистых скелетов в соответствующих отложениях [220].

Из более современных приведем интересные высказывания американского гидрогеолога А. Лейна [266] о том, что в прошлом океанические воды содержали хлористого натрия меньше, чем теперь, и что существует постоянная тенденция к повышению отношения $\text{Na}^+ : \text{Cl}^-$ в океане в течение геологического времени. По расчетам Лейна, в нижнепалеозойских водах отношение $\text{Na} : \text{Cl}$ близко к 0,30, для вод верхнего палеозоя наиболее характерным является 0,45, для послепалеозойских вод это отношение близко к 0,50 и для современного океана равно 0,55.

Приведенные значения отношения $\text{Na}^+ : \text{Cl}^-$ в водах океана предыдущих геологических периодов выведены Лейном на основании результатов анализа подземных древних вод, которые он считает морскими погребенными. Л. С. Балашов [10], посвятивший выводам Лейна критическую статью, отмечает, что погребенные воды могут на самом деле характеризовать палеогидрохимию морских бассейнов, а не вод открытого океана. Но поскольку главным источником питания этих бассейнов были океанические воды, указанные коэффициенты Лейна, если они правдоподобны, с известными оговорками могут быть применимы и к открытому океану. То, что в катионном составе вод древнего океана соотношения были сдвинуты в пользу кальция и магния, подтверждают и более поздние исследования.

По мнению Лейна, первичный океан был относительно пресным и химическая эволюция его была направлена в сторону увеличения общей солености.

Л. К. Блинов [21], сопоставляя химический состав солей Цехштейнового моря — обширного водоема, отшнуровавшегося от океана и полностью усохшего в конце палеозоя, с солевым

составом современного океана (табл. 18), пришел к заключению, что Na^+ и Cl^- были преобладающими компонентами первобытного моря. Хорошо сохранившиеся соли Цехштейнового моря покрыты сверху защищавшим их слоем глины.

Некоторые исследователи приведенные величины кладут в основу своих представлений о составе древних морей. С нашей точки зрения, таблица Блинова не может дать ответа на поставленный вопрос, поскольку в ней сравнивается состав солей твердой фазы Цехштейнового моря с составом солей жидкой фазы современного океана. Для правильного суждения об изменении морских вод в геологическом разрезе времени надо принимать во внимание состав всей соляной массы, т. е. твердых солей и морских рассолов, из которых отложились эти соли.

В статье А. Б. Ронова [196] говорится о тенденции эволюции состава вод океана. На основании анализа естественно-исторических факторов эволюции Ронов и другие исследователи, на которых он ссылается, пришли к выводу о резко различном катионном составе вод азойского и современного океанов (табл. 19).

Таблица 19

Относительное содержание катионов в водах азойского и современного океанов (сумма катионов принята за 100%)

| Характеристика | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Na^+ | K^+ | Сумма |
|---|------------------|------------------|---------------|--------------|-------|
| Вероятное соотношение катионов в воде азойского океана (пересчет данных Э. Конвея) | 13 | 23 | 47 | 17 | 100 |
| Вероятное соотношение в воде азойского океана (данные А. Б. Ронова) | 24 | 29 | 30 | 17 | 100 |
| Соотношение катионов в воде современного океана (пересчет данных Э. Гольдберга, 1963) | 10,7 | 3,2 | 83,1 | 3,0 | 100 |

Таким образом, древний океан по своему катионному составу был кальциево-натриевый или магниевый-кальциево-натриевый.

К нижнему протерозою запасы кальция и магния в океанической воде достигли весьма большой величины. Ориентировоч-

Таблица 18

Соотношение между весовым количеством ионов солей Цехштейнового моря и ионами современного океана

| Ионы | Цехштейновое море | Современный океан |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ | 34,5 | 27,7 |
| $\text{Na}^+ : \text{Ca}^{2+}$ | 27,9 | 25,6 |
| $\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$ | 24,0 | 8,2 |
| $\text{Cl}^- : \text{NO}_4^{2-}$ | 1,63 | 1,81 |
| $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$ | 10,1 | 7,2 |

ные подсчеты Ронова показывают, что относительное содержание в них кальция было приблизительно в 8—9 раз, а магния в 2,5 раза больше, чем в современном океане. К аналогичному выводу о преобладании кальция и магния в первичном океане пришел П. Д. Крынин (цитирую по А. Б. Ронову). Значительно более высоким был также процент калия. Количество же натрия в водах раннепротерозойских морей и океанов, хотя и несколько увеличивалось по сравнению с архейским, но все еще оставалось низким — приблизительно вдвое меньшим, чем в современной морской воде.

Как полагает Ронов, в раннем протерозое наметилась тенденция к инверсии катионного состава вод океана, которая в конце концов привела к современным соотношениям в результате постепенного обогащения вод натрием и их освобождения от избытка кальция, магния и калия. Этот процесс носил динамический характер и для кальция и магния растянулся на 2 млрд. лет. Максимальное относительное содержание натрия в водах океана было достигнуто, по предположению Ронова, лишь в конце палеозоя или в мезозое после того, как основная масса катионов кальция и магния была израсходована на образование доломитов, известняков и сульфатов кальция. Этот направленный во времени процесс осложнялся периодическими колебаниями, связанными с эпохами интенсивного галогенеза. По-видимому, палеозойские моря еще сохраняли свой первоначальный гидрохимический тип (IIIб), хотя он был менее ярко выражен, чем в первобытном океане. Однако в засоляющихся морских лагунах в результате выпадения из них химических осадков формировались рассолы с высоким содержанием хлоридов кальция.

В более поздней статье А. Б. Ронов [197] касается эволюции состава пород осадочной оболочки Земли. В позднем протерозое и палеозое господствующее положение среди карбонатов приобретают доломиты, а в мезокайнозое — известняки. Сульфаты кальция появились, по-видимому, лишь в среднем протерозое, а соли — на рубеже протерозоя и палеозоя. Наиболее интенсивное накопление эвапоритов приходится на палеозой. Содержание натрия снижается в осадочных породах от архея до мезозоя. Как пишет Ронов, терригенный материал постепенно очищался от подвижного натрия, уносившегося речным стоком с континента и накапливавшегося в океане.

Проблеме эволюции океана несколько статей посвятил М. Г. Валяшко [32, 33]. Как он полагает, океан является продуктом выплавления и дегазации мантии Земли, он образовался из первичного ювенильного раствора путем его приспособления к условиям поверхности Земли. Общая концентрация растворимых компонентов в океанической воде, судя по содержанию ионов хлора и брома, на протяжении всей истории Земли изменялась очень мало. В составе летучих элементов первичного

ювенильного раствора резко преобладали углерод (80 г/кг) и хлор (14 г/кг), присутствовали фтор, бром, иод, бор, азот.

По мнению Валяшко, кислая фаза в жизни океана была кратковременной, неустойчивой. Она сменилась фазой «карбонатно-содового» типа. Анионный состав океана в то время был следующим: Cl^- (Br), HCO_3^- , SiO_3^{2-} , S^{2-} , катионный: Na^+ (NH_4^+), Mg^{2+} , (Ca^{2+} , Fe^{2+}). Причем число эквивалентов HCO_3^- было больше суммы эквивалентов кальция, магния и железа. Однако содержание в растворе NaHCO_3 не должно быть большим. По принятой нами терминологии состав океана, очевидно, был хлоридный натриевый первого типа ($\text{HCO}_3^- > \text{Mg} + \text{Ca}$).

Дальнейшую историю океана Валяшко рисует так. С появлением кислорода сначала в океане, а затем и в атмосфере NH_4^+ перешел в N_2 , S^{2-} — в SO_4^{2-} , Fe^{2+} — в Fe^{3+} с потерей своей подвижности. Вместе с этим за счет уменьшения подвижности SiO_3^{2-} повысилась подвижность Ca и Mg , усилился их снос с континента в океан. Содержание NaHCO_3 начало постепенно снижаться при одновременном накоплении в воде океана SO_4^{2-} . Состав воды океана перешел в сульфатный тип, но щелочность длительное время определялась высоким содержанием $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. С момента перехода в сульфатный тип появилась возможность накопления в растворе сульфатов магния и хлоридов магния, и постепенно состав воды океана перешел к современному.

Как утверждает Валяшко, уже в кембрии состав океанической воды был таким же, как и теперь. Стабилизация современного состава произошла где-то между $1500 \cdot 10^6$ — $500 \cdot 10^6$ лет назад. С того времени на Земле не было таких сил и факторов, которые были бы способны сколько-нибудь изменить состав воды океана.

Итак, химическую эволюцию океана Валяшко изображает в соответствии со схемой нормального «прямого» хода метаморфизации природных вод, предложенной им вначале для соляных озер.

Карбонатный тип → сульфатный тип → хлоридный тип.

В нашей интерпретации эта схема выглядит так:

Тип I → тип IIa → тип IIб → тип IIIa → тип IIIб.

Но развитие океана, как считает Валяшко, полностью прекратилось на втором этапе, хотя континентальный сток, явившийся причиной перехода карбонатного типа в сульфатный, продолжает действовать и сейчас. Континентальные воды представлены в основном первым и вторым типами, океанская вода — третьим типом.

Прочитываем вывод из статьи Л. Н. Зенкевича [82]. Фауна океана — наиболее верный и точный свидетель всех изменений орографии и физико-химического режима океана за время ее

существования. Основной систематический состав (типы и классы) фауны океана сложился еще в докембрийское время. За время фанерозоя солевой и температурный режим океана не претерпели сколько-нибудь значительных изменений. По нашему мнению, можно говорить только об относительном постоянстве солености и состава океана, так как нерезкие колебания солености, вызывавшие гибель организмов, все же зафиксированы в истории океана. С другой стороны, некоторые изменения в соотношениях главных ионов океанской воды вряд ли могут существенно сказаться на фауне океана.

Совершенно из других предпосылок исходил Ж. С. Сыдыков [223] при решении рассматриваемой проблемы. Взяв за основу гипотетические расчеты Е. К. Мархинина количественно растворимых солей, вынесенных в океан за всю геологическую историю, и сопоставив полученный результат с суммой солей в современном Мировом океане, Сыдыков пришел к заключению, что соленость древнего океана была высокой. По составу его воды были «хлоридно-сульфатными-кальциевыми», в отличие от хлоридных натриевых вод современного океана. В них в среднем было больше кальция в 78 раз, сульфатов в 31 раз, борной кислоты в 23, фтора в 53, брома и магния в 3,3—3,5, калия в 5,4, металлов (особенно Al и Fe) во много раз больше и только натрия примерно вдвое меньше, чем в современном океане [223, с. 8].

Итак, судя по названию, в воде древнего океана преобладали две соли CaCl_2 и CaSO_4 . Исходя из приведенных величин, подсчитаем, сколько же в растворе приходилось на долю CaSO_4 . В воде современного океана растворено SO_4^{2-} — 2,7 г/л, а Ca^{2+} — 0,4 г/л. Стало быть, в воде древнего океана концентрация названных компонентов достигала SO_4^{2-} — $2,7 \times 31 = 83,7$ г/л, Ca — $0,4 \times 78 = 31,2$ г/л. Если произвести полный пересчет, то получается, что содержание солей в воде древнего океана достигало 148 г/л и из них на долю CaSO_4 приходилось 90 г/л. Следовательно, надо еще допустить, что и растворимость CaSO_4 была по крайней мере в 10—15 раз выше, чем в современную эпоху. Подобный вывод является абсурдным. При геологических экстраполяциях мы не должны забывать общего принципа, согласно которому во всякое время и при всяких обстоятельствах обязательны основные химические и физические законы.

Чтобы получить некоторое представление о докембрийских морях, обратимся к палеонтологии докембрия. Как известно, на долю докембрия приходится не менее 7/8 геологической истории нашей планеты, длящейся около 4 млрд. лет. Приводимые ниже сведения взяты из прекрасно написанной небольшой книги И. Н. Крылова [118], посвященной докембрийским организмам. Докембрий единодушно считался временем, когда на Земле еще не было растений и животных, способных оставлять в горных породах какие-либо остатки. И тем не менее в резуль-

тате исследований последних лет обработаны и описаны многие тысячи образцов, несомненно, органогенных образований из древнейших слоев земной коры. В органическом мире докембрия водоросли были основными пороодообразователями.

Абсолютный возраст пород, среди которых встречены микроорганизмы, равен 1900 ± 200 млн. лет. Древнейшие органические известковые постройки строматолиты были образованы морскими водорослями. Это не скелеты и даже не слепки из органических остатков. Это — продукты жизнедеятельности водорослей. Особый интерес в свете интересующей нас проблемы представляют органические остатки, называемые какабей — сферические тельца диаметром до 5—7 мк. Природа последних была совершенно непонятна. Но вот американские исследователи экспериментально показали, что точно такие же организмы могут быть выращены, если поместить некоторые бактерии в атмосферу, обогащенную аммонием и метаном с небольшим количеством кислорода. Это открытие подтвердило гипотезу о восстановительном характере первобытной атмосферы, содержащей аммоний, аммиак и углекислый газ.

Были находки живых существ, живших более 2 млрд. лет назад, имевших размеры всего в несколько микрон. Правда, в печати появилась критическая статья петрографа, в которой утверждалось, что большинство из описанных «микроорганизмов» докембрия на самом деле является не органическими остатками, а так называемыми кристаллитами. И все же палеонтологи на основании многочисленных данных приходят к заключению, что уже более 3 млрд. лет на Земле существовали вполне сформировавшиеся живые существа. Возраст нашей планеты оценивается в 4—5 млрд. лет, и, следовательно, жизнь в первобытном океане появилась вскоре же после образования земной коры. Короче говоря, биосфера формировалась почти одновременно с гидросферой, атмосферой и литосферой.

В цельной картине мира наличие жизни неизбежно предполагает существование до нее беспредельно простирающейся преджизни. Минеральный химизм и органический химизм не могут не являться двумя нераздельными сторонами единого совокупного процесса. Химическая сложность Земли увеличивается, согласно законам термодинамики, в особой приповерхностной зоне, где элементы полимеризируются. Собственно жизнь начинается с клетки. «Я представляю Землю, — пишет Тейяр де Шарден, — покрытой безбрежным океаном (не является ли его остатком Тихий океан?), из которого едва начали выступать в отдельных точках образующиеся путем вулканического вспучивания континентальные возвышенности. Эти воды, несомненно, были более теплыми, чем в наше время, а также более насыщенными различными свободными химическими веществами. Вот в такой густой и активной жидкости и образовались первые клетки» [227, с. 92].

А. И. Опарин [155] называет эту жидкость «органическим» бульоном. А. П. Виноградов, Р. Хорн и другие считают, что зарождение и развитие жизни произошло в океане. Ряд явлений постоянно напоминает о нашем морском происхождении. По выражению Хорна, «человек представляет собой мешок с морской водой». В связи с этим некоторые ученые полагают, что солевой состав тканевых жидкостей организмов может дать ключ к расшифровке состава древних морей, в которых они возникли.

Л. Беркнер и Л. Маршалл (цитирую по А. И. Перельману [162] считают, что первые одноклеточные организмы, осуществлявшие фотосинтез, возникли около 2,7 млрд. лет тому назад. Когда содержание кислорода достигло 1% современного, повысилось количество озона в атмосфере и создалась возможность поглощения ультрафиолетовых лучей. В абиогенную эпоху, по расчетам указанных двух авторов, содержание кислорода не превышало 0,1% современного количества. Озонового экрана, предохраняющего жизнь от ультрафиолетовых лучей, еще не было и жизнь могла развиваться только в водоемах глубиной более 12 м. Но когда содержание кислорода достигло 10% современного количества, озоновый экран стал мощнее и жизнь смогла развиваться на поверхности воды и на суше. Это привело к взрыву эволюции в конце силурийского периода, около 400—420 млн. лет назад. Таким образом, по мнению Беркнера и Маршалла, эволюция организмов во многом регулировалась содержанием кислорода в атмосфере, который сам был продуктом жизни. Намечаются два критических уровня содержания кислорода — 1 и 10% (от современного количества), с которыми связаны резкие скачки эволюции.

Вернемся к палеонтологическим данным. Упомянутые выше строматолиты дают нам некоторые сведения о характере водной среды их обитания. Так как они состоят в основном из CaCO_3 , реакция морской воды была уже нейтральной или слабощелочной. Места, где росли строматолиты, не могли быть глубоководными, поскольку для жизни водорослей нужен свет. Характерная особенность современных строматолитов состоит в том, что они обычно встречаются на участках морей или озер с постоянным солевым режимом, с резкими колебаниями солёности от повышенной (по сравнению с нормальной морской водой) до значительного опреснения. Больше всего строматолитов возникает там, где в солёный водоем поступают потоки пресной воды. Подобная картина наблюдается в Большом Солёном озере (США). Следовательно, в докембрии существовали засоленные лагуны и солёные озера, а также пресные водотоки. Водораслевые образования, в особенности строматолиты, составляют подавляющее большинство остатков докембрия и встречаются повсеместно.

Пока биологи не могут сказать, где и когда появились многоклеточные организмы. Согласно теоретическим расчетам

палеонтолога Н. В. Покровской (цитирую по И. Н. Крылову), многоклеточные животные должны были зародиться за 150—200 млн. лет до начала кембрия. Некоторые исследователи отодвигают этот рубеж еще дальше — 1500—1600 млн. лет, т. е. к нижней границе рифея. Предполагают, что местом зарождения многоклеточных животных явились не очень глубокие морские отмели, где пышно произрастали водоросли. Первые многоклеточные организмы не имели ни раковин, ни панцирей, никаких скелетов, с чем, очевидно, связаны их сравнительно редкие находки в древних горных породах. Таким образом, изложенные палеонтологические сведения убеждают нас в том, что докембрийские моря не были безжизненными или малонаселенными.

На нижней границе кембрия представители разных групп органического мира пережили однотипные и, как полагают, одновременные изменения: у них появляется скелет. Скелеты у различных групп животных резко отличаются друг от друга. У одних животных кальцитовые раковины, у других — фосфатные, у третьих — кремневые, у четвертых — хитиновые панцири. Однако комплексы древнейших скелетных организмов оказались в общем одинаковыми для огромных территорий (Сибирь, Австралия, Европа и т. д.). В течение кембрия почти все группы организмов обзавелись твердым скелетом. Объяснение этого явления волнует геологов и биологов уже несколько десятков лет. Выдвинут ряд гипотез и ни одну из них нельзя считать удовлетворительной.

Согласно химической гипотезе, докембрийские моря могли быть пересыщены углекислым газом, отличались неустойчивостью солевого режима и совершенно другими соотношениями химических компонентов. При таком составе раковины не могли возникнуть, а если даже возникали, то быстро растворялись. Но тем не менее в докембрии отлагались мощнейшие толщи карбонатных пород и к тому же в начале кембрия у животных появились не только известковистые, но и кремневые и фосфатные скелеты. Из всех предложенных гипотез наиболее плодотворной, по-видимому, является концепция, пытающаяся объединить «химическую» гипотезу с «мутационной». Соли и газы, растворенные в морской воде, могли оказывать «мутационное» влияние на развитие организма животных. По всем признакам на нижней границе фанерозоя произошли какие-то резкие изменения в окружающей среде (гидросфере и атмосфере). Именно подобными изменениями интерпретируют прослеживаемые на огромных пространствах отложения соединений фосфора (фосфориты). Результаты геологических работ доказывают явную связь фосфоритообразования с вулканическими явлениями, вследствие которых в морские воды поступали огромные количества фосфора. Однако неясно, каким образом вулканы оказались поставщиками огромных масс фосфора. Ведь в продуктах современной вулканической деятельности фосфора мало или совсем нет.

Считается вполне вероятным и совершенно противоположное толкование: массовые отложения фосфоритов на границе кембрия и докембрия обусловлены катастрофическим вымиранием докембрийских организмов. Как известно, в мясе животных содержится фосфора до нескольких десятков долей процента при общем содержании в земной коре всего 0,08%. Это второе объяснение нам кажется менее вероятным, так как месторождения фосфоритов хотя и занимают значительные площади, но развиты далеко не повсеместно.

Некоторые исследователи считают гидротермы, высачивающиеся на дне морей, возможным источником накопления фосфатов в морской воде. Более обоснованной в настоящее время считается гипотеза А. В. Казакова, согласно которой фосфаты концентрируются в глубоких горизонтах океанической воды (700—1500 м) в процессе минерализации трупов планктонных организмов, падающих сверху, из зоны фотосинтеза. При этом повышенные и высокие содержания P_2O_5 (до 500 мг/м³ и выше) удерживаются в растворе благодаря высокой концентрации CO_2 одновременно генерируемой при разложении организмов. Если под воздействием устойчивых ветров у побережья возникает сгонное течение поверхностных вод, то для компенсации его создается встречный глубинный восходящий поток воды. Тогда эти глубинные воды, насыщенные CO_2 и P_2O_5 , попадают в область материкового шельфа и теряют углекислоту. Вследствие уменьшения парциального давления CO_2 в этих восходящих слоях морской воды система ранее установившегося равновесия нарушается и воды становятся пересыщенными по отношению к $CaCO_3$ и $3Ca_3(PO_4)_2$. Это создает возможность химического осаждения из морской воды кальцита и апатита.

Н. М. Страхов [215] считает описанный механизм образования фосфоритов вполне реальным. Однако, в отличие от Казакова, он полагает, что осаждение фосфоритов во внутриконтинентальных морях платформенного типа было возможным вовсе не за счет подтока глубинных вод из океанов, а за счет концентрации P_2O_5 в глубоких горизонтах самих платформенных морей.

Нам представляется, что первопричина образования рассматриваемых месторождений все же заключается в обогащении некоторых морей соединениями фосфора, источником которых могли быть гидротермы, материковые воды и вулканизм. Иначе говоря, в тех морях, где было много фосфора, организмы снабжались фосфатными скелетами.

Весьма заманчивым представляется обоснование гипотезы, объясняющей разнообразие химического состава скелетов морских организмов именно тонкими различиями в гидрохимии докембрийских морей.

Как пишет И. Н. Крылов: «Современная биология, скорее, показывает, что изменения в строении и внешнем облике организмов происходят более или менее хаотически, а внешняя среда

в этом процессе играет роль не столько режиссера-постановщика, сколько цензора. Она беспощадно вычеркивает, выбрасывает животных, не отвечающих ее изменяющимся требованиям, и сохраняет организмы, которые лучше приспособлены к жизни в существующих условиях» [118, с. 96].

Из приведенной цитаты следует, что в водной среде, обогащенной фосфором, адаптировались «фосфоролюбящие» организмы, аналогично тому как в современных соляных озерах обитают «соленолюбящие» организмы (животные и растения). Биогеохимия устанавливает, что в ходе геологической истории организмы как бы «привыкли» (адаптировались) к определенному химическому составу среды, т. е. между ними и средой устанавливались определенные биохимические отношения. Химизм среды решающим образом сказывается на особенностях расселения растительных и животных сообществ.

Однако, как показывает ископаемая фауна, история жизни на Земле знает немало кризисов, когда в течение немногих миллионов лет вымирало много видов животных во всем ареале их рассеяния. Известны два таких сильнейших кризиса — один в конце перми, другой в конце мела. Существует гипотеза, объясняющая резкие изменения фауны уменьшением солености Мирового океана. По мнению А. Дж. Фишера [238], гипотезу снижения солености можно рассматривать всерьез лишь в том случае, если будет найден правдоподобный механизм уменьшения солености океанов по меньшей мере на $1/7$ (то есть на 5 г/л).

Благоприятные условия для опреснения океана, в частности, были в перми. Пермь, по-видимому, была периодом резкой дифференциации климата, когда одни области были заняты ледниками, другие пустынями. Следовательно, в этот период, с одной стороны, шла интенсивная разгрузка солей во внутриконтинентальные моря, с другой — шло интенсивное таяние ледников и за счет их пополнения убыли в океане. Как известно, с пермскими отложениями связаны наиболее мощные залежи гипса, галита, калийных солей.

Основные черты гидрохимии Мирового океана обозначились в докембрии. В течение фанерозоя, который по продолжительности в 7 раз короче докембрия, происходили, по-видимому, изменения в соотношениях главных ионов, а также в микрокомпонентном составе преимущественно под влиянием материкового стока. Состав докембрийских морей мог сохраняться и в кембрийское время, хотя отлагавшиеся в них химические и органические осадки (соли, гипс, доломиты, известняки), естественно, имели уже кембрийский возраст.

Не подлежит сомнению, что Мировой океан в течение очень длительного периода после своего образования был безжизненным. Поэтому в докембрийской истории его формирования существует несколько этапов, различающихся по своему гидрохимическому режиму. Первый (безжизненный) этап океана может

быть обозначен как неорганический, абиотический. В это время совершающиеся в нем явления подчиняются одним только физическим и химическим закономерностям. Количество воды на Земле в это время, как полагают, было меньше, чем в настоящее время. По мнению Юри, на первичной Земле имелось примерно 10% воды современных морей и океанов. Такое количество воды могло тонким слоем покрывать поверхность земного шара.

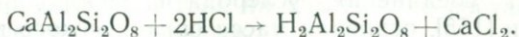
Архейский океан, как полагают, был мелким и, по-видимому, почти сплошь покрывал плоскую поверхность Земли.

Каков же вероятный химический состав океана в самом начальном этапе его существования? К решению этого вопроса можно подойти только логически. Образование водной оболочки было тесно связано с процессами, происходящими в атмосфере и литосфере. Атмосфера на первых порах имела восстановительный характер и содержала CH_4 , NH_3 , H_2S , HCl , H_2O , CO_2 . Ввиду отсутствия кислорода не могли окисляться сульфиды, и поэтому в океанической воде не было сульфатных ионов. С другой стороны, при указанном составе атмосферы реакция океанической воды могла быть только кислой, что исключало появление в ней гидрокарбонатных и карбонатных анионов. Итак, мы приходим к заключению, что единственными ионами, определяющими весь анионный состав первобытного океана, являлись хлоридные анионы. Наряду с Cl^- в океанической воде в значительно меньших концентрациях могли находиться такие анионогенные компоненты, как бром, фтор, бор и др.

Источниками катионного состава первичного океана являлись горные породы. Какова же была петрохимия в начальных стадиях развития земной коры? Главной тенденцией эволюции магматизма, признаваемой многочисленными исследователями, является изменение состава изверженных пород от более основного к кислому. Данные по изучению геохимии докембрия [228] говорят о том, что в нижнем докембрии преобладали ультраосновные и основные породы, сохранявшие доминирующее значение и в среднем докембрии. В верхнем докембрии отмечается переход основных изверженных пород к кислым, и в дальнейшем породы гранитной магмы имели преобладающее значение.

Итак, катионный состав сформировался в результате выветривания господствовавших тогда ультраосновных и основных пород, обогащавших океан катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ пропорционально их содержанию в этих породах. Принимая во внимание характер первобытной атмосферы, можно предположить, что тогда существовал один тип химического выветривания — солянокислотный. Основной формой химического выветривания минералов магматических пород является гидролиз, состоящий в замещении в кристаллической решетке алюмосиликатов ионов щелочных и щелочноземельных металлов водородными ионами воды вследствие ее частичной диссоциации. Присутствие в воде

HCl повышает концентрацию водородных ионов и усиливает гидролитическое разложение. Например, гидролиз кальциевого алюмосиликата можно изобразить так:



Поскольку ультраосновные и основные породы в большей степени обогащены Mg и Ca, нежели Na и K, солевой состав первобытного океана на самом его раннем этапе был, вероятно, представлен MgCl_2 , CaCl_2 , HCl (главные компоненты), NaCl, KCl, HF (второстепенные компоненты). Ввиду кислой реакции кремний, а также железо, алюминий и другие металлы могли находиться в растворе в значительных количествах. В дальнейшем первоначально кислотный состав вод океана, насыщенных HCl, HF и другими кислыми возгонами, постепенно нейтрализовался взаимодействующими с морской водой горными породами. Таким образом, первоначально существовал только один-единственный химический тип хлоридных кальциево-магниевого или может быть магнезио-кальциевого вод, являющийся «прародителем» всех последующих типов, возникающих как продукт долговременной дифференциации ионного состава первичных вод. И континентальные воды на первых порах принадлежали к тому же типу, что и морские воды.

Значительно труднее высказать какие-либо догадки о минерализации первичных вод. Земная гидросфера сформировалась в результате выделения из недр Земли водяных паров. Как постулирует Н. М. Страхов [216], в начальной стадии развития Земли температура ее поверхности в процессе зонной плавки могла подниматься выше 100°C , хотя литосфера никогда и не была расплавленной. Поэтому поступавшие на поверхность вулканические эксгаляции могли существовать только в газовой форме и дифференциации на гидросферу и атмосферу еще не существовало. Разделение этих оболочек произошло лишь после того, как температура газовой смеси понизилась до значений ниже 100°C .

Больше оснований полагать, что образовавшиеся путем конденсации пара первичные воды, хотя и обладали исключительной агрессивностью, но ввиду слабой растворимости магматических пород имели низкую минерализацию. Первоначально фактором формирования минерализации был только процесс выщелачивания, позднее к нему присоединился другой мощный фактор — испарительное концентрирование. Итак, мы приходим к логическому выводу, что вода первобытного Мирового океана сперва была слабоминерализованной, кислой, хлоридной, кальциево-магниевого или магнезио-кальциевого. В настоящее время приблизительно такой химический тип местами встречается только среди рассолов, приуроченных к гидрогеологически закрытым структурам.

Следует добавить, что задолго до возникновения первичных организмов в воде абиогенным путем появилось органическое вещество. Простейшими представителями органического вещества служат соединения углерода и водорода. Как пишет А. И. Опарин [155], основная масса органического вещества, послужившая материалом для зарождения жизни, образовалась на поверхности нашей планеты из углеродистых соединений, выделенных в первичную атмосферу в процессе образования земной коры. Любое органическое вещество может реагировать, оно обладает огромными химическими возможностями, но вне живых тел оно реализует эти возможности крайне медленно. Стало быть, влияние органического вещества на химию воды в абиотический этап не было существенным. Итак, в абиогенную стадию эволюции воды океана представляли собой более или менее сложный раствор неорганических солей и органических веществ.

Следующий биологический этап эволюции Мирового океана ознаменовался появлением первых наиболее примитивных организмов. Теперь, кроме физико-химических процессов, стали действовать новые, отсутствовавшие ранее, более сложные биологические процессы. Как уже говорилось, жизнь первоначально возникла в восстановительных условиях атмосферы и гидросферы; первые организмы были анаэробами. Наряду с фотоавтотрофами, использующими готовые органические вещества, обитали и хемоавтотрофы, которые могут сами синтезировать органическое вещество, используя одну только углекислоту как источник углерода и получая необходимую им энергию путем окисления восстановленных неорганических веществ, таких, как аммиак, сероводород, закисное железо и молекулярный водород [155]. Способность к фотосинтезу возникла позднее.

Здесь полезно рассмотреть возможную роль живых тел в формировании ионного состава океана. Организмы обладают способностью к избирательному поглощению веществ из окружающих их растворов. Они могут извлекать вещества, находящиеся в ничтожно малых концентрациях и, наоборот, даже при высокой концентрации во внешней среде поступление веществ будет очень ограниченным, если они не участвуют в совершающихся внутри организмов химических превращениях. Характерным для живых тел является то, что в них движение веществ с очень большой скоростью происходит не только согласно градиенту, но и главным образом против градиента концентрации.

Как животные, так и растительные организмы в процессе жизнедеятельности извлекают из морской воды одни химические компоненты и выделяют другие. После отмирания слагающие их вещества частично возвращаются в окружающую морскую среду, частично захороняются вместе с остатками организмов в донных иловых отложениях. Следовательно, влияние организмов на гидрохимию морей отражается главным образом на концентрации биологически активных компонентов, к числу которых

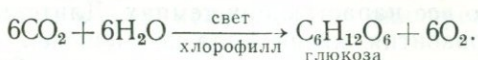
относятся калий, фосфор и др. В дальнейшей эволюции органического мира появились бактерии-десульфатизаторы, сульфификаторы, денитрификаторы, нитрификаторы и многие другие и их метаморфизирующее действие на химический состав природных вод стало более разнообразным.

Следующий длительный (переходный) этап эволюции океана в докембрии характеризуется постепенным обогащением атмосферы кислородом. В отличие от CO_2 , глубинное происхождение O_2 исключается по ряду причин, в частности на основании совершенного его отсутствия в вулканических газах. Однако свободный кислород может образовываться в земной коре в результате радиохимических реакций, например при разложении воды в горных породах α -лучами. Но вследствие большой химической активности свободный кислород при прохождении через толщу земной коры целиком расходуется на окисление. Поэтому подземная атмосфера при радиохимическом разложении воды обогащается не кислородом, а водородом.

Свободный кислород образуется абиогенным путем в результате фотохимических реакций разложения водяного пара в верхних слоях атмосферы под влиянием ультрафиолетовых лучей. Таким путем, по-видимому, впервые появился свободный кислород в первобытной атмосфере. Количество его не могло быть в какой-то мере значительным, так как он быстро поглощался водами океана и быстро расходовался как активный окислитель.

Сейчас не подлежит сомнению, что подавляющая масса молекулярного кислорода современной земной атмосферы образовалась биогенным путем в процессе фотосинтеза лишь после возникновения жизни на Земле. Свободный кислород В. И. Вернадский назвал самым могучим химическим деятелем на Земле.

Хорн [247] предполагает, что в процессе зарождения и ранней эволюции жизни фотосинтез возник на сравнительно позднем этапе. Однако при последующем развитии он стал первым шагом на пути организации живой материи, превращении мелких неорганических молекул в крупные органические. Особое значение в сложном процессе фотосинтеза придается реакции



Для борьбы жизни с хаосом необходима энергия (около 690 ккал/моль глюкозы в приведенной формуле), которую и составляет солнечный свет. Как пишет Хорн, современные данные показывают, что приведенная реакция представляет грубое упрощение. Первый этап процесса фотосинтеза — не продуцирование углеводов из CO_2 , а превращение световой энергии в химическую, которая разнообразными способами используется затем клетками.

Астрофизик И. С. Шкловский на вопрос, сколько времени на Земле существовала первичная атмосфера, дает определенный

ответ: «Имеются надежные геологические и геохимические данные, указывающие на то, что уже 3,5 млрд. лет назад земная атмосфера была богата кислородом. С другой стороны, возраст земной коры оценивается геологами в 4,5 млрд. лет, следовательно, время существования неокисленной атмосферы на Земле не превышает 1 млрд. лет» [256, с. 134].

Попутно отметим, что, согласно новой информации, полученной астрономами и астрофизиками, нестационарные процессы зафиксированы во Вселенной, которые свидетельствуют о ее эволюции. Как показывают расчеты, примерно 10—15 млрд. лет назад вещество, составляющее все астрофизические объекты, было сосредоточено в одном сверхплотном и сверхмассивном объекте (первоатоме), который взорвался, и с тех пор идет процесс расширения астрономической Вселенной. О причине взрыва и процессах, ему предшествовавших, а также о том, что представляет собой этот сверхплотный объект, породивший нашу Вселенную, наука ничего определенного сказать не может [61]. Изложенная гипотеза противоречит классическим представлениям о возникновении объектов Вселенной в результате конденсации первоначальной газовой туманности.

Зарождение и развитие жизни в Мировом океане, пожалуй, в большей степени и быстрее всего сказалось на химии атмосферы, которая, по мнению многих исследователей, является нестабильной системой, глубоко связанной с эволюцией гидросферы и литосферы. Первоначально появившийся азот в восстановленной форме, в виде аммиака (NH_3), в результате окисления кислородом становится свободным молекулярным азотом (N_2). Подвергаются также окислению CH_4 , H_2S и другие компоненты первобытной атмосферы. Восстановительная обстановка воздушной оболочки Земли все более становится окислительной.

Возникновение фотосинтеза представляет собой важный этап в процессе эволюции органического мира. Как только в атмосфере Земли накопилось достаточное количество свободного кислорода, организмы должны были приспособиться к аэробному образу жизни. Эволюция жизни по мере своего развития совершалась во все нарастающих темпах. Длительность начального периода развития жизни была не меньшей, чем длительность всех последующих эпох, вместе взятых. Об этом свидетельствуют, как отмечалось, данные палеонтологии. То же самое можно сказать о темпах химической эволюции атмосферы, гидросферы и, в частности, океана. Наиболее быстрые трансформации имеют место в наше время в связи с появлением нового антропогенного фактора — техногенных процессов.

По мере изменения атмосферы преобразовывался и состав газов, растворенных в океанической воде. Постепенно окислялись NH_4 , CH_4 , H_2S , что сопровождалось появлением в воде новых компонентов, в частности анионов. К тому времени реакция океанических вод сделалась нейтральной или даже слабощелоч-

ной, создались условия для образования гидрокарбонатных анионов. И наконец, как следствие окислительных процессов появились сульфатные ионы.

На каком-то этапе выступавшие из океана материки достигли значительных размеров. Произошло расчленение гидросферы на две составляющие — морскую и континентальную. Развитие этих двух составляющих шло своими обособленными путями. Первоначально континентальные воды (поверхностные и подземные) мало отличались от морских. В дальнейшем, находясь под непосредственным воздействием горных пород и атмосферных осадков и обладая значительно меньшей массой по сравнению с водной массой океана, континентальные воды быстрее дифференцировались. Этому способствовало возникновение двух типов химического выветривания горных пород — углекислотного и сернокислотного. Континентальные воды обогащались гидрокарбонатами и сульфатами. Их состав стал более разнообразным, появились новые химические типы. В настоящее время средний химический состав континентальных вод резко отличается от состава океанической воды. В связи с этим различают воды континентального и морского облика.

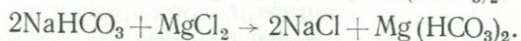
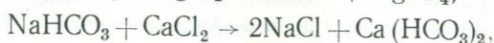
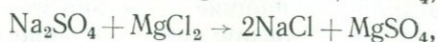
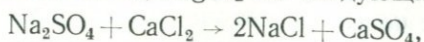
Сток в океан материковых вод постепенно сделался мощным фактором эволюции океанических вод. В чем заключается его влияние? Как уже сказано, в верхнем докембрии отмечается переход основных изверженных пород в кислые, а позднее породы гранитной магмы приобрели доминирующее значение. И это обстоятельство явилось одной из важных причин изменения континентальных вод, формирующихся в коре выветривания изверженных пород. В катионном составе характеризуемых вод произошло сдвиги в пользу ионов Na^+ , до сих пор игравшего второстепенную роль. Кроме того, присутствие в водах ионов HCO_3^- лимитировало накопление Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворах в ходе роста их минерализации. По мере увеличения минерализации континентальные воды становились хлоридными натриевыми, а позднее, с усилением окислительных процессов, минерализованные воды приобрели сульфатно-хлоридный натриевый состав, каковыми в современную эпоху они преимущественно и являются.

Вследствие формирования коры выветривания и, возможно, почвенного покрова, а также развития органического мира миграционная способность биологически активных компонентов (в частности, K^+) сделалась очень низкой. Калий превратился во второстепенный компонент континентальных вод.

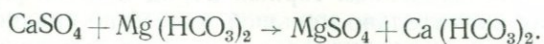
Для наглядности изобразим химический состав вносимых в океан материковых вод в солевой форме: NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и в значительно меньшем количестве $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Ввиду слабой растворимости гидрокарбонаты кальция и магния не накапливались в водах океана. Соли же Na_2SO_4 , NaHCO_3

вступали во взаимодействие с присутствующими в океане солями антагонистами CaCl_2 , MgCl_2 по следующим схемам:



Увеличению концентрации CaSO_4 препятствовало течение реакции



Кажется логичным предположить, что под действием материкового стока и других факторов, о которых далее будет сказано, состав океанических вод направленно трансформировался. Шло чрезвычайно медленное накопление NaCl , MgSO_4 за счет выведения из раствора CaCl_2 , MgCl_2 . Скорость этой трансформации — величина бесконечно малая; только проинтегрировав ее за сотни миллионов лет, можно обнаружить некоторые сдвиги в соотношениях главных компонентов. Океан обогащался компонентами вадозного происхождения, представленными главным образом сульфатами.

Какова же была минерализация океанических вод в конце докембрия? Теоретически рассуждая, следует заключить, что Мировой океан, аккумулируя в себе огромный минеральный багаж, должен систематически засоляться. Однако в водно-солевом его балансе наряду с прибылью существует и убыль солей. Ведущая роль в расходной части, очевидно, принадлежит сбросу солей из океана во внутриконтинентальные моря. Указанный процесс, с одной стороны, предотвращает рост минерализации океанических вод, а, с другой — изменяет химию океана, так как на смену ушедшим в эпиконтинентальные моря соленым водам, поступали в океан пресные континентальные воды другого состава.

Роль указанного фактора в формировании солености вод океана в течение геологической истории была неодинаковой. Она приобрела особо важное значение в течение фанерозоя. Геологи указывают на позднее появление галогенных пород в стратиграфическом разрезе земной коры. Согласно А. А. Иванову [84], достоверных следов наличия галогенных отложений в докембрийском разрезе земной коры не имеется. Галогенный процесс интенсивно начал проявляться с кембрия и продолжается до наших дней. Предположительно протерозойского возраста соленосные отложения имеются в Австралии и Западной Азии. Количество солей, содержащихся в этих толщах, оценивается в $336\text{--}680 \cdot 10^{12}$ т [94].

Есть основания полагать, что в верхнем докембрии уже получили развитие обширные морские бассейны соленакпления,

оказывающие опресняющее влияние на Мировой океан. Какое-то значение в расходной части баланса имел вынос солей ветром с поверхности океана на континент. Но нужно еще принять во внимание важную составляющую и в приходной части солевого баланса, не поддающуюся учету при современном уровне знаний,— это поступление глубинных (эндогенных) вод и рассолов со дна океана по тектоническим разломам и при субмаринных вулканических извержениях. Вполне возможно, что эти гидротермы влияли на минерализацию и одновременно нейтрализовали метаморфизирующее действие континентальных вод. Но каков состав глубинных магматических растворов? Если судить по гидротермам современных действующих вулканов, то состав их характеризуется широким разнообразием — от хлоридных натриевых типа IIIб до гидрокарбонатных натриевых типа I. Минерализация их различная и обычно ниже морской. Несомненно, роль гидротерм в формировании солевого состава докембрийских океана и морей была более существенной и состав гидротерм тогда был иным.

Большинство исследователей считает, что к началу палеозоя химический состав океана в основном сформировался и был близок к современному, т. е. наступило состояние динамического равновесия между убылью и поступлением солей в океан. Следовательно, и минерализация его стала более или менее стабильной, хотя некоторые исследователи допускают колебания во времени минерализации океанических вод от 25 до 60—70 г/л.

С нашей точки зрения, можно говорить только о сходстве, а не об идентичности состава вод. Несомненно, имелись существенные различия в соотношениях между ионами. Для современного океана характерно соотношение $Cl^- < Na^+ + Mg^{2+}$ (химический тип IIIа), для докембрийского океана — $Cl^- > Na^+ + Mg^{2+}$ (тип IIIб). Последнее соотношение сохранялось и в течение палеозоя. Доказательство высказанному положению мы видим в особенностях гидрохимических разрезов крупных артезианских бассейнов, а также в составе глубинных рассолов замкнутых структур.

Сформировавшийся в течение докембрия Мировой океан в силу своей колоссальной водной массы обладает огромной инерцией. Он весьма слабо реагирует на воздействия окружающей среды и очень медленно эволюционирует. И тем не менее в фанерозое темпы его эволюции относительно ускорились, так как появились новые агенты, влияющие на его гидрохимию. В нашу эпоху таким мощным агентом, интенсивно преобразующим химию вод океана и морей, является антропогенный фактор. Влиянию этого фактора на состав морских вод посвящено много исследований.

Химический баланс современного океана рассмотрен О. А. Алекиным [4] и др. Здесь коснемся тех элементов баланса, которые, по нашему мнению, играли главную роль в химиче-

ской эволюции океана. Этими элементами в приходной части являлись: поступления солей с материковым стоком, привнос их гидротермами и поступление солей из атмосферы; в расходной части: сброс солей во внутриконтинентальные моря и вынос их ветром из океана на континент.

Материковый сток в докембрии постепенно увеличивался вследствие роста континентов. Будучи более мощным в фанерозое, он в то же время не был стабильным, а усиливался и ослаблялся в зависимости от характера климата и интенсивности тектонических явлений. Но воздействие материковых вод на химию океана определялось не только их количеством, но и качеством. Как было сказано, на самых ранних этапах материковые воды не отличались от океанических. В течение докембрия сформировались два совершенно разных химических типа вод: морской и континентальный. Как тот, так и другой в дальнейшем постепенно трансформировались. Согласно представлениям автора этих строк [179, 184, 185, 187], морской тип вод в течение фанерозоя метаморфизовался из типа IIIб (хлор-кальциевого) в тип IIIа (хлормагнезиальный), к которому относятся воды современных океана и морей.

Еще в докембрии стали действовать два типа химического выветривания горных пород: углекислотный и сернокислотный. Стало быть, еще тогда на континенте сформировались химические типы, фигурирующие в классификации О. А. Алекина. Пресные воды преимущественно принадлежали к типам I и II, соленые к типам II и чаще IIIа. Однако между континентальным типом вод IIIа и морским IIIа имеется существенное различие в содержании сульфатов. Для научных целей требуется более дробная химическая классификация. Главная общая черта континентальных вод — обилие в них сульфатов. Процессы сульфатонакопления играли ведущую роль в химической эволюции континентальных вод.

Возникает вопрос о возможности достижения состояния равновесия между образованием и разрушением сульфатов на каком-то этапе эволюции континентальных вод. Изучение сульфатности осадочных континентальных отложений как будто указывает на продолжающуюся тенденцию к увеличению сульфатности вод суши.

В древних формациях мирабилит, тенардит, глауберит встречаются редко и преимущественно в виде небольших образований. В галогенных же формациях неогена на территории СССР перечисленные минералы занимают одно из основных мест. Это обстоятельство следует поставить в связь с тем, что в древних континентальных водоемах ионы SO_4^{2-} целиком уравнивались ионами Ca^{2+} . По-видимому, сульфатность вод суши была ниже, причем сульфатные натриевые воды, при испарении которых в значительных количествах отлагаются мирабилит и тенардит, имели ограниченное распространение. В палео-

зое и даже мезозое моря, подобные Каспийскому, не могли существовать, ибо мы не обнаруживаем их следов в форме мощных залежей мирабилита, тенардита и астраханита.

Выше были приведены реакции взаимодействия океанических вод с континентальными. Как явствует из этих реакций, на первых этапах из океанических растворов выводится в основном CaCl_2 , поскольку по отношению к нему антагонистами являются NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а по отношению к MgCl_2 — только первые две соли. Есть основания думать, что в палеозойском океане сохранилось соотношение $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, т. е. в солевом составе его вод присутствовал CaCl_2 . В течение мезозоя, по всей вероятности, вода океана постепенно лишилась хлоридов кальция и между главными ионами прочно установилось соотношение $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ (но $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$), которое со временем приобретает все более выраженный характер.

Перейдем теперь к выяснению роли следующей составляющей приходной части водно-солевого баланса океана — привноса солей гидротермами. Здесь имеются ввиду термальные воды, высачивающиеся в дне океана, высокая температура которых обусловлена активными вулканическими очагами или другими причинами. Мы не располагаем какими-либо количественными оценками этого фактора; по-видимому, их нет. М. И. Львович [133], касаясь вопроса о разгрузке подземных вод непосредственно в океан, минуя реки, высказывает предположение, что разгрузка подземных вод невелика по сравнению с их объемом, питающем реки.

Однако чтобы приблизительно судить о том, в каком направлении гидротермы могут метаморфизовать океаническую воду, надо иметь представление об их химическом составе. Химический состав современных гидротерм довольно разнообразный: преобладают гидрокарбонатные натриевые и хлоридные натриевые. Д. Е. Уайт [230], крупный знаток терм Америки, считает хлоридные натриевые воды основным типом гидротерм районов действующего вулканизма, с которыми связано происхождение всех остальных типов термальных вод: хлоридно-сульфатных, кислых сульфатных, гидрокарбонатных.

Согласно В. В. Иванову [85], в сфере непосредственного воздействия активных вулканических очагов обычно формируются два типа термальных вод: кислые и весьма кислые сульфатно-хлоридные термальные растворы сложного катионного состава, иногда с высокой минерализацией, и хлоридные натриевые с высоким содержанием кремнекислоты и сравнительно низкой минерализацией (до 5 г/л). Следовательно, если взять за основу химический состав современных гидротерм, то их воздействие на химию океана будет почти аналогичным таковому материкового стока. Однако состав гидротерм в геологическом прошлом отличался от современного. Гидротермы, как и гидросфера в целом, эволюционировали.

Чтобы судить о влиянии на химию океана третьей составляющей его солевого баланса — атмосферных осадков, — достаточно рассмотреть табл. 3. Средний химический состав гидрометеоров в настоящее время гидрокарбонатно-сульфатный. Хлориды в них находятся на последнем месте. Правда, осадки, выпадающие над океанами и морями, содержат больше хлоридов. По происхождению эти осадки являются континентально-морскими. При выпадении их морские соли (хлориды) возвращаются в океан или море, но одновременно привносятся и континентальные соли, богатые сульфатами. Следовательно, атмосферные осадки не могут изменить общую тенденцию эволюции океана. Они даже в какой-то мере ускоряют процесс трансформации океанических вод.

В течение геологической истории химический состав атмосферных осадков в силу их исключительной динамичности был подвержен изменениям в наибольшей степени по сравнению с другими видами природных вод. Однако в химической эволюции гидрометеоров наблюдается та же самая тенденция, что и у поверхностных и подземных вод (глава 3).

Некоторые исследователи особое значение в обогащении океанических вод хлоридами придают вулканизму. Изучение продуктов деятельности современных вулканов показывает, что при этом явлении выделяется огромное количество хлора, вполне сопоставимое с общим количеством солей, содержащихся в основных соленосных толщах [94]. При этом допускается, что часть хлоридов, выделяющихся из жерл вулканов, заимствована из древних соленосных толщ.

Хлориды вулканического генезиса поступают в океан либо в виде гидротермальных растворов, либо с материковым стоком, либо с атмосферными осадками. О влиянии этих факторов на химическую эволюцию океана уже говорилось. Очевидно, в геологические эпохи с бурной вулканической деятельностью атмосферные осадки становились существенно хлоридными.

По мнению А. П. Виноградова, процесс дегазации мантии идет и в настоящее время интрузивным и вулканическим путем, но интенсивность его должна быть значительно слабее, чем на раннем этапе истории Земли вследствие уменьшения радиоактивного вещества.

Дамон и Калп [263] на основании изучения скорости выделения Ag^{40} в атмосферу пришли к заключению, что большая часть воды, находящаяся в настоящее время на поверхности Земли, выделилась, по-видимому, из мантии в течение первого биллиона лет истории Земли. Якобс [265] указывает, что температура коры и верхней мантии была значительно выше в течение ранней истории Земли.

Здесь уместно коснуться совершенно иных представлений о современной истории Земли. Так, Б. Л. Личков [131] обосновал оригинальную концепцию об истории происхождения и раз-

вращения нашей планеты. Он доказывает, что геотектонические процессы являются не столько следствием внутренних физико-химических процессов, сколько результатом действия внешних космических сил и сил вращения планеты. Попытки связать радиоактивное тепло с вулканизмом оказались, по словам этого автора, неудачными. Географическое распространение вулканов явилось для этого совершенно неподходящим, ибо выяснилось, что как раз в районах вулканизма нет гелия, а имеется он в районах распространения углеводородов; следовательно, вулканы отдалены от районов радиоактивного распада. То же отмечается и для тектоники. Личков ссылается на слова Грейтона, что «концентрация местного нагревания путем радиоактивного распада, предложенная для объяснения вулканизма, при количественном испытании потерпела крах» [131, с. 57].

Полученные новые данные не согласуются с утверждением Личкова. Изучение А. М. Чирковым [250] распределения радона в современных гидротермах Камчатки показало, что содержание Rn в высокотемпературных водах ($>100^\circ C$) намного выше, чем в низкотемпературных ($<100^\circ C$). В качестве классического примера указывается Узонская термоаномалия, в которой область теплового питания совпадает с областью формирования и разгрузки парогидротерм. Здесь наибольшие концентрации Rn (до 1000 эманов) наблюдаются на участках, где разгружаются глубинные хлоридные натриевые воды и интенсивно проявляется дегазация термального раствора. В низкотемпературных термах содержание Rn не превышает 80 эманов.

Как считает Чирков, повышенные концентрации Rn в высокотемпературных гидротермальных системах могут быть обусловлены очагами кислых магм. Очаги являются источниками глубинных эманаций, с которыми связано формирование высокотемпературных терм. Вероятно, эти эманации привнесит в нижние части систем радий (распадаясь, образует радон), который концентрируется вблизи или в самых термовыводящих каналах.

Что касается гелия, то он как конечный продукт радиоактивного распада в вулканических гидротермальных системах не успевает накапливаться ввиду их исключительной динамичности.

Рассмотрим теперь главный элемент расходной части солевого баланса океана — сброс солей во внутриконтинентальные моря.

Поскольку океан сбрасывал свои соли во внутриконтинентальные моря, последние, подобно Кара-Богаз-Голу, играли роль опреснителей. Этот элемент расходной части баланса особое значение имел в прошлые геологические эпохи. Выпадение солей в самом океане не могло изменить его солености, так как при той минерализации, какую имел океан, могли выпадать карбонаты кальция и магния, а также силикаты.

Подавляющая масса ископаемых галогенных отложений имеет морской генезис и связана с выпариванием в солеродных

бассейнах морской воды. Поэтому состав морских галогенных толщ резко отличается от состава соляной массы современных континентальных самосадочных озер. Среди последних могут быть озера с галитовой, мирабилито-тенардитовой и содовой садкой солей. Различия имеются и в содержании калия, которого очень мало в континентальных соляных озерах. Ввиду низкой миграционной способности калия мало и в питающих соляные озера водах, к тому же он адсорбируется илами, слагающими дно озер.

Галогенные формации состоят обычно из трех свит: подстилающей (подсоляной) свиты, образованной глинисто-карбонатно-ангидритовыми породами (соленосность бассейна в это время отвечала последовательно насыщению доломитом и сульфатами кальция); соляной свиты, когда садились галит и калийные соли (концентрация рассола была большой, более 25%, вплоть до эвтонической); надсоляной свиты, соответствующей периоду общего опреснения, когда формировались ангидриты и карбонатно-глинистые породы, покрывающие солевые пласты.

Как полагают, для формирования морских галогенных залежей необходимы два условия: 1) положительный солевой баланс солеродного бассейна, имеющего ограниченную связь с морем, т. е. преобладание вноса морских солей над их выносом; 2) длительное и интенсивное прогибание дна солеродной котловины, скорость которого для каждой стадии галогенеза была бы больше скорости осадкообразования.

По Страхову, накопление галогенных отложений происходило только в синеклизах и депрессиях, отличавшихся большой скоростью погружения.

М. П. Фивег [234], рассмотрев закономерности распределения солей в стратиграфическом разрезе, пришел к заключению, что временами наиболее интенсивного соленакопления в истории Земли были ранний кембрий, средний и поздний девон, конец ранней и начало поздней перми, поздняя юра, конец палеогена и ранняя половина неогена (миоцен).

Общее количество соли, выявленное к настоящему времени в соленосных толщах фанерозоя, достигает $22 \cdot 10^{15}$ т. Однако М. К. Калинин [94], анализируя данные о степени разведанности соленосных толщ различного возраста и возможном их развитии в неразведанных геоструктурных сооружениях, считает, что в соленосных толщах земной коры в действительности соли в 2—3 раза больше указанного количества, т. е. $44—66 \cdot 10^{15}$ т. Количество соли в настоящее время в водах Мирового океана составляет $47,7 \cdot 10^{15}$ т. Если погребенные в земной коре твердые соли растворить в океане, то минерализация его увеличилась бы в 2 раза. Но надо еще учесть соли, содержащиеся в подземных рассолах морского происхождения, данными о которых мы не располагаем. Имеются лишь расчеты количества воды, заключенной в подземной гидросфере.

Между наземной и подземной гидросферами всегда существовала взаимосвязь. Каково же количественное соотношение между этими гидросферами? Господствует убеждение, что основная масса земных вод сосредоточена в Мировом океане, поскольку последний занимает 71% поверхности нашей планеты. Однако некоторые крупные исследователи считают, что в земной коре содержится воды не менее, чем в океане. Первый опыт подсчета количества подземной воды в недрах земной коры принадлежит В. И. Вернадскому [38]. При мощности земной коры 20—25 км и допущении, что вес воды составляет 6—8% веса земной коры, объем воды в различных состояниях и связях с породами и минералами составляет около 1,3 млрд. км³ ($1,3 \cdot 10^9$), т. е. примерно столько, сколько в открытом океане ($1,37 \cdot 10^9$ по Р. Хорну). Аналогичная величина была позднее получена Ф. А. Макаренко [136], который исходил из других предпосылок.

По данным В. Ф. Дерпгольца [73], для всей коры континентального типа количество свободных, физически и химически связанных вод составляет 3,56% по весу к породам и равно 1,07 млрд. ($1,07 \cdot 10^9$) км³, а в осадочной толще континентальной литосферы насчитывается 190 млн. км³ вод всех состояний. Под океаном в земной коре в этом случае находится 180 млн. км³ всех подземных вод. Таким образом, по расчетам разных исследователей, количество подземных вод в земной коре близко к объему открытого Мирового океана.

Весьма знаменательно, что органического углерода, растворенного в подземных водах, приблизительно столько же, сколько и в океане. Так, по данным Б. А. Скопинцева [208] в Мировом океане содержится $S_{орг} 2,0 \cdot 10^{12}$ т. Согласно же подсчетам В. М. Швеца [253], в подземных водах общее количество $S_{орг}$ достигает $2,5 \cdot 10^{12}$ т.

Запасы высокоминерализованных хлоридных вод значительно превосходят пресные воды. Основная масса хлоридов в подземной гидросфере имеет морское происхождение. Если учесть это обстоятельство, то следует без преувеличения заявить, что при отсутствии опресняющего механизма внутриконтинентальных морей соленость океанических вод к настоящему времени достигла бы по меньшей мере 100 г/л.

Выясним, какое значение в солевом балансе имеет вынос солей из океана на континент. Как полагают, потери солей при уносе ветром брызг воды с поверхности океана совершаются в большом масштабе, но преобладающая часть их, по-видимому, возвращается обратно в океан с атмосферными осадками. В рассматриваемой проблеме сложились две концепции. Согласно одной из них, влияние океана и вообще морей простирается далеко в глубь континентов, причем ядра конденсации имеют в основном морской генезис, согласно же другой, ведущая роль морей в снабжении атмосферы ионами ограничивается

пределами узкой прибрежной полосы, а значение морских солей в химическом составе гидрометеоров на континенте считается незначительным, либо совершенно игнорируется.

Согласно ориентировочному расчету Алекина, общая потеря солей, переносимых с океана на континент, составляет всего около 300—400 млн. т в год при объеме осадков 101 тыс. км³ и среднем содержании в них солей около 3—4 мг/л.

Через атмосферу между океаном и суши осуществляется постоянный солеобмен. Поэтому осадки, выпадающие на море, содержат примесь континентальных солей. Х. Юнге [258] пришел к заключению, что влияние компонентов континентального происхождения может проследиваться до середины океана. Оно сказывается, например, на составе льда Гренландии, так как соотношение составных частей в ионном составе льда отличается от соотношения для морской воды, хотя Гренландия окружена океаном. Наблюдения ряда исследователей подтверждают выпадение континентальной пыли как на поверхность морей, океанов, так и на льды Арктики и Антарктики [29, 139].

В результате солеобмена через атмосферу, океанские соли, в основном хлориды, уносятся на сушу, а континентальные соли, в основном сульфаты и гидрокарбонаты, попадают в океан. Следовательно, данный процесс, как и материковый сток, хотя и в меньшей степени, в конечном счете также способствует накоплению сульфатов в океане. Таким образом, среди рассмотренных элементов солевого баланса мы пока не нашли таких, которые бы уравновешивали указанное влияние материкового стока — наиболее мощного фактора в водно-солевом балансе океана. Следует подчеркнуть, что химический состав материкового стока в ходе геологического времени пережил определенную эволюцию.

Итак, изложенный анализ элементов водно-солевого баланса Мирового океана убеждает нас в том, что ионный состав океанических вод направленно преобразовывался в геологическом аспекте времени. Роль отдельных факторов в формировании гидрохимии океана не оставалась постоянной. В самом начале геологической истории ведущая роль, очевидно, принадлежала ювенильному фактору, т. е. магматическим явлениям. С течением времени роль этого фактора уменьшается. Главное значение приобретает сброс солей во внутриконтинентальные моря и все усиливающийся материковый сток.

Нами не учтена роль биологического фактора. Этот вопрос требует специального рассмотрения. Согласно подсчетам [48], воды Мирового океана не менее 300 раз прошли через биологический цикл, свободный кислород атмосферы обновлялся не менее 800 раз. В фанерозое резко увеличивается воздействие биологической массы на химию океана, атмосферы и осадочной оболочки. Вопреки установившемуся мнению, мы полагаем, что преобразование ионного состава океана в фанерозое шло значи-

тельно более быстрыми темпами по сравнению с докембрием. Именно в палеозое, а может быть в мезозое, произошла метаморфизация кальциевого (IIIб) типа океанических вод в хлор-магниевый (IIIа) тип.

Перейдем теперь к обсуждению сложной проблемы химической эволюции самих внутриконтинентальных морей. Поскольку главным источником питания этих морей являлся океан, то в их солевом составе мы должны бы обнаруживать характерные признаки той самой химической эволюции, которая, по мнению автора, была присуща океану. Но вопреки высказанному предположению Н. М. Страхов подчеркивает: «Несмотря на значительную абсолютную длительность геологического времени, прошедшего с конца протерозоя до ныне, равную приблизительно $500 \cdot 10^6$ лет, в минералогическом составе соляных пород не отмечается никаких признаков необратимой эволюции» [216, с. 522]. На низкой ступени галогенеза осаждался гипс, на более высокой — галит. Галогенез всегда протекал в одних и тех же минералогических формах, несколько изменялись лишь соотношения масс минералов без признаков необратимой их эволюции.

Указанное сходство разновременных морских галогенных формаций нельзя принимать за неопровержимое доказательство постоянства или малой изменяемости состава морской воды во времени. Дело в том, что гипс и галит могут выпадать из растворов, довольно сильно отличающихся друг от друга, в чем можно убедиться путем построения соответствующих физико-химических диаграмм, из которых вырисовываются поля кристаллизации этих солей. Различия будут наблюдаться в размерах полей и, следовательно, в количестве кристаллизующихся солей. Участие гипса и галита в галогенных формациях в разные геологические периоды было неодинаковым, а это уже говорит об изменяемости состава рассолов.

Но кроме того, некоторые различия в составе древних и современных осадков все же имеются. В современных соляных водоемах в карбонатную стадию седиментации отлагается известняк, а не доломит, в сульфатную стадию — гипс, а не ангидрит. Экспериментами В. И. Манихина [138] показано, что при давлении даже $10\,000 \text{ кг/см}^2$ гипс не теряет кристаллизационной воды. Поэтому существующее представление о том, что на определенной глубине под влиянием веса вышележащих толщ происходит дегидратация гипса и образование ангидрита, нуждается в пересмотре. Возможно, при обезвоживании решающее значение принадлежит температуре, которая, однако, должна быть очень высокой. Дело в том, что определяющим в реакции дегидратации гипса в ангидрит будет обязательный переход через образование полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). Такой механизм реакции не позволяет терять гипсу кристаллизационную воду до тех пор, пока не наступит равновесие с полугидратом, которое наступает при температуре 97°C . В этой связи трудно

допустить, что огромные массы галогенных пород когда-то подвергались воздействию подобных высоких температур. И поэтому остается необъясненным тот факт, что в древних отложениях сульфаты кальция представлены ангидритом, а не гипсом.

Однако главное наше возражение заключается в следующем. Чтобы судить о химическом составе вод древних морей для выяснения их химической эволюции, нужно принимать во внимание состав всей их солевой массы, т. е. солей не только в твердой, но и в жидкой фазе. В самом деле, если обратиться к современным самосадочным озерам, садящим один галит, то можно прийти к ложному выводу, что все эти галитовые озера имеют идентичный хлоридный натриевый состав. В действительности же на примере соляных озер Казахстана [174] можно убедиться, что ионно-солевой состав садящих галит озер достаточно разнообразен (различное содержание в водной фазе $MgCl_2$ и сульфатных солей).

Региональными исследованиями вполне определенно установлено совпадение областей распространения рассолов с областями залегания солей, поскольку рассолы и соли парагенетически связаны. Это не значит, что рассолы образовались путем выщелачивания солей, наоборот, соли выкристаллизовались из морских рассолов и совместно с последними были погребены. Сохранность древних погребенных рассолов определяется степенью закрытости тех геологических структур, к которым они приурочены.

К любопытным выводам о генезисе сверхкрепких хлоридно-кальциевых рассолов Ангаро-Ленского бассейна пришли Ю. Б. Селецкий и его соавторы [54]. Масс-спектрометрическим методом было определено в рассолах содержание дейтерия и O^{18} . Был взят стандарт ВСЕГИНГЕО, равный для дейтерия 0,0143, а для O^{18} — 0,1971 ат.%. Масс-спектрометрические анализы показали, что содержание дейтерия в хлоридных кальциевых рассолах колеблется от +2,70 до +7,90%, составляя в среднем +6,07%. Те же величины для хлоридно-натриевых рассолов равны — 8,07 ÷ +2,14 и 3,71%, а для вод, не относящихся к рассолам, составляют — 5,15 ÷ — 0,81 и — 2,80%.

Величины δO^{18} соответственно для тех же групп вод составляют +0,693 ÷ +1,198 и +0,835, — 0,579 ÷ +0,197 и — 0,336, — 0,635 ÷ — 0,073 и — 0,234%. Таким образом, хлоридные кальциевые рассолы по содержанию тяжелых стабильных изотопов элементных составляющих водных молекул резко отличаются от хлоридных натриевых рассолов и вод, не относящихся к рассолам. В то же время воды двух последних групп по содержанию этих изотопов в целом различаются незначительно.

По заключению Селецкого с соавторами хлоридные кальциевые рассолы представляют собой воды, в значительной степени унаследованные со времени кембрийского солеродного бассейна, в то время как хлоридные натриевые рассолы — типичные рассолы выщелачивания.

Согласно физико-химическим исследованиям при выпаривании хлор-кальциевых рассолов кристаллизуется галит, затем сильвин, карналлит, бишофит, тахидрит и т. д. Таким образом, в природе формируется хлоридный тип разрезов галогенных толщ. А. Г. Васильевская и ее соавторы [90] пишут, что в связи с недоказуемостью возможности генерации CaCl_2 в поверхностных водах возникает предположение об участии хлор-кальциевых рассолов именно подземного происхождения в древнем галогенезе. Такое предположение, по их мнению, устраняет барьер на пути развития теории галогенных отложений. С нашей точки зрения, теория галогенеза была бы более стройной, если считать, что эволюционный процесс был присущ водам океана и связанным с ними галогенным отложениям и этим был бы уничтожен барьер.

Таким образом, по составу глубинных рассолов, генетически связанных с древними морскими бассейнами, мы можем получить представление о характере химической эволюции этих бассейнов. Последняя в общих чертах имела ту же направленность, что и эволюция самого океана, за счет которого главным образом шло питание внутриконтинентальных морей. Прослеживая изменения гидрохимии морей от палеозоя к мезозою и далее к кайнозою, мы, следовательно, должны зафиксировать тенденцию к увеличению сульфатности морских вод и постепенное изменение их химического типа от IIIб (палеозойские моря) к типу IIIа (современные моря). В палеозое преобладали моря хлор-кальциевого типа, в мезозое их стало меньше, а в кайнозое они почти исчезли и доминирующее значение приобрели моря хлор-магниевого типа.

Можно говорить о преобладающей роли в тот или иной геологический период определенного химического типа морей. Ведь химическую эволюцию океана отражали моря, более тесно связанные с океаном. Ввиду значительно меньших размеров морских бассейнов по сравнению с океаном влияние материкового стока и гидротермальных растворов на химию морей сказывалось гораздо сильнее. В связи с этим эволюция тех морей, в питании которых существенное значение приобретали указанные два фактора, могла идти своими обособленными путями. Поэтому нет ничего удивительного в том, что уже в палеозое наряду с морями хлор-кальциевого типа существовали моря хлор-магниевого типа, так же как в современную эпоху, в виде исключения, встречаются моря хлоркальциевого типа. К числу последних принадлежит Мертвое море в Палестине, о генезисе которого сказано в главе 4.

В пользу защищаемой нами концепции приведем еще одно доказательство, которое, по мнению некоторых исследователей, нельзя считать достоверным. Для палеогидрохимических реконструкций иногда используется поглощенный комплекс глинистых пород. Экспериментами показано, что поглощенный комп-

лекс оснований горных пород отражает катионный состав и минерализацию вод, с которыми они контактировали. Следовательно, по характеру поглощенного катионного комплекса мы можем получить представление о химическом облике воды, некогда находившейся в равновесии с данными породами.

Н. С. Спиро [213, 214] исследовал состав поглощенного комплекса морских отложений различного возраста. Им предложены уравнения для вычисления химического состава растворов по составу поглощенного комплекса. По средним составам поглощенного комплекса отложений различных эпох найдены составы морских вод и построены генетические диаграммы для палеозоя и мезозоя. Согласно Спиро, резкие изменения в составе катионов фиксируются на границе палеозоя и мезозоя. Для палеозоя характерны более высокие содержания кальция и магния и соответственно низкие натрия.

В гидрогеологическом разрезе земной коры рассолы хлор-кальциевого типа обычно занимают самые нижние горизонты и приурочены, как правило, к наиболее древним породам. И это вполне понятно — только в глубоких закрытых структурах создаются условия для сохранения древних рассолов.

В. А. Кротова [117] вычертила график, показывающий увеличение минерализации подземных рассолов и содержания в них хлоридов кальция от юры к кембрию. В солевом составе воды закономерно возрастает содержание хлоридов кальция. Кембрийские рассолы Восточной Сибири на 80—83% состоят из хлоридов кальция и называются Кротовой предельно метаморфизованными. В качестве коэффициента метаморфизации используется отношение Na/Cl . По среднезвешенным данным [9], в водах Днепровского артезианского бассейна значение этого коэффициента уменьшается от молодых пород к древним. Для триасовых отложений оно составляет 0,86, пермских — 0,83, карбона — 0,76 и девона — 0,56. Кроме того, с глубиной и в направлении от периферийных районов к центральным возрастает преобладание кальция над магнием.

То же самое мы наблюдаем и в других артезианских бассейнах с нормальным гидрохимическим разрезом. А. С. Панченко [158] указал на направленное изменение во времени катионного состава рассолов соленосных отложений Восточной Сибири, Туркмении и Белоруссии. Рассолы залегают в линзах проницаемых пород (доломиты, известняки, песчаники), заключенных в мощных непроницаемых толщах каменной соли. Панченко сравнил рассолы разновозрастных соленосных отложений и отметил ряд существенных изменений в составе рассолов. Так, с течением геологического времени в рассолах резко увеличивается содержание магния — от 13% в кембрии до 85% в кайнозое. Содержание кальция соответственно уменьшается от 83% в кембрии до 12% в кайнозое.

Довольно четким показателем, по Панченко, при сравнении

состава рассолов является отношение Ca/Mg . Для рассолов соленосных отложений палеозоя отношение Ca/Mg в среднем составляет 6,1, для рассолов из пород мезозоя (Туркмения, Предкавказье) оно уменьшается до 1,3, а для межкристальной рапы современных соляных озер — всего 0,2. Эти изменения Панченко объясняет с позиций теории метаморфизации, считая, что в солеродных бассейнах осуществляются процессы катионного обмена между приносимым глинистым материалом и раствором, а также происходит доломитизация известняков по реакции Мариньяка.

Для суждения о степени метаморфизации подземных рассолов упомянутыми исследователями за эталон сравнения принимается состав современной океанической воды, который считается постоянным в течение всей геологической истории. Чем рассол древнее, тем, по их мнению, он более метаморфизован и сильнее отличается от исходной океанической воды.

Показательные сведения привел в своем докладе Г. И. Максимов [137], который произвел статистическую обработку результатов химического анализа 4000 проб подземных вод Северного Кавказа с разделением их по минерализации, глубине залегания, стратиграфическому возрасту водовмещающих пород и по приуроченности к тем или иным структурным элементам. Таким путем удалось установить связь хлоридных кальциевых вод с определенными структурами, глубинами залегания и возрастом водовмещающих пород. Отмечена последовательная смена по мере уменьшения возраста пород химического состава вод от хлоридного кальциевого к хлоридному натриево-натриевому, далее к гидрокарбонатно-хлоридному натриево-натриевому, к хлоридно-гидрокарбонатному натриево-натриевому. Соответственно по мере уменьшения возраста пород уменьшается и минерализация вод. Результаты статистической обработки показали также, что воды хлоридного кальциевого состава встречены на глубине до 500 м 3 раза, на глубине от 500 до 1000 м — 1 раз, от 1000 до 2000 м — 41 раз и на глубине от 2000 до 4000 м — 104 раза. По мнению Максимова, формирование подземных вод хлор-кальциевого типа обусловлено более сложными причинами, чем предполагалось до сих пор. «Очевидно, — пишет он, — в этом активно участвуют неизвестные биохимические процессы, происходящие в условиях повышенных давлений, температур и радиации» [137, с. 151].

Итак, палеозойские рассолы отличаются от мезозойских, а последние от кайнозойских. Будучи существенно хлоридными, они различаются главным образом по катионному составу. Хлориды кальция — специфический компонент не только глубиной обстановки, как полагал В. А. Сулин, но и древних подземных рассолов. Содержание этого компонента в общем уменьшается от древних рассолов к молодым. Формально рассуждая, можно прийти к заключению, что главным фактором формирования

хлоридных кальциевых рассолов является время. Чем дольше покоятся в недрах Земли рассолы, тем больше в них накапливается CaCl_2 , а в пределе они должны быть насыщены CaCl_2 , т. е. целиком состоять из хлоридов кальция, что мы и имеем в Восточной Сибири. И все же остается совершенно непонятным и невыясненным механизм накопления CaCl_2 во времени.

Автором было предложено другое объяснение [179, 184, 185, 187]. Придерживаясь гипотезы погребенных или захороненных вод, в отличие от других ее сторонников, не рассматриваем хлоридные кальциевые рассолы как продукт метаморфизации морских вод современного состава или каких-либо других вод поверхностного происхождения. Мы полагаем, что глубинные рассолы типа IIIб, хотя и не тождественны водам древних морей, но в большинстве случаев носят унаследованный характер, т. е. в той или иной степени отражают состав древних морских бассейнов. Именно богатство подземных рассолов ионами кальция и принадлежность их к типу IIIб является унаследованным от древних морей.

В табл. 20, взятой из статьи В. А. Кротовой [117], приведен состав соли и рассолов усольской свиты Иркутского амфитеатра. По преобладающим ионам рассолы южной части амфитеатра являются хлоридными натриевыми, минерализация их не превосходит 350 г/л. Рассолы центральной части следует назвать хлоридными кальциевыми; минерализация их достигает 400—500 г/л. Генезис этих двух разновидностей рассолов совершенно различен. Первые образуются путем выщелачивания галита, вторые же представляют собой маточную рапу, оставшуюся после садки солей в кембрийском солеродном бассейне. При кристаллизации солей резко дифференцируется ионный состав, поэтому маточные рассолы коренным образом отличаются по составу как от выпавших из растворов солей, так и от исходной морской воды, в которой шла садка солей.

Таблица 20

Сравнительная характеристика солевого состава рассолов и солей усольской свиты Иркутского амфитеатра

| Компоненты | Солевой состав, % экв | | |
|-----------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| | соли нижнего кембрия | рассолы | |
| | | южная часть бассейна | центральная часть бассейна |
| NaCl | 99,8—81,4 | 97,7—85,0 | 3,78—0,18 |
| CaCl_2 | 0,03—2,42 | 0,62—1,94 | 80,0—82,8 |
| KCl | 0—2,67 | 0—0,22 | 2,66—5,78 |
| MgCl_2 | 0—0,36 | 0—0,66 | 9,04—14,0 |
| Другие соли | 0,22—1,25 | 0—1,66 | 0,70—1,06 |
| Bг | 0,007—0,042 | 0 | 0,25—0,61 |
| H | 7,0—7,5 | 7,3—8,7 | 2,8—5,1 |

При упаривании современной морской воды в нормальных условиях маточный рассол имеет хлоридный магниевый состав. Такое резкое различие между современными и кембрийскими маточными рассолами связано с тем, что соотношение между катионами в кембрийском бассейне было иным. Воды кембрийского моря, хотя и не были хлоридными кальциевыми, но характеризовались соотношением $Cl^- > Na^+ + Mg^{2+}$. Для вод современного океана это соотношение имеет вид $Cl^- < Na^+ + Mg^{2+}$. Кембрийское море принадлежало к хлор-кальциевому типу, поэтому после садки солей остаточная рапа обогащалась хлоридами кальция. Низкое содержание в ней ионов магния, очевидно, связано с уходом магния из раствора в процессе седиментации доломита. Согласно исследованиям Я. К. Писарчик [165], доломиты здесь являются первичными.

Как было сказано, химический состав вод Мирового океана, как и всей гидросферы, не оставался постоянным. Он эволюционировал в течении геологического времени. Поэтому чем древнее море, тем в большей степени его состав отличался от состава современных морей и тем больше в нем содержалось $CaCl_2$. Однако, изучая подземные рассолы, мы наталкиваемся на отклонения от указанной закономерности. Подземные рассолы в кайнозойских отложениях иногда оказываются более обогащенными хлоридами кальция, чем рассолы в мезозойских отложениях. И в этом нет ничего удивительного. Ведь погребенные рассолы отражают состав вод не Мирового океана, а отмежевавшихся от него морских бассейнов. В питании же последних участвовали не только океанические воды, но и поверхностные, подземные, гидротермы и т. д. В зависимости от того, какую роль в солевом балансе данного моря принимали перечисленные источники питания, формировался соответствующий химический состав его солевой массы.

Выводы

1. Химическая эволюция гидросферы тесно связана с эволюцией атмосферы, биосферы, литосферы и магматической деятельности.

2. Первобытная гидросфера, по существу, была представлена одним океаном. Аниогенные компоненты океана были по генезису плутоническими, а катиогенные — литогенными, т. е. поступали при выщелачивании горных пород.

3. По всем признакам воды первобытного океана были кислыми хлоридными кальциево-магниевыми или магниево-кальциевыми, с минерализацией порядка первых единиц граммов в литре. Этот тип вод являлся «прародителем» всех последующих химических типов, возникающих как продукт долговременной дифференциации состава первичных вод.

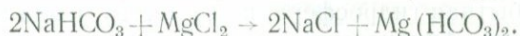
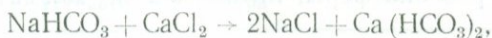
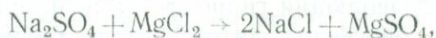
4. В абиогенную стадию эволюции воды океана представляли собой более или менее сложный раствор неорганических

солей и органических веществ. С появлением первых примитивных организмов сначала анаэробов, а потом аэробов наряду с физико-химическими стали действовать факторы биологические.

5. По некоторым подсчетам, время существования на Земле неокисленной атмосферы не превышало 1 млрд. лет. Затем в кембрии происходил длительный (переходный) период накопления кислорода в атмосфере. Постепенно шло окисление NH_3 , CH_4 , H_2S и других компонентов первобытной атмосферы. Газовый состав атмосферы резко изменился, что отразилось и на химии океана.

6. На определенном этапе вследствие роста континентов произошло расчленение гидросферы на две составляющие — морскую и континентальную. Находясь под непосредственным воздействием горных пород и обладая значительно меньшей массой, континентальные воды быстрее дифференцировались. Этому способствовало возникновение двух новых типов химического выветривания — углекислотного и сернокислотного. В результате сформировались две противоположные разновидности природных вод: континентальные и океанические. Материковый сток стал мощным фактором направленного изменения состава океанических вод.

7. По мнению большинства исследователей, к началу палеозоя химический состав вод океана в основном сформировался и был близок к современному, т. е. наступило состояние динамического равновесия между убылью и поступлением солей в океан. Автор этих строк считает, что химическая эволюция океана продолжается и в фанерозое, причем более быстрыми темпами, чем в докембрии. Ведущая роль в этом принадлежит континентальным водам. Континентальные соли вступают во взаимодействие с морскими солями-антагонистами по следующим реакциям:



Увеличению концентрации CaSO_4 препятствовало течение реакции



Сброс солей во внутриконтинентальные моря способствовал сохранению солености океана на более или менее постоянном уровне.

8. Характерные показатели химической эволюции океана обнаруживаются в составе погребенных рассолов внутриконтинентальных морей, в которых соленакопление шло в результате

поступления океанических вод. Сохранность этих рассолов определяется степенью закрытости вмещающих их геологических структур. В гидрохимических разрезах многих артезианских бассейнов наблюдается явная тенденция увеличения содержания в рассолах хлоридов кальция как с нарастанием глубины, так и по мере перехода от молодых к более древним стратиграфическим горизонтам.

9. Для вод современного океана свойственно соотношение $Cl^- < Na^+ + Mg^{2+}$ (тип хлор-магниевый или IIIa), для вод докембрийского океана — $Cl^- > Na^+ + Mg^{2+}$ (тип хлор-кальциевый или IIIб). Последнее соотношение сохранялось и в течение палеозоя, хотя было слабее выражено.

10. Доказательством существования в палеозое «хлор-кальциевых» морей являются кембрийские подсолевые и межсолевые рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Их ярко выраженный хлоридный кальциевый состав и чрезвычайно высокая минерализация объясняются тем, что эти рассолы образовались после садки солей в кембрийском бассейне (маточные рассолы). В пользу такого вывода, высказанного нами в 1962 г., говорят новые данные об изотопном составе водорода и кислорода рассолов, а также о седиментационном (первичном) генезисе рассолов вмещающих доломитов.

11. При изучении подземных рассолов нередко фиксируются существенные отклонения от указанной закономерности: рассолы в кайнозойских отложениях более обогащены хлоридами кальция, чем рассолы в мезозойских отложениях, и т. п. Эти отклонения будут понятны, если учесть, что рассолы унаследовали особенности ионного состава вод не Мирового океана, а рассолов, отмежевавшихся от него внутриконтинентальных морей. Последние же имели свои индивидуальные особенности, обусловленные участием в их питании поверхностных и подземных вод и гидротерм. Существовали обширные древние соленосные бассейны, водно-солевое питание которых совершалось исключительно за счет континентальных вод.

12. Придерживаясь принципа унаследованности в трактовке генезиса рассолов хлор-кальциевого типа и считая, что только таким путем удастся объяснить как широкое региональное распространение рассолов, так и приуроченность их к разнообразным породам, автор в то же время допускает возможным в частных случаях другое толкование их происхождения. Так, рассолы слабовыраженного хлор-кальциевого типа могут формироваться в глинистых отложениях путем катионного обмена. В соответствующей обстановке возможно образование рассолов рассматриваемого типа в результате процессов диагенеза. Наконец, локальные скопления хлоридных кальциевых рассолов могут иметь эндогенное происхождение.

ХЛОРИДЫ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ (ГИДРОТЕРМАХ)

Вся подземная глубинная гидросфера представлена нагретыми водами за счет внутреннего тепла Земли. Региональные температурные условия верхней части земной коры разнообразны, о чем можно судить по изменчивости геотермического градиента. Эта изменчивость обусловлена различной интенсивностью теплового потока, отражающего тепловое состояние земной коры.

Как полагают, термальные воды образуют сплошную подземную гидросферу, охватывающую всю Землю до глубины более 50 км. В верхней части подземной гидросферы залегают холодные и теплые воды, образующие небольшой по сравнению с общей мощностью гидросферы слой, достигающий в районах с нормальным геотермическим градиентом глубины 2—3 км, ниже его сменяют горячие воды. Значительные же скопления нагретых вод, представляющие интерес для эксплуатации, формируются только в наиболее благоприятных геологических структурах. В образовании термальных вод особая роль принадлежит тектоническим разломам, по которым громадные массы метеорных вод проникают на глубину в несколько километров и нагреваются. По этим же разломам из магматических очагов могут подниматься ювенильные растворы. Высокотемпературные термальные воды чаще приурочены к областям современной или недавно потухшей вулканической деятельности.

Тем не менее сильно нагретые воды глубоким бурением могут быть вскрыты и в других районах, поскольку температура пластовых термальных вод определяется глубиной их циркуляции и значением геотермического градиента. Господствующее гидростатическое давление в зоне температур 50—100°С составляет 100—400 атм, местами выше. В наиболее погруженных местах краевых прогибов и межгорных впадин температура у основания осадочного чехла достигает 200°С и более, а гидростатическое давление — 800—1000 атм [134].

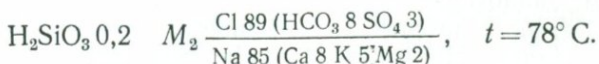
В последние годы в гидрогеологию внедрился термин «гидротермы». Под гидротермами понимаются «...все горячие воды и пары, как выходящие на поверхность в виде естественных термальных источников и паро-водяных, паровых и газо-паровых струй, так и находящиеся в глубоких частях артезианских бассейнов и трещинных систем, характеризующиеся различным составом, минерализацией и температурой (до 200—300°С и более)» [85, с. 446]. Из приведенного определения следует, что к гидротермам относятся все нагретые в той или иной степени

подземные воды. За нижний предел в бальнеологии принята температура 20° С.

В формировании гидротерм участвуют воды седиментационные, инфильтрационные и магматические, причем наиболее сложным представляется вопрос о роли магматических вод. Отличительной чертой гидротерм седиментационного происхождения является высокая минерализация, достигающая в пределе 500—650 г/л. Это, собственно говоря, типичные рассолы, относящиеся по преобладающим анионам почти исключительно к хлоридному классу, а по преобладающим катионам — к группе натрия, натрия—кальция, магния—кальция, а в некоторых случаях к группе кальция и даже магния. Все они принадлежат к хлор-кальциевому (IIIб) типу. Залегают термальные рассолы в нижних горизонтах большинства артезианских бассейнов, а также в некоторых межгорных впадинах. О генезисе хлоридов в этих рассолах шла речь в главе 9.

Ведущим фактором формирования термальных вод инфильтрационного происхождения являются гидродинамика, петрохимия водоносных пород и температура. Гидротермы подобного генезиса характеризуются разнообразием химического состава; хлориды в них поступают в результате выщелачивания пород. Если на своем пути инфильтрационные воды встречают соленосные отложения, то образуются хлоридные натриевые рассолы, которые отличаются от седиментационных рядом характерных химических признаков. Среди термальных вод выщелачивания отсутствуют некоторые химические аналоги холодных вод. Так, термальные воды не могут быть гидрокарбонатными кальциевыми или магниевыми, а высокотермальные сульфатными кальциевыми, поскольку при достижении определенных температур $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и CaSO_4 разлагаются.

Низкая растворимость карбоната кальция при высоких температурах общеизвестна. Как показывают эксперименты, растворимость MgCO_3 в воде, насыщенной CO_2 , с увеличением температуры от 13 до 100° С уменьшается от 28,4 до 0,0 г/л. Тем не менее гидрокарбонаты кальция и магния в заметных количествах присутствуют в перегретых хлоридных натриевых растворах в однофазных системах. Так, один из источников кальдеры Головинна (Курильские острова) при температуре 78° С отлагает травертины, несмотря на невысокое содержание в растворе гидрокарбонатов кальция. Состав этого источника [204]



При пересчете в солевую форму получается, что в этом источнике $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится 175 мг/л. Источник азотно-углекислый, и выпадение из его воды кальцита связано с выделением углекислоты.

Некоторые соображения о генезисе термальных содовых и сульфатных вод изложены в монографических работах автора [186, 187].

Если появление хлоридов в гидротермах, формирующихся в осадочных толщах, в большинстве случаев удастся объяснить выщелачиванием солей или «морского солевого комплекса», то генезис хлоридных вод, связанных с изверженными породами, обычно не поддается однозначному решению. Специальный интерес в этом отношении представляют слабоминерализованные богатые хлоридами гидротермы.

Ниже приводятся формулы Курлова некоторых термальных вод с повышенной хлоридностью, развитых среди изверженных пород.

Махинджаури, скважина, Кавказ, вулканогенная свита

$$M_{0,2} \frac{\text{Cl } 44 \text{ HCO}_3 \text{ 42 (SO}_4 \text{ 14)}}{\text{Na } 88 \text{ (Ca } 8 \text{ Mg } 4)}, \quad t = 22^\circ \text{ C};$$

Ак-Су, скважина, Тянь-Шань, граниты

$$M_{0,4} \frac{\text{SO}_4 \text{ 34 Cl } 32 \text{ (F } 18 \text{ HCO}_3 \text{ 16)}}{\text{Na } 89 \text{ (Ca } 10 \text{ K } 1)}, \quad t = 59^\circ \text{ C};$$

Барлык-Арасан, источники, Тянь-Шань, порфириды и др.

$$M_{1,8} \frac{\text{SO}_4 \text{ 63 Cl } 34 \text{ (HCO}_3 \text{ 1 F } 1 \text{ HS } 1)}{\text{Na } 66 \text{ Ca } 29 \text{ (Mg } 4 \text{ K } 1)}, \quad t = 43^\circ \text{ C}.$$

Кульдур, скважина, Малый Хинган, граниты

$$M_{0,4} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 54 Cl } 23 \text{ (F } 15, \text{ SO}_4 \text{ 8)}}{\text{Na } 91 \text{ (Mg } 4 \text{ Ca } 3 \text{ NH}_4 \text{ 1 Zi } 1)}, \quad t = 72^\circ \text{ C};$$

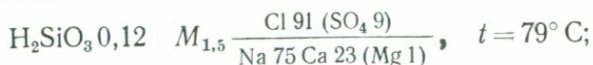
Горный Дагестан, бассейн р. Хзан-Ор

$$M_{2,4} \frac{\text{Cl } 93 \text{ (HCO}_3 \text{ 7)}}{\text{Na } 71 \text{ Ca } 27 \text{ (Mg } 2)}, \quad t = 43^\circ \text{ C}.$$

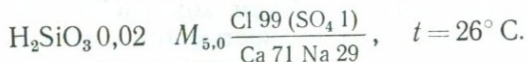
Во всех указанных гидротермах ионы хлора относятся к главным анионам, а в первом и последнем объектах они даже доминируют. В изверженных породах хлор может находиться в рассеянном состоянии или в виде хлоридных жидких включений и хлорсодержащих минералов (содалит, хлорapatит). Поэтому своеобразный состав рассматриваемых вод проще всего интерпретировать местной обогащенностью магматических пород хлором, аналогично тому, как обилие фтора в гидротермах чаще всего относят за счет обогащенности пород фторсодержащими минералами. Но здесь следует обратить внимание на своеобразную черту в распространении хлоридных гидротерм низкой минерализации. Такого состава термальные воды явно тяготеют к районам современной вулканической деятельности, где они значительно чаще встречаются и носят более выраженный хлоридный состав.

Приведем несколько показательных примеров.

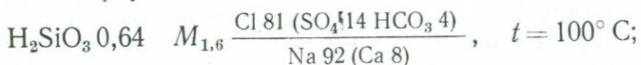
Гидротермы вулканической толщи Чукотского полуострова:
Источники Синявские



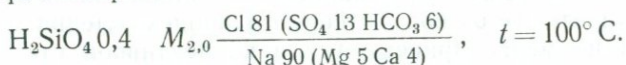
Мотыклейские (по скважинам)



Гидротермы Корякско-Камчатской складчатой зоны:
Большие Киреунские

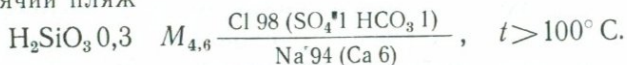


долина р. Гейзерной



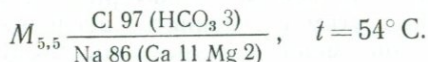
Гидротермы Курильских островов:

Горячий пляж



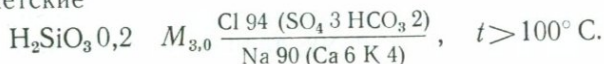
Гидротермы Сахалина:

Дагинские



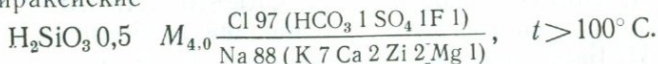
Гидротермы Камчатки:

Паужетские



Гидротермы Новой Зеландии:

Вайракейские



Гидротермы Исландии:

Кризувик



Как видим, ионно-солевой состав перечисленных гидротерм на 80—98% экв состоит из хлоридов. Некоторые из них (Синявские, Мотыклейские) обнаруживают поразительное сходство с глубинными рассолами, хотя в десятки и сотни раз уступают им по минерализации.

Для сопоставления приведем состав перегретых рассолов, вскрытых скважиной на глубине 3100 м в одной из впадин

Предкавказья [134] (Прасковейское месторождение термальных вод):

Скв. Прасковейская

$$M_{75} \frac{\text{Cl } 99}{\text{Na } 94 (\text{Ca } 5 \text{ Mg } 1)}, \quad t = 171^\circ \text{C.}$$

В гидрогеологии наибольшим авторитетом пользуется концепция, отводящая магматическим компонентам весьма незначительную роль или даже полностью отрицающая их участие в образовании гидротерм. Основоположником этих взглядов следует считать А. М. Овчинникова. В коллективной статье шести известных гидрогеологов [189], посвященной проблеме генезиса термальных вод, доказывается, что даже гидротермы областей современной вулканической деятельности (Камчатка) имеют обычную природу, так как содержат органическое вещество, тритий, не выделяются какими-либо признаками, позволяющими отличать их от вод метеорного происхождения.

И тем не менее приведенные в коллективной статье аргументы нельзя считать достаточными для отрицания существования ювенильных вод. Дело в том, что магматические растворы, поднимаясь кверху, пересекают на своем пути водоносные горизонты, смешиваются с инфильтрационными водами и в сильно разбавленном виде достигают поверхности земли. Так образуются ювенильно-вадозные природные растворы, которые в основном содержат компоненты, характерные для немагматических вод. В связи с этим большинство исследователей склоняется к тому, что современные гидротермы представляют собой смеси магматических и метеорных вод. В магматической воде значительную часть составляет «возрожденная», или «регенерированная» вода. Однако пропорции, в которых смешиваются эти воды, не выяснены, и поэтому данная концепция, как и предыдущая, остается пока проблематической.

Были сделаны попытки решить вопрос генезиса гидротерм путем изучения соотношений $\text{Ar}^{36}/\text{N}_2$, $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$, $\text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{38}$, $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{40}$. Некоторые результаты этих исследований обобщены в монографии Л. Н. Барабанова и В. Н. Дислера [12] по азотным гидротермам. Авторы пришли к заключению, что определяющая роль в формировании этих гидротерм принадлежит атмосферным водам и газам, но, тем не менее, имеются факты, говорящие в пользу возможности глубинного (не атмосферного) происхождения части азота и редких газов в гидротермах. Возможность участия эманаций глубинных недр в образовании некоторых азотных гидротерм не может исключаться.

Примерно такой же точки зрения придерживается И. С. Лоносов [132] на формирование гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Здесь распространены преимущественно сульфатные натриевые гидротермы, обогащенные кремнекислотой (до 112 мг/л), стронцием (до 7 мг/л), литием (до 1,5 мг/л), фтором

(до 14 мг/л). Минерализация их изменяется от 0,5 до 2,0 г/л, температура достигает 76° С. Только некоторые гидротермы содержат повышенные количества ионов хлора (до 200 мг/л). Основываясь на изотопном составе водорода, Ломоносов отводит главную роль в формировании этих гидротерм инфильтрационным водам. Однако происхождение макро- и микрокомпонентного состава гидротерм он считает более сложным.

Ломоносовым обосновывается идея о существовании в пределах Байкальской рифтовой зоны вертикальной гидрохимической зональности. В верхней части земной коры рифта на глубинах порядка 1,5—3 км, где господствуют низкие температуры (до 50—60° С), в восстановительных условиях формируются гидрокарбонатные натриевые гидротермы. На глубинах порядка 3—6 км, где температура достигает 60—100° С, развита вторая гидрохимическая зона, в которой происходит формирование фторидно-сульфатно-гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатных натриевых гидротерм. Еще ниже, на глубине более 6 км, формируется зона минерализованных хлоридных натриевых гидротерм, находящихся в перегретом и даже надкритическом состоянии.

Существование последней зоны обосновывается двумя фактами — обогащенностью некоторых более минерализованных гидротерм хлоридами и хлоридным натриевым составом жидких включений в гидротермальных минералах (флюорита, кварца и др.). Как считает Ломоносов, макро- и микрокомпонентный состав подземных вод глубинных зон приближается к составу минералообразующих гидротермальных растворов.

Более определенно по затронутой проблеме высказывается А. А. Розин [195]. В геосинклинальных областях, пишет он, широко развиты процессы вертикальной миграции глубинных флюидов, наиболее яркие проявления которых связаны с гидротермальной и вулканической деятельностью. Поэтому состав глубинных вод, залегающих в нижних частях разреза, определяется составом флюидов, мигрирующих из фундамента. Так, в Западно-Сибирском бассейне хлоридные воды с минерализацией свыше 60 г/л развиты исключительно в приповерхностной части фундамента или в юрских отложениях, непосредственно залегающих на фундаменте. Распространение подобных вод строго локализовано.

Розин считает, что во внутренних районах названного бассейна вертикальная миграция явно преобладает над латеральной. Это четко прослеживается в изменении по вертикали минерализации и ионного состава подземных вод. Одним из наиболее наглядных проявлений вертикальной миграции глубинных флюидов являются аномально высокие пластовые давления подземных вод, нефти и газа. Во многих районах наблюдается приуроченность последних к неотектонически активным и тектонически нарушенным районам. Розин разделяет мнение

тех исследователей, которые связывают аномально высокие давления не с процессами отжатия воды из глин, а с внедрением флюидов снизу под напором.

Подобную точку зрения на генезис хлоридных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна в 1962 г. развивал Л. Н. Капченко [97], который исходил из других предпосылок. В настоящее время этот исследователь придерживается иных взглядов. Пишущий эти строки в критической статье [181] указывал, что миграция магматических растворов в соответствующих условиях может создать местные скопления их в артезианских бассейнах. Однако, как убеждает нас в этом палеогеологический анализ, огромные массы хлоридных рассолов в артезианских бассейнах имеют главным образом морское происхождение.

Термальные воды очагов современного вулканизма все же выделяются своеобразием химического и газового состава. Д. Е. Уайт [230] считает хлоридные натриевые воды основным типом гидротерм районов действующего вулканизма, с которым связано происхождение остальных типов термальных вод: хлоридно-сульфатных, кислых сульфатных, гидрокарбонатных. В. В. Иванов подчеркивает, что основные типы термальных растворов большинства областей современного вулканизма (Камчатка, Курильские острова, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.) весьма сходны. Ионный состав терм формируется в результате сложных геохимических процессов взаимодействия вулканических газов, вод и горных пород.

Согласно В. В. Иванову [85], наиболее высокотемпературными современными растворами (до 200—300°С) являются азотно-углекислые термы, формирующиеся обычно в глубинных высокотемпературных условиях по периферии активных вулканических очагов в толщах, сложенных вулканическими и вулканогенно-осадочными породами. Состав этих терм отличается сравнительно низкой минерализацией (до 5 г/л), абсолютным преобладанием среди анионов хлора, весьма незначительным содержанием сульфатов, абсолютным преобладанием среди катионов натрия; высоким содержанием кремнекислоты (до 500—600 мг/л). Выше были приведены формулы Курлова некоторых представителей этих гидротерм. Иванов считает, что в глубинных высокотемпературных восстановительных условиях в вулканогенных породах (с высоким содержанием железа) невозможно существование сульфатных, а также сероводородных терм.

Создается впечатление, что хлоридный натриевый состав гидротерм можно рассматривать в соответствующих условиях как признак их глубинности и, возможно, как показатель их высокопроцентной ювенильности. Однако В. И. Кононов [107] приводит примеры гидротермальных систем, в анионном составе которых преобладают сульфатные и гидрокарбонатные ионы. Как полагает Кононов, в зависимости от стадии актив-

ности магматического очага формируется тот или иной состав гидротерм, причем преобладание хлоридов не является отличительной чертой наиболее горячих вод вулканических областей.

В связи с рассматриваемой проблемой познакомимся со взглядами на генезис гидротерм Камчатки и Курильских островов. Несмотря на обилие проведенных здесь разнообразных исследований, вопрос о формировании гидротерм во многом остается дискуссионным. Изучение изотопного состава Н, О, С, Аг, термальных вод и газов Курильско-Камчатской вулканической области позволили Е. А. Баскову и его соавторам сделать ряд интересных выводов [88]. Судя по изотопам Н, О, Аг, основная масса термальных вод названного региона имеет атмосферное и седиментационное морское происхождение. Повышенные значения δO^{18} свидетельствуют о том, что наиболее «глубинными» на вулканах Авача и Менделеева, находящихся в сольфатарной стадии, являются фумароллы сульфатного состава, тогда как для вулкана Эбеко, характеризующегося галондной стадией постмагматической деятельности, к наиболее «глубинным» принадлежит фумароллы хлоридного водородного состава.

Авторами высказано предположение, что часть газов (CO_2 , He) имеет глубинное (подкорковое) происхождение, причем наиболее четким критерием глубинного происхождения вещества гидротерм является весьма высокое содержание He^3 (δHe^3 обычно достигает 500—700% относительно гелия атмосферы).

В цитируемой статье Баскова с соавторами помещена таблица химического состава девяти термальных источников. Только один из них принадлежит к хлоридному классу, и, судя по его минерализации (23,9 г/л), можно говорить о преобладающей роли в формировании химического состава этого источника «океанического начала». Остальные термальные источники имеют смешанный анионный состав, минерализацию 1—6 г/л и, по-видимому, смешанный генезис.

Приведем еще следующие любопытные сведения. В районе действующего вулканизма Восточной Африки (Танзания и Кения) с рифтом Грегори связана цепь огромных содовых озер. Периодические извержения вулканов сопровождаются выбросом пеплов и лав, содержащих карбонатов натрия до 40%. Большинство исследователей склоняется к эндогенной природе карбонатитовых лав вулканов. Однако геологическая обстановка допускает возможность их образования и за счет прорыва жерлом вулкана осадочных залежей карбонатов [14]. Предложено альтернативное решение спорного вопроса о генезисе содовых вод. Одни исследователи предполагают существование не только карбонатитовых магм, но и «карботермальных» растворов, другие — основную причину появления содовых вод видят в процессах активного взаимодействия инфильтрационных вод с породами определенного состава, которые усиливаются тектоническими и вулканическими явлениями.

По своему генезису содовые термальные воды, скорее всего, являются смешанными. Гидрокарбонатные ионы образуются из CO_2 , имеющей ювенильное или метаморфическое происхождение, а ионы натрия заимствуются из окружающих пород [186]. Чтобы приблизиться к решению вопроса о роли хлоридов в формировании магматических гидротерм, обратимся сначала к результатам изучения воды в магматических расплавах.

Исследователи установили, что земная кора разобщена на отдельные блоки глубинными разломами. В эти своеобразные каналы из мантии в верхние слои проникают расплавленные массы, из которых формируются месторождения полезных ископаемых, в том числе и металлических. Образование же магматических расплавов идет при участии воды.

Согласно экспериментальным данным, обязательное присутствие воды в различных магмах не вызывает сомнений, однако количество ее продолжает служить предметом обсуждения [92]. Одним из важных вопросов магмообразования в земной коре и мантии является накопление в расплавах летучих компонентов (H_2O , CO_2 , HCl , H_2S , H_2 и др.) с их последующим отделением в окружающую геологическую среду во время движения остывающих магм к поверхности Земли. Вода — один из основных летучих компонентов магм, образующихся при плавлении вещества мантии и коры. Она играет особую роль в процессах зарождения и дифференциации магматического вещества. Уменьшение способности магм к растворению воды по мере понижения давления во время подъема приводит к перераспределению воды по горизонтам Земли и ее выносу из глубин к поверхности.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что в условиях больших глубин всякая магма ведет себя как поглотитель водного флюида [92]. Только в приповерхностных частях Земли в процессе кристаллизации магма ведет себя как источник отделяемых флюидов. Из этого следует, что магматические расплавы способны нести в себе воду двух генетических модификаций — ювенильную, зародившуюся в самой магме, и «возрожденную», поглощенную из окружающей среды. Пока не существует способов различения этих вод.

Если результаты опытов исследователей показывают существенные расхождения в оценке количества воды в магме, то в отношении химического состава магматической воды вообще нет никаких экспериментальных сведений. Первичную воду, представляющую собой продукт дифференциации магмы, принято называть ювенильной. Стало быть, и химические компоненты, растворенные в ней, следует считать тоже ювенильными, так как они заимствуются из самой магмы.

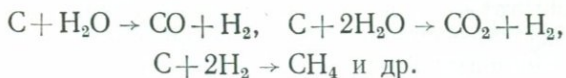
Возникает кардинальный вопрос, каким же химическим составом могла обладать ювенильная вода? К решению его пока можно подойти только логическим путем. По всей вероятности, магматический раствор должен быть существенно силикатным,

содержать галоиды, серу, углерод, водород и такие редкие элементы, как мышьяк, литий, цезий, рубидий, ртуть, свинец и др. Как полагают, температура такого силикатного раствора не менее 1000—1200° С.

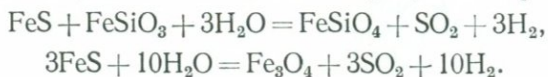
Образованию силикатного раствора в глубинных условиях способствует высокая температура и высокое давление, что доказано как экспериментально, так и путем изучения кремнистых гидротерм. В поверхностных условиях такие растворы неустойчивы. При поднятии кверху, по мере уменьшения температуры и давления, силикаты кристаллизуются, переходят в твердое состояние, а относительное содержание других компонентов в растворе постепенно увеличивается. Таким образом, будет наблюдаться своеобразная метаморфизация первичного ювенильного раствора, аналогичная метаморфизации химического состава воды под влиянием испарительного концентрирования. Однако причиной здесь является изменение термодинамических условий нахождения силикатного раствора. В верхних частях коры указанный процесс метаморфизации сильно осложняется примешиванием подземных вод, содержащих соли-антагонисты по отношению к солям ювенильных растворов, что способствует выпадению ювенильных компонентов из первичного раствора и обогащению его вадозными компонентами.

Но нас интересует состав ювенильного раствора, возникшего после выпадения основной массы силикатов, до смешения его с вадозной водой. Источниками ионного состава первичных вод могут служить упомянутые выше летучие компоненты HCl, H₂S, CO₂, H₂ и др. Решающее значение при этом имеет физическое состояние воды в условиях чрезвычайно высоких температур. Как установлено экспериментами [92], вода в основных магмах полностью диссоциирована с образованием частиц H⁺ и OH⁻; в кислых магмах диссоциация составляет 50%, остальная часть находится в молекулярной форме. Существование свободного O²⁻ в расплавах с высокой концентрацией комплексообразующих элементов Al и Si считается маловероятным.

Главным источником анионов в термах служат вулканические газы. Каково их происхождение? По предположению А. П. Виноградова [40], источником CO₂, так же как CO и CH₄, может быть углерод, рассеянный в породах мантии. Названные газы возникают в результате взаимодействия H₂O и C при высоких температурах и давлениях:

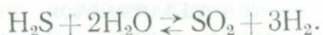


В соответствии с расчетами С. Мацуо [142], образование сернистого газа во флюиде может идти в результате реакций типа:



Повышение температуры и понижение давления приводят к увеличению концентрации SO_2 , причем наиболее резкое возрастание содержания SO_2 , по расчетам, должно происходить при высоких температурах ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) и небольших давлениях ($10\text{--}100$ атм).

Согласно Эллису [264], при магматических и гидротермальных процессах в рудных растворах всегда присутствует некоторое количество SO_2 , которое образуется при взаимодействии сероводорода с парами воды по реакции



Проведенное Эллисом изучение этого процесса показало, что при высоких давлениях и низкой температуре равновесие сдвигается в сторону преимущественно образования H_2S , а при низком давлении и высокой температуре — в сторону SO_2 .

Как отмечают А. А. Кадик и О. А. Луканин [93], для понижения условий дегазации магмы необходимы экспериментальные и теоретические исследования растворимости в магмах таких летучих компонентов, как HCl , HF , H_2S , SO_2 и др. Они считают, что флюиды, отделяющиеся на больших глубинах, должны быть относительно обогащены CO_2 и HCl . Последний компонент может иметь существенное значение в качестве переносчика некоторых рудных элементов, выносимых непосредственно из магматических расплавов или извлекаемых из вмещающих пород.

Для разграничения магматических расплавов и гидротермальных растворов Н. П. Ермаков [77] предлагает использовать температурный критерий ($\sim 600^\circ\text{C}$). Главное различие, по Ермакову, заключается в том, что в магматических растворах (расплавах) доминируют нелетучие и труднолетучие вещества, а в гидротермальных растворах количественно преобладает вода и другие соединения легколетучих веществ.

Среда, в которой формируются гидротермальные растворы, по единодушному мнению исследователей, является восстановительной. Реакция же раствора ввиду присутствия в нем HCl и CO_2 должна быть кислой. Исходя из этих предпосылок, можно получить общее представление о характере главных анионов интересующих нас растворов. Очевидно, к числу таких надлежит относить анионы кремневой и соляной кислот. Поскольку раствор кислый, исключается появление гидрокарбонатных ионов. Точно также в восстановительной среде не могут зародиться сульфатные ионы. Итак, мы приходим к выводу, что главными анионами гидротермального раствора могут быть только HSiO_3^- и Cl^- . После кристаллизации силикатов ювенильный раствор делается существенно хлоридным. Из второстепенных анионов в нем могут присутствовать анионы кремневой, борной, фтористоводородной, мышьяковистой и других кислот.

Катионный состав будет целиком определяться петрохимией

вмещающих пород, с которыми магматические кислые растворы вступают во взаимодействие при поднятии кверху. На первых стадиях этого взаимодействия раствор, нейтрализуясь, обогащается в разных пропорциях катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Кроме перечисленных, в растворе присутствуют заимствованные из магмы катионы тяжелых и редких металлов. На следующих стадиях взаимодействия с породами произойдет унификация катионного состава хлоридного раствора. Ионы калия и магния в силу своей геохимической особенности активно участвовать в процессе вторичного минералообразования будут уходить из раствора в окружающую среду. Кроме того, в результате взаимодействия с вадозными водами, содержащими NaHCO_3 , Na_2SO_4 , ионы кальция, находящиеся в ювенильном растворе в ассоциации с Cl^- (CaCl_2), будут либо высаживаться из раствора (CaCO_3), либо переходить в другую ассоциацию (CaSO_4). Одновременно произойдет обеднение раствора микрокомпонентами. В результате сформируется хлоридный натриевый раствор с повышенным содержанием кремнекислоты и некоторых микрокомпонентов и газов.

Дальнейшая судьба рассматриваемого раствора, несущего в себе ювенильные компоненты, зависит от активности пород и вадозных вод, которые он встретит на своем пути. В конечном счете химический состав его коренным образом преобразуется. Из магматических эманаций SO_2 и CO_2 в растворе появятся ионы SO_4^{2-} и HCO_3^- , в которых S и C ювенильны. Но к этим ионам, так же как и ионам Cl^- , будут в значительном количестве примешаны одноименные ионы вадозного происхождения. Вот почему изучение изотопного состава серы, углерода, хлора не всегда может дать правильный ответ о генезисе растворенных веществ в вулканических гидротермах.

Вопросами генезиса гидротерм занимаются вулканологи. Их мнение сводится к тому, что растворы «хлоридно-щелочного» типа представляют наиболее ранние и наименее метаморфизованные термальные воды, химический и газовый состав которых преимущественно заимствован из магмы [46]. Судя по названию, в этих растворах из катионов преобладают ионы щелочных металлов, скорее всего натрий. С точки зрения гидрохимии название «хлоридно-щелочные» неприемлемо, поскольку оно может характеризовать реакцию раствора. Их удобнее именовать хлоридными натриевыми или калиево-натриевыми.

В качестве доказательства вулканологи указывают на газозо-жидкие включения рудных и жильных минералов, главными составными частями которых являются NaCl и CO_2 . М. С. Гуревичем [67] была дана обобщающая характеристика химического состава включений в минералах для суждения о гидротермальном этапе формирования состава подземных вод. Растворы, заключенные в минералах, обладают концентрацией от 4,5 — 5 до 37% весовых и выше. В подавляющем количестве

случаев преобладают хлориды натрия и в некоторых минералах, например исландском шпате, хлориды кальция.

Принимая во внимание значительную растворимость силикатов при сверхвысоких температурах и давлениях, можно предположить, что минерализация первичного силикатного раствора, появившегося вследствие дифференциации магмы, выражается первыми десятками граммов в литре (порядка 20—30 г/л). Следовательно, минерализация вторичного хлоридного раствора, возникшего после перехода основной массы силикатов в твердую фазу, должна быть намного меньше, порядка первых граммов в литре.

В статье Ф. А. Летникова с соавторами [257], открывшими эффект температурной активации воды, говорится, что высокая растворяющая способность активированных растворов в сочетании со свойством длительно и прочно удерживать в растворенном состоянии аномально высокие концентрации растворенного вещества может привести к формированию высококонцентрированных гидротермальных растворов. И тем не менее активированный хлоридный раствор не может превратиться в раскол, если во вмещающих породах отсутствуют хлоридные соли.

Обнаружение в гидротермах современного вулканизма значительных содержаний лития, цезия, рубидия, мышьяка и других микрокомпонентов привело ряд исследователей к мысли об эндогенном происхождении этих элементов. Однако установлено, что сравнительно невысокоминерализованные хлоридные гидротермы, обогащенные редкими элементами, распространены широко в провинции углекислых термальных вод. Как показали исследования С. Р. Крайнова и его соавторов [112], углекислые воды, обогащенные Zi , Rb , Cs , на Кавказе выделяются повышенной хлоридностью. При этом концентрация названных элементов оказалась не ниже их концентрации в термальных водах районов современного магматизма, например в гидротермах Камчатки и Курильских островов. Однако Крайнов и его соавторы не склонны объяснять обилие щелочных редких элементов в углекислых водах действием эндогенного фактора. Они считают, что подобные металлоносные гидротермы в условиях Кавказа формируются при благоприятном сочетании следующих обстоятельств: наличие обогащенных редкими щелочными элементами пород; существование в этих породах вод с повышенной хлоридностью; возникновение в структурах геотермической напряженности.

Процесс обогащения редкими элементами совершается уже после формирования хлоридных вод в результате взаимодействия этих вод с породами, обогащенными литием, рубидием, цезием в условиях высоких температур и давления. Имеются работы, свидетельствующие о ведущей роли хлоридов в извлечении растворами редких щелочных элементов из пород при высоких температуре и давлении.

Изложенный способ образования хлоридных металлоносных термальных вод вполне реален, поскольку, как известно, хлоридные растворы в извлечении редких щелочных металлов из пород при высоких температурах и давлении играют ведущую роль. И тем не менее нет оснований отрицать возможность появления в земной коре подобных растворов ювенильного происхождения. Ведь сама по себе обогащенность пород Zi , Rb , Cs обязана именно воздействию древних ювенильных гидротерм.

Любопытно отметить, что в другой статье С. Р. Крайнова с соавторами [146], посвященной генезису мышьяксодержащих углекислых вод Кавказа, признается определенное влияние на формирование мышьяксодержащих вод магматизма, ибо в ряде случаев углекислые воды с высоким содержанием мышьяка (>1 мг/л) тяготеют к районам проявления позднечетвертичного магматизма.

Высказывается мнение, что мышьяк обнаруживает тенденцию накапливаться в водах соответственно с увеличением содержания хлора и минерализации, т. е. накопление его связано с формированием ионно-солевого состава воды [154]. Однако данные региональной гидрогеологии не подтверждают этого положения. Так, для глубинных подземных вод Южномангышлакского прогиба и Среднекаспийского артезианского бассейна не отмечается какой-либо корреляции между концентрацией мышьяка и концентрацией ионов хлора. В глубоких водоносных горизонтах содержатся небольшие количества мышьяка — от сотых долей до 1 мг/л [111]. Воды этих горизонтов — метановые, высокоминерализованные, хлоридные натриевые с повышенным содержанием $Bг$, I , B .

Если мы возьмем за основу концепцию, полностью отрицающую магматогенный генезис мышьяка, лития и других микрокомпонентов в подземных водах, то должны прийти к выводу о прекращении гидротермальной рудообразующей деятельности в современную эпоху. По-видимому, все же можно говорить об уменьшении интенсивности гидротермального рудообразования. Например, исследование травертинов Джермукских терм показало, что более древние травертины содержат мышьяка 1—3%, а современные 0,01—0,3% [101]. В современных термальных водах Джермука содержится 1 мг/л мышьяка, в древних гидротермах его должно быть соответственно больше.

В. Л. Барсуковым и Т. М. Суцевской [13] сделана попытка установить химический тип гидротермальных растворов по данным водных вытяжек из включений в минералах. Они пришли к выводу, что отложения касситерита в гидротермальных оловорудных месторождениях происходят из натриево-калиевых «фтор-хлоридно-бикарбонатных» растворов. При формировании кварц-касситеритовых месторождений гидротермальные растворы преимущественно натриевые с постепенным возрастанием в них доли калия при взаимодействии растворов с гранитами.

Итак, изложенная в данной главе аргументация говорит в пользу возможного ювенильного происхождения хлоридов в некоторых гидротермах. Гидротермальные рудоносные растворы магматического генезиса имеют по всем признакам хлоридный состав, хотя следует подчеркнуть, что в течение геологической истории как интенсивность гидротермальной деятельности, так и химизм самих гидротерм подвергался существенным изменениям. Однако на всех этапах хлориды, по-видимому, играли ведущую роль в формировании гидротермальных растворов.

Как пишет А. Г. Горцевский [60], возникновение гидротерм в литосфере является закономерным нарушением термического равновесия. Восстановление его происходит путем конвекционного движения воды в окружающие породы. Вода будучи главным фактором теплообмена омывает аномальное тепловое поле и превращается в гидротермы. В составе гидротерм должны участвовать воды вмещающих пород и газы магмы, причем роль последних во времени должна уменьшаться. Этот вывод подтверждается данными изучения естественных гидротерм в областях активного вулканизма. Время существования гейзеров и горячих источников соизмеримо со временем остывания интрузии.

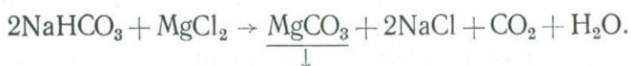
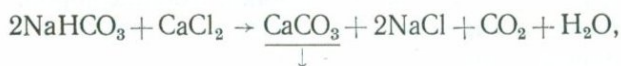
Изменения химического состава гидротерм Земли были тесно связаны с эволюцией процессов магматизма, гидротермального рудообразования, регионального метаморфизма и др. Главной тенденцией эволюции магматизма, как считает большинство геологов, является изменение во времени состава изверженных пород от более основного к кислому.

В каком же направлении изменялся макрокомпонентный состав гидротерм? Процесс дегазации магмы происходит с различной интенсивностью в течение всей истории Земли в результате накопления тепла, создаваемого реакциями радиоактивного распада и частичного плавления вещества мантии, которое при этом подвергается дифференциации. Выделяющиеся из мантии летучие фракции (H_2O , HCl , CH_4 , H_2S и др.) прорываются на поверхность через земную кору. Они в различных пропорциях совместно мигрируют в виде жидких и газообразных веществ, называемых флюидами.

Жидкие флюиды образуются при сжижении выделяющихся из магмы паров воды и сопровождающих их газов. Обладая исключительно высокой активностью, они обогащались катионами при фильтрации через земную кору. Так формировались гидротермальные, нередко рудоносные растворы — гидротермы. На самых ранних этапах возникновения гидросферы они были хлоридными смешанного катионного состава и содержали газы восстановительного характера.

Реакция гидротерм первоначально была кислой. Взаимодействуя с породами, они постепенно нейтрализовались, и на опре-

деленном этапе их эволюции активным агентом сделалась двуокись углерода. Последняя играет особо важную роль в гидрохимических процессах. Она, с одной стороны, увеличивает растворяющую способность воды, а с другой — сама по себе является источником образования ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . В связи с этим и анионный состав гидротерм преобразовался в хлоридный натриевый и гидрокарбонатно-хлоридный натриевый. В катионном составе доминирующее значение приобрел ион натрия. Дело в том, что из гидрокарбонатов в горячей воде может находиться только NaHCO_3 — антагонист CaCl_2 и MgCl_2 . Имели место реакции типа:



В ходе геологической истории вулканическая деятельность характеризуется увеличением разнообразия генетических типов. Если в раннем докембрии при высоком прогреве земной коры плавление могло происходить на совсем небольшой глубине, то в позднем докембрии вулканические извержения были связаны только с зонами глубинных разломов. К концу протерозоя глубина очагов извержений достигает уже уровня 100—200 км, устанавливаемого для современных вулканов.

Процессы рудообразования в фанерозое достигли максимального генетического и минералогического разнообразия. В связи с тем, что вода с геосинклинальными осадками стала опускаться на большие глубины, приобретать там высокую температуру и минерализоваться, а затем снова восходить на поверхность (по зонам трещиноватости), получила развитие обширная и разнообразная по сочетанию минеральных компонентов группа гидротермальных месторождений.

В неоген-четвертичное время разломы в земной коре приобрели наибольшее развитие [207]. Эти разломы явились путями не только для поднятия магматических вод на поверхность, но и в большей степени для проникновения верхних вод на большие глубины, где они приобретали высокую температуру и обогащались компонентами. Таким образом, возник новый тип гидротерм смешанного генезиса, непосредственно не связанный с вулканизмом. В их химическом составе наряду с ювенильными присутствуют вадозные компоненты. В областях с развитой радиальной тектоникой и давно потухшим вулканизмом распространены гидротермы, химический состав которых определяется взаимодействием горячих вод с горными породами. Как вода, так и растворенные в ней ионы и газы в подобных гидротермах имеют целиком вадозное происхождение [173].

Выводы

1. В зависимости от генезиса гидротерм растворенные в них хлориды имеют различное происхождение.

2. Гидротермы седиментационного происхождения представляют собой рассолы хлоридного класса со смешанным катионным составом. В этих гидротермах как растворитель, так и растворенное вещество заимствованы из древних морских бассейнов.

3. Гидротермы инфильтрационного происхождения характеризуются разнообразным химическим составом. Хлориды в них поступают в результате выщелачивания горных пород. Если выщелачиваются соленосные отложения, то образуются почти чистые хлоридные натриевые рассолы.

4. Гидротермы магматического происхождения формируются в процессе дифференциации магмы. На определенной стадии своего развития они приобретают хлоридный состав. Отличительной особенностью ювенильных хлоридных гидротерм является обогащенность их магматическими компонентами и газами.

5. Магматические растворы достигают поверхности воды в сильно разбавленном и измененном виде. Поэтому изучение изотопного состава воды, углерода, серы гидротерм современной вулканической деятельности не может дать правильного ответа на вопрос о генезисе этих гидротерм.

6. В течение геологической истории как интенсивность гидротермальной деятельности, так и химизм гидротерм подвергался существенным изменениям. Однако на всех этапах хлориды, по-видимому, играли ведущую роль в формировании гидротермальных растворов.

ХЛОРИДНАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНА

Различают два основных типа зональности: географическую, или горизонтальную, и геологическую, или вертикальную. Первый тип свойствен атмосферным, поверхностным и грунтовым водам, находящимся под непосредственным воздействием физико-географических факторов. Второй тип более присущ водам артезианских бассейнов. Описанию гидрохимической зональности посвящено много работ. Для нас представляет особый интерес то специфическое положение, которое обычно занимают хлоридные воды как в горизонтальном, так и в вертикальном гидрохимическом разрезе верхней части земной коры.

Типичных хлоридных зон, возникающих в результате действия закона географической зональности, в атмосферных осадках, по видимому, не существует. Однако периодически в пределах морских побережий в случае преобладания в атмосфере аэрозолей морского происхождения формируются хлоридные гидрометеоры. Аналогично этому временные хлоридные зоны гидрометеоров образуются в районах действующих вулканов. Более постоянные, но менее четко выраженные гидрометеорные хлоридные зоны создаются над территориями, сложенными соленосными породами, при местном аэрозольном питании (Центральная Якутия).

Гидрохимическая зональность прослеживается и у речных вод, несмотря на их большую динамичность и изменчивость по сезонам года. Сущность этой зональности заключается в том, что воды рек аридной зоны более минерализованы, чем гумидной зоны. В более минерализованных речных водах анионный состав обычно смешанный, причем анионы хлора временами занимают первое место. Однако преобладание ионов хлора в водах рек чаще обусловлено причинами не географического, а геологического и гидрогеологического порядка. Поэтому хлоридный состав речных вод является азональным, его следует рассматривать как гидрохимическую аномалию.

Пожалуй, более ярко географическая зональность выражена у озерных вод, которые вследствие замедленного водообмена в большей степени испытывают на себе влияние такого важного метеорологического фактора, как испарение. Благодаря этому обстоятельству, в области сухих степей, полупустынь и пустынь формируются соляные и самосадочные озера. Зона соляных озер в СССР тянется на огромном протяжении от Молдавии до Тихого океана. По преобладающим анионам рассолы соляных озер являются сульфатно-хлоридными или, чаще, хлоридными. На

формирование зоны хлоридных озер, помимо климатического, оказывает влияние палеогеографический фактор. Особенно благоприятная обстановка для возникновения чистых хлоридных озер создается в районах, сохранивших следы морского покрытия (Прикаспийская низменность), в которых грунтовые воды содержат морские соли. Существование хлоридных озер в гумидных условиях следует рассматривать как явление аazonальное. Такие озера питаются подземными хлоридными рассолами.

Воды океанов и морей представляют собой сплошную хлоридную гидрохимическую зону. Моря, утратившие связь с океаном, хотя и обогащены сульфатами, но сохраняют принадлежность к хлоридному классу. Хлоридная гидрохимическая зона распространяется и на морские иловые отложения.

Обратимся к зональности грунтовых вод. Области питания грунтовых вод, как правило, совпадают с областями их распространения, вследствие чего они подвержены действию местных факторов — гидрологических, метеорологических, почвенно-геоботанических и пр. С этими обстоятельствами и связана их гидрохимическая зональность. По мере усиления аридности климатических условий увеличивается минерализация грунтовых вод и соответственно содержание в них хлоридов и сульфатов. Поэтому в сухих степях и пустынях развита зона высокоминерализованных сульфатно-хлоридных и хлоридных грунтовых вод континентального засоления.

Кроме обширных гидрохимических зон, прослеживаемых в региональном плане, существуют подобные же зоны меньших размеров, которые четко фиксируются в пределах межгорных впадин аридной зоны. В центральных частях впадин, в межгорных низменностях, грунтовые воды под влиянием испарения достигают стадии высокоминерализованных сульфатно-хлоридных и хлоридных растворов. Таким способом формируется хлоридная гидрохимическая зона.

В гумидных климатических условиях могут возникать аazonальные хлоридные грунтовые воды в результате выщелачивания соленосных отложений, примешивания глубинных вод и т. д.

Обратимся к вертикальной гидрохимической зональности, которая заключается в смене по мере углубления в недра земли более или менее выраженных зон подземных вод, различающихся между собой по минерализации и химическому составу, а часто и по их гидродинамическому режиму. В вертикальном разрезе земной коры наблюдается обычно несколько гидрохимических зон, сменяющихся в разной последовательности и с различной отчетливостью.

В земной коре прослеживаются различные типы гидрохимических разрезов. Широкое распространение в артезианских бассейнах Советского Союза и других стран имеет тип, характеризующийся возрастанием минерализации с приближением к кристаллическому фундаменту, причем самая нижняя и в то же

время наиболее мощная зона в разрезе представлена рассолами и солеными водами. Остальные типы гидрохимических разрезов имеют подчиненное значение и их формирование обусловлено разнообразными причинами, нарушающими закономерное возрастание минерализации с глубиной.

В настоящее время описание вертикальных зон отводится много места в монографиях и статьях по гидрогеологии и гидрохимии отдельных районов СССР. Авторы их используют различные принципы выделения гидрохимических зон и по-своему трактуют их образование. Большинство стоит на позиции теории метаморфизации.

Соображения автора о причине образования вертикальных гидрохимических зон изложены в статье [182]. Здесь сосредоточим внимание на хлоридной зоне, которая нередко охватывает почти все водоносные горизонты артезианских бассейнов и даже достигает земной поверхности. Так, по данным И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина [80], в артезианских бассейнах СССР мощность зоны пресных вод изменяется от нуля или десятков метров в областях аридного климата до нескольких сотен метров в некоторых межгорных бассейнах (Байкальский и др.) и до 1000—2000 м в гидрогеологических массивах. Ниже залегает зона соленых вод, которые чаще всего принадлежат к хлоридному и сульфатно-хлоридному классам. Мощность последней также колеблется от десятков до многих сотен метров. Мощность же хлоридной рассольной зоны варьирует в диапазоне от нуля до нескольких километров.

Показательные гидрохимические профили по некоторым районам Русской платформы помещены в монографии И. Б. Фейгельсона [233]. Он выделяет зону свободного водообмена пресных и соленых вод разного состава и три гидродинамические зоны вод и рассолов хлор-кальциевого типа (IIIб), связанных с затрудненным водообменом и застойным режимом. Гидрохимические профили охватывают пространство протяженностью до 1000 км. Они показывают резкое преобладание зоны распространения вод хлор-кальциевого типа по сравнению с зоной свободного водообмена. Мощность первой достигает 2000—3800 м, тогда как мощность второй выражается первыми сотнями метров. Наряду с этим приводится профиль по линии Выхма—Даугавпилс—Вильнюс, который почти целиком занят зоной свободного водообмена, а зона вод хлор-кальциевого типа прослеживается в этом профиле в виде узкой полосы, прижатой к кристаллическому фундаменту (рис. 8).

Различие между тремя намеченными Фейгельсоном зонами распространения вод хлор-кальциевого типа состоит в величине минерализации, что связано со степенью их изолированности. Тип вод третьей (верхней) зоны (минерализация 5—30 г/л) выражен значительно слабее, чем тип вод первой (нижней) рассольной зоны (минерализация 100—250 г/л). Содержание

хлоридов кальция с глубиной увеличивается как абсолютно, так и относительно. Обычно для состава третьей зоны характерно неравенство $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2$, для первой зоны оно имеет вид $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$.

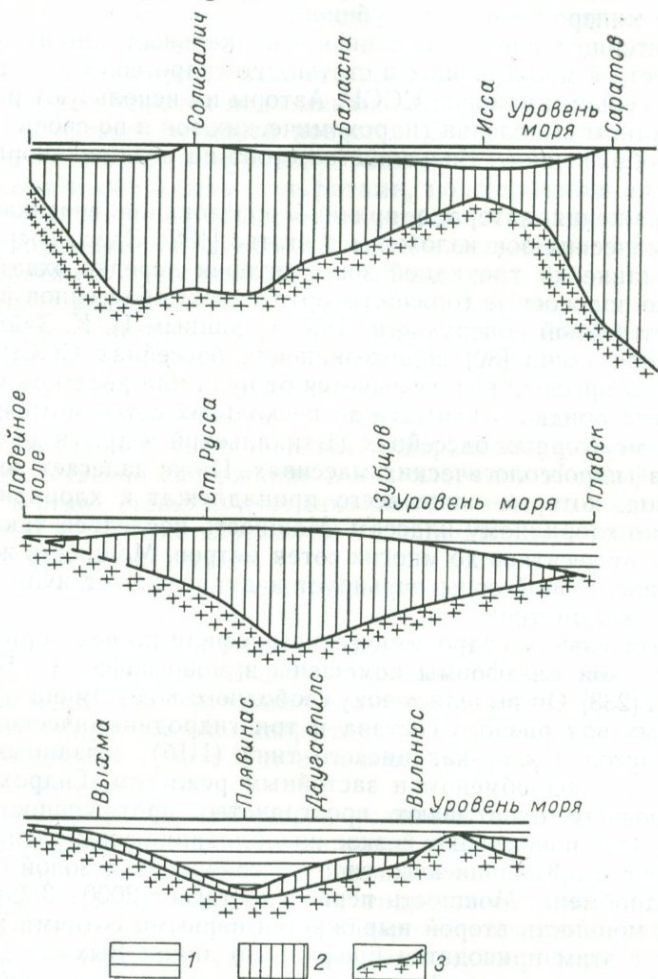


Рис. 8. Гидрохимические профили по некоторым районам Русской платформы по И. Б. Фейгельсону.
 1 — зона свободного водообмена; 2 — зона распространения хлор-кальцевых вод; 3 — кристаллический фундамент.

Отмеченные изменения в соотношениях компонентов, по мнению Фейгельсона, «показывают определенную направленность процессов метаморфизации вод, обусловленную в первую очередь катионным обменом, связанным с уходом из рассолов нат-

рия и обогащением их кальцием» [233, с. 16]. Чем выше в водах концентрация ионов кальция, тем рассолы, по Фейгельсону, более метаморфизованы. Высокую же концентрацию их он объясняет вековыми процессами выщелачивания легкорастворимых солей из вмещающих пород [233, с. 59].

Интересные сведения о зональности подземных вод Литвы приведены Л. Петрулисом [163]. Формирование сульфатной зоны (сульфатные кальциевые и сульфатные кальциево-натриевые воды с минерализацией 1,6—4 г/л) обусловлено присутствием

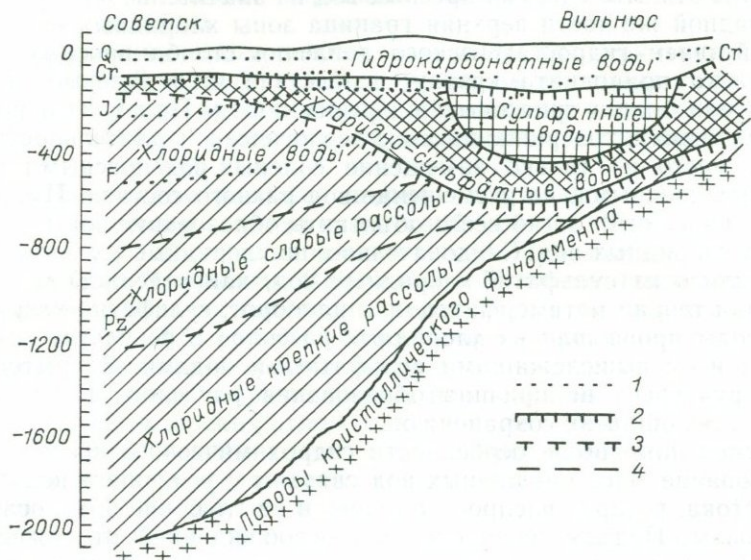


Рис. 9. Схематический гидрохимический профиль по линии Советск — Вильнюс, по Л. Петрулису.

1 — границы стратиграфические; 2 — границы гидрохимических зон; 3 — предполагаемая граница гидрохимических зон; 4 — граница гидрохимических подзон.

в пределах этой зоны гипсово-ангидритовых пород. Сульфатно-хлоридная зона находится непосредственно под сульфатной зоной, а в местах отсутствия последней — под зоной пресных вод. Хлоридная зона залегает непосредственно под сульфатно-хлоридной зоной и связана с дочетвертичными породами различного возраста. Мощность ее увеличивается в западном направлении от 35 м (Вильнюс) до 1900 м (Советск).

В верхней части хлоридной зоны мощностью до 550 м находятся хлоридные натриевые воды и рассолы с минерализацией до 75 г/л слабовыраженного хлор-кальциевого типа, содержащие газы окислительной обстановки. В этих водах присутствуют в небольшом количестве сульфаты. В средней и нижней частях

характеризуемой зоны мощностью до 1300 м покоятся бессульфатные хлоридные кальциево-натриевые (на долю CaCl_2 падает 41—42% экв) рассолы с минерализацией до 184 г/л, содержащие газы восстановительной обстановки. Л. Петрулис объясняет вертикальную зональность с позиции теории метаморфизации.

Обратим внимание на некоторые особенности гидрохимического профиля, изображенного на рис. 9 в схематизированном виде, указывающие на состояние динамического равновесия между зонами пресных и соленых вод. В восточной части профиля рассолы отжаты массами пресных вод на значительную глубину, в западной же части верхняя граница зоны хлоридных вод под воздействием гидростатического давления столба пресных вод несколько приподнята кверху, вследствие чего соленые воды захватили толщи триасовых и юрских пород. При такого рода перемещениях, совершающихся с геологической длительностью, имеет место не только замещение соленых вод пресными или пресных солеными, но и смешение вод разного состава. Именно этими явлениями легче всего объяснить образование зоны сульфатно-хлоридных вод. Следовательно, не хлоридные рассолы образовались из сульфатно-хлоридных вод, как утверждают сторонники теории метаморфизации, а наоборот, сульфатно-хлоридные воды произошли из хлоридных рассолов в результате смешения их с вышележащими сульфатными водами. Закрытость же структуры — не причина образования рассолов, а фактор, способствующий их сохранению.

Отмеченные выше особенности гидрохимического профиля и образование зоны смешанных вод связаны с усилением подземного стока, которое распространилось и на глубокие водоносные горизонты. Подъем Фенноскандии, освобожденной от тяжести ледника, продолжается до настоящего времени. Этот подъем должен был вызвать в Прибалтике понижение базиса эрозии [205].

В монографии И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина [80] приведены показательные гидрохимические разрезы в виде формул Курлова ряда артезианских областей и бассейнов СССР, из которых можно получить наглядное представление о положении, распространении и солевом составе зоны хлоридных вод и рассолов. В некоторых объектах изменение химического состава подземных вод по вертикали прослежено до глубины 3500 м.

Глубина залегания хлоридной зоны колеблется в широких пределах: от 15 м на Жилианской площади Прикаспийского бассейна до 1000 м в западном борту Каракумского бассейна и до 1700 м в восточной части Западно-Сибирской области. В Пришаньском артезианском бассейне хлоридная зона не была вскрыта; на глубине 2000—2200 м здесь залегают пресные сульфатно-гидрокарбонатные воды. Выше хлоридной зоны в Каракумах залегают сульфатно-хлоридные воды, а в Западной Сибири — гидрокарбонатно-хлоридные воды.

По преобладающим ионам воды хлоридной зоны чаще всего хлоридные натриевые и принадлежат они к более или менее четко выраженному типу IIIб (хлор-кальциевому). Самую нижнюю часть хлоридной зоны занимает обычно подзона хлоридных кальциево-натриевых, натриево-кальциевых и кальциевых рассолов. Локально здесь могут присутствовать хлоридные магниевые-кальциевые, кальциево-магниевые и магниевые рассолы. Указанная подзона в артезианских бассейнах вскрыта на различной глубине: в Прибалтийском на глубине 2000 м, Северо-Двинском — 1000 м, на отдельных площадях Волго-Камского бассейна — 1500, 2000 и 3400 м.

В гидрохимическом разрезе Зачепиловской структуры Днепропетровско-Донецкой впадины четко вырисовывается закономерное возрастание с глубиной абсолютного и относительного содержания в рассолах хлоридов кальция — на глубине 1900 м оно достигает 40% экв.

В Припятском бассейне подзона хлоридных кальциево-натриевых рассолов скважинами глубиной до 2800 м не была вскрыта. Не зафиксирована она также в Приазовском бассейне. В бассейнах Львовском, Печорском и Причерноморском характеризуемая подзона покоится соответственно на глубинах 2000, 725 и 600 м. В Западно-Сибирской артезианской области хлоридные кальциево-натриевые воды с минерализацией 30—50 г/л вскрыты в одной из разведанных площадей на глубине 2600—3200 м в низах юрских отложений и в палеозойском фундаменте.

Гидрохимический разрез соляных куполов Нордвикского района представлен почти чистыми хлоридными натриевыми рассолами (95—98% экв) с минерализацией от 50 до 370 г/л. По-видимому, мы здесь имеем дело с рассолами выщелачивания.

В южной части Оленекского бассейна при разведке кимберлитовых трубок на глубине 100—200 м под слоем многолетнемерзлых пород вскрыты хлоридные натриево-кальциево-магниевые, кальциево-магниевые и кальциевые рассолы с минерализацией 50—96 г/л. И. К. Зайцев предполагает, что эти рассолы образовались из более концентрированных рассолов, залегающих на большей глубине. В Ангаро-Ленском артезианском бассейне в самой нижней подсолевой (терригенной) толще залегают хлоридные кальциево-натриевые, магниевые-кальциевые и кальциевые свехкрепкие рассолы.

Тенденция роста концентрации в подземных рассолах хлоридов кальция с увеличением глубины их залегания прослеживается во многих районах (глава 10). Очевидно, в глубинной обстановке ввиду крайне слабого водообмена, а возможно, полной застойности, создаются наиболее благоприятные условия для сохранения древних рассолов, генетически связанных с захоронением осадков засоляющих морских бассейнов предыдущих геологических эпох. Чем глубже залегает водоносный горизонт, тем в общем устойчивее его режим и более постоянны минера-

лизация и химический состав его вод. Главными факторами периодического нарушения режима подземных вод являются изменения климатических условий в области питания и усиление или ослабление тектонических процессов, сопровождаемых соответствующими изменениями напорных градиентов. Второй фактор имеет исключительное значение для более глубоких горизонтов. Климатические колебания передаются на глубину с большим опозданием.

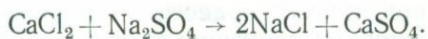
Автор этих строк придерживается седиментационной теории и считает, что основные запасы подземных рассолов могли сформироваться в геологические периоды с крупными масштабами соленакопления. Рассолы не только погребались в ходе седиментации осадков, но и фильтровались в недра при трансгрессиях морских бассейнов. В силу своего большого удельного веса рассолы вытесняли пресные воды и скапливались в самых нижних горизонтах артезианских бассейнов. Механизм перемещения рассолов из верхних горизонтов в нижние хорошо показан Н. К. Гиринским в 1958 г. и М. Г. Валяшко в 1963 г. Средоточие минерализованных вод в нижних горизонтах замкнутых и полужамкнутых структур — явление закономерное. В тех случаях, когда циркуляция вдоль пласта замедляется под действием напорного градиента, доминирующее значение приобретает вертикальное движение под влиянием силы тяжести. Вследствие погружения рассолов на большие глубины затруднялся их дренаж. Особо благоприятные условия создавались для сохранения рассолов в тех геологических структурах, которые длительное время находились в стадии опускания (Восточно-Сибирская платформа, Прикаспийская низменность и др.).

Под воздействием геологических факторов пресные или соленые воды достигают поверхности зоны рассолов и постепенно их вытесняют, в результате чего формируется вертикальная гидрохимическая зональность. В месте контакта рассольных и нерассольных вод образуется зона смешанных вод. Движение вод и рассолов вследствие разного удельного веса совершается послойно. В то время как в нижней части артезианского бассейна покоятся массы относительно неподвижных рассолов, в верхней части опресненные слои их придут в движение. Постепенно в зону смешения, которая перемещается книзу, включаются все новые порции рассолов и в конечном итоге нижние слои. Этот процесс совершается исключительно медленно и может охватывать целые геологические периоды.

На рис. 10 дана схема образования гидрохимических зон в результате внедрения гидрокарбонатных натриевых вод и смешения их с рассолами типа IIIб. При этом протекает следующая реакция:



При смешении же вод типа II (сульфатно-натриевого) с рассолами типа IIIб (хлор-кальциевого) реакция приобретает такой вид:



Нередко наблюдаемое в артезианских бассейнах сочетание гидрокарбонатно-хлоридной натриевой или сульфатно-хлоридной натриевой зоны с расположенной ниже зоной хлоридных натриевых и еще ниже хлоридных кальциево-натриевых вод как раз свидетельствует о наличии процессов смешения и вытеснения рассолов.

Из-за различной проницаемости пород рассматриваемое явление в реальных условиях чрезвычайно усложняется и не может

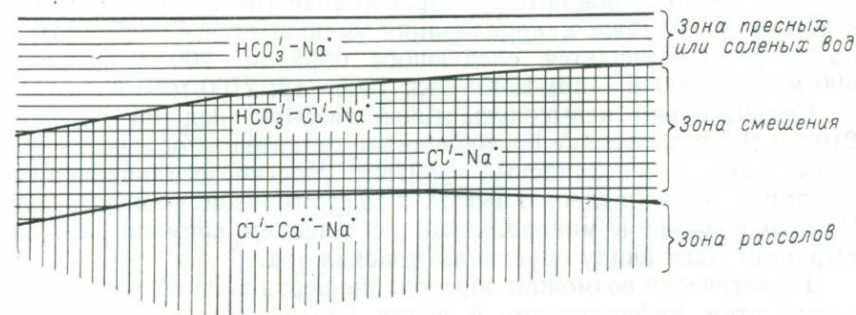


Рис. 10. Образование гидрохимических зон в процессе вытеснения рассолов верхними водами.

быть представлено в виде одной универсальной схемы. Рассолению сначала подвергается верхняя часть водоносной толщи, причем опресняющее влияние прежде всего скажется в более проницаемых слоях, от которых оно распространяется к менее водопроницаемым и в конечном счете к водоупорным глинистым слоям. В последнюю стадию расслоения в случае взаимодействия пресных гидрокарбонатных кальциевых вод с морскими отложениями, у которых поглощенный комплекс натриевый, формируются воды типа I (гидрокарбонатно-натриевого).

В некоторых артезианских бассейнах процессы расслоения начинаются с самых нижних горизонтов, поэтому минерализация с глубиной не увеличивается, а уменьшается и в соответствии с этим наблюдается обратный порядок чередования гидрохимических зон. В Большом Австралийском бассейне сверху находятся хлоридные воды, под ними залегают сульфатно-хлоридные, ниже — гидрокарбонатно-хлоридные, еще ниже — хлоридно-гидрокарбонатные и в самом низу циркулируют почти чистые содовые воды с минерализацией 0,7 г/л [262].

Однако приведенный гидрохимический разрез можно интерпретировать и по-другому. Он мог сформироваться в результате внедрения соленых вод в артезианские водоносные горизонты с пресной водой при морской трансгрессии, причем морские воды еще не достигли нижних горизонтов бассейна. Второе объяснение кажется более правдоподобным, поскольку минерализация хлоридных вод около 32 г/л и относятся они к типу IIIa. Происхождение же содовых вод можно объяснить минеральным составом вмещающих их песков (глауконит, полевые шпаты). Более обоснованное решение затронутого вопроса возможно на базе палеогидрогеологического анализа.

В рассматриваемом аспекте очень показателен гидрохимический разрез, приводимый Янаком [259]. В западной словацкой части альпийской неогеновой области подземные воды на глубине 1500 м приближаются к морской воде (общая минерализация 33 г/л). Глубже минерализация уменьшается. Сухой остаток по разрезу изменяется следующим образом: 200 м — 1 г/л; 600 м — 5; 1000 м — 15; 1500 — 33; 1800 — 13; 2100 м — 3 г/л.

Сравнительно невысокую минерализацию вод на глубине 2100 м Янак объясняет пресноводным характером осадков, в которых заключен водоносный горизонт. Морское осадконакопление привело к проявлению вышележащего горизонта соленых вод. Однако разница в минерализации с течением времени должна выравниваться ввиду опускания морских вод.

Теоретически возможно образование вертикальной хлоридной зоны путем инфильтрации в недра континентальных соленых вод. Хотя последние по преобладающим ионам являются обычно сульфатно-хлоридными, но, попадая в глубинную анаэробную обстановку, вследствие бактериальной редукции сульфатов эти воды метаморфизуются в хлоридные. К. Ф. Орфаниди [156] обратил внимание на своеобразные гидрогеологические и гидрохимические условия Южно-Мангышлакского артезианского бассейна. Им установлено определенное чередование сильно и слабо-минерализованных вод как по вертикали, так и в горизонтальном направлении — в пределах одного и того же водоносного горизонта. Эти изменения в минерализации Орфаниди связывает с климатическими колебаниями в области питания водоносного горизонта. На Мангышлаке установлено, что в районе выходов водоносных пород на дневную поверхность (области питания) повсеместно распространены соленые воды, тогда как на некотором удалении (10—15 км) от нее распространяется довольно широкая полоса с относительно невысокой (1,7—2,5 г/л) минерализацией вод, которая затем сменяется полосой с солеными водами. Орфаниди приходит к выводу, что процесс внедрения континентальных вод в периоды с влажным климатом будет характеризоваться инфильтрацией слабоминерализованных вод, а в периоды с засушливым климатом — инфильтрацией вод с повышенной и высокой минерализацией.

Следует подчеркнуть, что области питания артезианских бассейнов обычно приурочены к их горным окраинам, где выпадает много осадков и поэтому воды пресные. Присутствие же соленых вод в областях питания говорит о бедности их осадками, высокой испаряемости и незначительности водных ресурсов. При такой ситуации в разрезе артезианского бассейна хлоридная зона будет выражена слабо.

В аридных климатических условиях распространены соляные озера. Однако фильтрация вод и рассолов из них крайне ограничена, поскольку дно таких водоемов сложено непроницаемыми иловыми отложениями. Таким образом, формирование ярко выраженных мощных хлоридных зон в недрах земли может быть

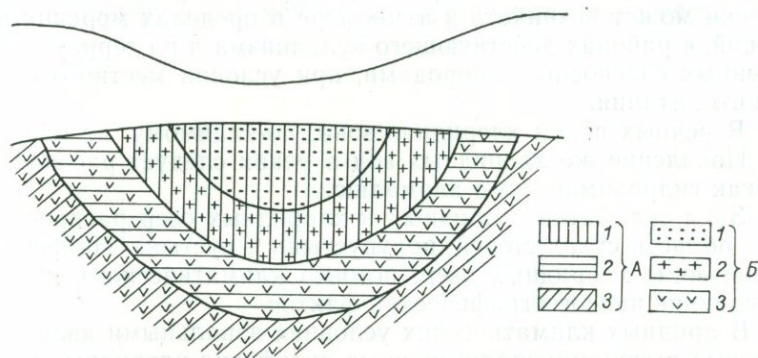


Рис. 11. Гидродинамические (А) и гидрохимические (Б) микрзоны линз пресных вод, по П. В. Гордееву.

1 — гидрокарбонатные воды с минерализацией до 1 г/л; 2 — гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные воды с минерализацией от 1 до 3 г/л; 3 — хлоридные воды с минерализацией более 10 г/л и рассолы.

обусловлено существованием обширных областей питания с огромными ресурсами соленых вод и рассолов. Такими областями питания являются эпиконтинентальные моря и морские трансгрессии.

Некоторые исследователи главную роль в образовании хлоридной зоны отводят эндогенному фактору и приписывают подземным хлоридным рассолам ювенильное происхождение. Образование гидрохимических зон подобного генезиса теоретически возможно. Но поскольку ювенильные растворы способны проникать в земную кору по тектоническим разломам, их скопления в подземной гидросфере могут иметь узлокальное распространение.

Процесс вытеснения рассолов пресными водами и образование при этом зональности можно было бы воспроизвести путем моделирования в лабораторных условиях. В природной же обстановке мы обнаруживаем нечто похожее в линзах пресных и

солончатых вод, плавающих на поверхности рассолов. Как видно из рис. 11, линзы имеют трехзональное строение: 1) нижняя микрizona — рассолы и соленые воды; 2) средняя микрizona — смешанные воды и 3) верхняя микрizona — современные пресные воды, инфильтрующиеся с поверхности. В круговороте практически принимают участие средняя и верхняя микризоны, причем разгрузка здесь происходит путем испарения. Нижняя зона рассолов образовалась в данном случае не в результате испарения, а представляет собой наследие предыдущих эпох [182].

Выводы

1. Слабовыраженная хлоридная гидрометеорная зона периодически может возникать в атмосфере в пределах морских побережий, в районах действующего вулканизма и на территориях, сложенных соленосными породами, при условии местного аэрозольного питания.

2. В речных водах хлоридная зона, по-видимому, не образуется. Появление же хлоридных вод в реках следует рассматривать как гидрохимическую аномалию.

3. Зона сульфатно-хлоридных и хлоридных озер распространена в области сухих степей, полупустынь и пустынь. На формирование зоны хлоридных озер, помимо климатического, оказывает влияние палеогеографический фактор.

4. В аридных климатических условиях зональными являются грунтовые высокоминерализованные сульфатно-хлоридные и реже хлоридные воды континентального засоления.

5. В вертикальном гидрохимическом разрезе земной коры выделяются три генетические зоны: верхняя, нижняя и промежуточная.

6. В верхней зоне залегают современные инфильтрационные воды. Формирование их состава тесно связано с характером материнского субстрата (породы, органическое вещество, газы и пр.) и определяется процессами выветривания, растворения, выщелачивания, катионного обмена и биохимическими процессами. В данной обстановке, если породы соленосны, может сформироваться хлоридная натриевая зона, но в условиях свободного водообмена она не будет устойчивой.

7. Нижняя зона является средоточием древних хлоридных минерализованных вод и рассолов типа IIIб преимущественно морского происхождения. Самую нижнюю часть этой хлоридной зоны занимает обычно подзона хлоридных кальциево-натриевых и натриево-кальциевых рассолов, которая лучше выражена в пределах платформенных депрессий. Тенденция роста концентрации хлоридов кальция с увеличением глубины их залегания прослеживается во многих артезианских бассейнах.

8. В промежуточной зоне химический состав вод формируется в результате смешения древних рассолов нижней зоны и

и современных вод верхней зоны, а также под воздействием материального субстрата. Для данной гидрохимической обстановки характерно часто наблюдаемое сочетание гидрокарбонатно-хлоридной натриевой или сульфатно-хлоридной натриевой зоны с расположенной ниже зоной хлоридной натриевой. Подобное сочетание имеет место в тех разрезах, где выше перечисленных зон лежит зона либо карбонатных натриевых, либо сульфатных натриевых вод, а ниже хлоридной натриевой находится зона вод хлор-кальциевого типа.

9. Причины возникновения вертикальной хлоридной зоны разнообразны. Однако формирование мощной хлоридной зоны, пользующейся широким региональным распространением, может быть обусловлено проникновением в недра морских вод и рассолов в процессе морской седиментации или трансгрессии морей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предложенной работе сделана попытка охарактеризовать гидрохимию хлоридов, т. е. выяснить поведение и происхождение хлоридов в различных видах природных вод: атмосферных, речных, озерных, морских, иловых, грунтовых, поровых, а также в гидротермах. Дан критический обзор некоторых новых работ, касающихся генезиса подземных рассолов. Изложена точка зрения самого автора на происхождение рассолов. Автор считает химический состав рассолов хлор-кальциевого типа унаследованным от древних морей, поэтому для обоснования этих взглядов в очерках уделил особое внимание вопросам химической эволюции гидросферы и, в частности, Мирового океана. Специальная глава посвящена хлоридной гидрохимической зоне.

Ниже мы сформулируем основные наши положения о поведении хлоридов в гидросфере. Если в целом сравнить перечисленные выше виды вод по степени обогатенности их хлоридными ионами, то можно заметить, что менее всего содержится хлоридов в атмосферных осадках, которые чаще всего характеризуются соотношением $SO_4 > HCO_3 > Cl$. Преобладание хлоридов в среднем составе атмосферных осадков следует рассматривать как гидрохимическую аномалию. Для речных и пресных озерных вод более свойственно соотношение $HCO_3 > SO_4 > Cl$, т. е. и здесь хлориды, как правило, играют третьестепенную роль. Обилие же хлоридов в речных водах указывает на наличие соленосных отложений в областях их питания.

Содержание хлоридов в соляных озерах определяется типом соленакпления. Более благоприятная обстановка для формирования «чистых» хлоридных озер создается в районах, сохранивших следы морской трансгрессии. Современную морскую воду можно назвать хлоридной натриевой типа IIIa. Согласно такому представлению, главным солевым компонентом ее является хлорид натрия, на втором месте находится хлорид магния. Полное отчленение морского бассейна от океана влечет за собой изменение состава морских вод, направление которого определяется типом будущего соленакпления. Если главная роль будет принадлежать речным водам, то тип IIIa, свойственный океанической воде, метаморфизуется в тип II. В случае доминирующей роли в солевом балансе отчленившегося бассейна глубинных хлоридных рассолов типа IIIб возможна трансформация типа IIIa в тип IIIб (хлор-кальциевый).

В современных морских и океанических иловых отложениях образуются хлоридные воды трех типов: I, IIIa и IIIб. Морская вода метаморфизуется в наибольшей степени в тонкодисперсных богатых органическим веществом осадках, причем ведущая роль

в перестройке ее ионного состава принадлежит редукции сульфатов и катионному обмену.

В водах зоны свободного водообмена причиной появления больших концентраций хлоридов являются соленосные отложения. Однако в грунтовых водах аридной зоны хлориды накапливаются чаще всего путем испарительного концентрирования. Хлоридные грунтовые воды континентального засоления типа IIIa возникают как конечная стадия метаморфизации вод типа II при участии обменных реакций.

Малоподвижные, не подчиняющиеся силам гравитации пороые (горные) растворы морских осадков отражают состав морской воды. В определенных условиях эти растворы могут быть использованы для реконструкции солености древних бассейнов. Более надежную информацию о составе вод древних морей получают путем изучения поглощенного комплекса морских осадков.

В зависимости от генезиса гидротерм растворенные в них хлориды имеют морское или магматическое происхождение. Гидротермы могут обогащаться хлоридами также путем выщелачивания горных пород. Гидротермы магматического происхождения возникают в процессе дифференциации магмы. На определенной стадии своего развития они приобретают хлоридный состав.

Хлоридам, очевидно, принадлежит ведущая роль в химической эволюции гидросферы, в особенности на самых ранних этапах ее развития. Солевой состав первобытного океана, вероятно, сплошным слоем покрывавшего земную поверхность, был представлен в основном хлоридами. Ионы хлора в ассоциации с Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ образуют сильно растворимые соединения. Наибольшей устойчивостью и подвижностью обладают хлориды натрия. В этом отношении им значительно уступают хлориды магния, поскольку они способны вступать во взаимодействие с Na_2SO_4 , NaHCO_3 , образуя при этом NaCl и другие соединения. Еще менее устойчивы хлориды кальция, по отношению к которым главными антагонистами являются NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 . В результате реакции с этими солями CaCl_2 выводится из раствора и появляются NaCl , MgCl_2 и другие соединения.

Теоретически рассуждая, химическую эволюцию гидросферы можно схематически изобразить в следующем виде. Главными составными химическими частями первобытного океана были MgCl_2 , CaCl_2 . В меньших количествах в нем присутствовали NaCl , KCl , HCl , HF , Na_2SiO_3 и другие компоненты. Воды впервые сформировавшихся континентов имели аналогичный состав. Существовал один единственный тип химического выветривания — солянокислотный. В процессе этого выветривания ионы водорода постепенно уходили на образование вторичных минералов, а континентальные воды обогащались катионами Ca , Mg , Na , K . Так постепенно шла нейтрализация континентальных вод, и солянокислотный тип химического выветривания сменился углекислот-

ным, чему вначале способствовало обилие в атмосфере двуокиси углерода.

Освобождающиеся при углекислотном выветривании катионные элементы стали поступать в воду, и в сочетании с HCO_3^- в континентальных водах образовались новые химические компоненты $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, KHCO_3 , NaHCO_3 . Последние две соли, вступая во взаимодействие с CaCl_2 и MgCl_2 , метаморфизовали первоначальный ионный состав континентальных вод, которые в конечном счете приобрели свои индивидуальные черты.

Следующее важнейшее событие в эволюции гидросферы, коренным образом преобразовавшее ионный состав континентальных вод, связано с возникновением в атмосфере свободного кислорода. Зародился новый тип химического выветривания горных пород — сернокислотный, повлекший за собой дальнейшую дифференциацию состава материковых вод. Воды обогатились сульфатами кальция, магния, натрия и калия, сформировались новые химические типы. Одновременно с этим ускорились темпы «вымирания» первоначального хлор-кальциевого (IIIб) типа вод ввиду появления новых по отношению к CaCl_2 антагонистов Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 . В результате расчленения нашей планеты на материки и океаны произошло разделение единого химического типа природных вод на два различных и противоположных типа — морской и континентальный.

С размножением бактериального населения особое значение в формировании континентальных вод приобрел биологический фактор. В процессе углекислотного выветривания главная роль стала принадлежать двуокиси углерода биохимического происхождения. Точно также процессы химического выветривания усиливались деятельностью специальных бактерий сульфатизаторов. Однако за всю геологическую историю содержание в гидросфере сульфатов, по-видимому, прогрессирующе не возрастало, так как наряду с окислительными усиливались и восстановительные процессы (десульфатизация). На более ранних этапах развития биосферы в атмосфере увеличивалось содержание кислорода и окислительные процессы, очевидно, преобладали над восстановительными.

Итак, химическая эволюция континентальных вод была направлена в сторону увеличения разнообразия их классов и типов. На самых ранних стадиях существовал только хлоридный класс вод. Затем зародились воды гидрокарбонатного, позднее сульфатного классов и еще позднее выделились воды силикатного, нитратного и других редко встречающихся классов. Аналогично этому возникали новые типы вод.

Первоначально существовал только один хлор-кальциевый (IIIб) тип, широко распространенный в настоящее время в восстановительных глубинных условиях. Правда, современный хлор-кальциевый тип унаследовал от первичных вод только один

признак ($\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$), в остальном же он отличается от них по макро- и микрокомпонентному составу. Затем в результате углекислотного выветривания местами сформировались воды содового (первого) типа. Вследствие взаимодействия их с водами типа IIIб появился тип IIIа. Развитие же окислительных процессов привело к образованию вод второго типа и постепенному исчезновению в поверхностных условиях самого начального хлор-кальциевого типа. Узкие рамки используемой нами классификации не позволяют охарактеризовать то разнообразие химических классов и типов вод, которое в настоящее время наблюдается в природных водах.

Химическая эволюция континентальных вод осложнялась влиянием вулканической и гидротермальной деятельности, трансгрессиями морских вод, явлениями солеобмена между континентами и морями и другими обстоятельствами.

Направленно изменялся и химический состав Мирового океана, который, обладая колоссальной водной массой и огромной инерцией, весьма слабо реагировал на воздействие окружающей среды и очень медленно эволюционировал. Анализ основных элементов водно-солевого баланса океана показывает, что в течение геологической истории шло постепенное обогащение его вод сульфатами, главным образом под влиянием материкового стока. В этой связи первичный хлор-кальциевый (IIIб) тип океанических вод трансформировался в хлор-магниевый (IIIа) тип. По-видимому, еще в палеозое океанические воды характеризовались соотношением $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, т. е. содержали хлориды кальция.

Более сложной представляется химическая эволюция эпиконтинентальных морей, на водно-солевой баланс которых более сильное влияние оказывали континентальные воды, гидротермы, вулканизм и другие факторы. Захороненные рассолы тех древних морей, в питании которых главную роль играли океаны, в той или иной степени отражали их химический состав. По химическому типу этих захороненных рассолов мы можем судить о типе самих океанических вод того или иного геологического периода. Исходя из изложенного можно, следовательно, утверждать, что в палеозое океанические воды характеризовались соотношением $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, причем в это время были распространены моря хлор-кальциевого типа. Наряду с последними в палеозое могли существовать моря и других химических типов, если роль океанических вод в питании их была второстепенной. Будучи типичными для палеозоя, хлор-кальциевые моря возникали и в последующие геологические периоды, если в питании их участвовали подземные хлор-кальциевые рассолы более древнего возраста.

В настоящее время океаны и моря образуют сплошную хлоридную гидрохимическую зону. Среди континентальных водоемов хлоридная зона хорошо прослеживается у соляных озер.

У грунтовых вод хлоридная зона формируется в аридных климатических условиях. В вертикальном гидрохимическом разрезе земной коры самая нижняя и наиболее мощная зоны является средоточием древних хлоридных минерализованных вод и рассолов типа IIIб преимущественно морского происхождения. Нижнюю часть этой хлоридной зоны занимает обычно подзона хлоридных кальциево-натриевых, натриево-кальциевых и кальциевых рассолов, которая лучше выражена в пределах платформенных депрессий. Тенденция роста концентрации хлоридов кальция с увеличением глубины их залегания прослеживается во многих артезианских бассейнах.

Многие теоретические выводы, изложенные в данной книге, не опираются на достаточное количество фактов и не подкреплены экспериментальными исследованиями. Являясь гипотетическими, такие выводы представляют интерес для постановки вопроса. По мере расширения наших знаний эти выводы будут либо уточнены, либо отвергнуты как не укладывающиеся в рамки наблюдаемых явлений.

1. Азизов А. И. Роль гипергенного калия в формировании его месторождения.— «ДАН СССР», 1973, т. 209, № 4, с. 944—946.
2. Алекин О. А. К вопросу о происхождении солевого состава вод Аральского моря.— «Метеорология и гидрология», 1947, № 4, с. 65—72.
3. Алекин О. А. Гидрология рек СССР.— «Труды ГГИ», 1949, вып. 15 (69), ч. III, с. 3—142.
4. Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966, 248 с.
5. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, 443 с.
6. Альбов С. В. О гидрогеохимии Сиваша и Перекопских озер.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 1, с. 83—87.
7. Альтовский М. Е. Значение природных условий, физико-химических и биохимических процессов в формировании подземных вод.— «Труды лабор. гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 34—47.
8. Анисимов А. Н. П. Формирование химического состава подземных вод таликов (на примере Центральной Якутии). М., «Наука», 1971, 195 с.
9. Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд. АН УССР, 1961, 379 с.
10. Балашов Л. С. По поводу статьи А. Лейна «Эволюция гидросферы». «Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР», 1949, т. 2, с. 231—234.
11. Балашов Л. С., Зайцев И. К., Овчинников А. М. Проблема генезиса подземных хлоридных кальциево-натриевых рассолов.— Материалы научных семинаров по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 5—47.
12. Барабанов Л. Н., Дислер В. Н. Азотные термы СССР. М., Изд. Центрального ин-та курортологии и физиотерапии, 1968, 119 с.
13. Барсуков В. Л., Сущевская Т. М. Об эволюции состава гидротермальных растворов в процессе образования оловорудных месторождений.— «Геохимия», № 4, 1973, с. 491—503.
14. Баталин Ю. В., Станкевич Е. Ф., Касимов Б. С. Закономерности размещения и перспективы выявления месторождений природной соды на территории СССР.— «Советская геология», 1973, № 7, с. 57—73.
15. Батурич Г. Н., Коченов А. В., Тримонис Э. С. О составе и происхождении железорудных осадков и горячих рассолов в Красном море.— «Океанология», 1969, т. 9, № 3, с. 442—451.
16. Баширова Л. А. Эксгалиция на побочных кратерах Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы.— В кн.: Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 45—60.
17. Белоконов В. Г., Власовский А. Н. Особенности гидрогеологических условий каменноугольных отложений в северо-западной части Донбасса.— В сб.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. 1971, вып. 3. М., Изд. Ин-та минеральных ресурсов, с. 31—38.
18. Бельтюков Г. В. К гидрогеохимии седиментационных рассолов соляных месторождений.— «Геохимия», 1970, № 9, с. 1131—1735.
19. Бернал Дж. Наука в истории общества. М., Изд. Иностран. лит., 1956, 735 с.
20. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в изучении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд. АН СССР, 1953, с. 3—26.
21. Блинов Л. К. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды.— «Метеорология и гидрология», 1946, № 4, с. 59—70.
22. Богоров В. Г. Жизнь океана. М., «Знание», 1969, 62 с.
23. Бойченко Е. А. Об эволюции окислительных функций биосферы.— «Геохимия», 1967, № 8, с. 971—977.

24. Бойченко Е. А. Удельнова Т. М., Юферова С. Г. Эволюция восстановительных функций биосферы.— «Геохимия», 1969, № 11, с. 1392—1397.
25. Большая Советская энциклопедия, 2-е изд. 1953, т. 23, 636 с.
26. Бочкарев П. Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутск, Иркутское книжное издательство, 1959, 155 с.
27. Брезгунов В. С., Власова Л. С., Соيفер В. Н. Изотопный состав водорода подземных вод и нефтей в связи с их происхождением. Геохимия, 1968, № 1, с. 86—98.
28. Бруевич С. В. Возраст современного озерного периода Каспия и метаморфизация солей речного стока в море.— «ДАН СССР», 1939, т. 23, № 7, с. 150—153.
29. Бруевич С. В., Гудков М. П. Атмосферная пыль над Каспийским морем.— «Изв. АН СССР, сер. геогр.», 1954, № 4, с. 18—28.
30. Будников П. П. Гипс и его исследование. М., Изд. АН СССР, 1938, 266 с.
31. Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1958, 228 с.
32. Валяшко М. Г. Эволюция химического состава океана.— «Океанология», 1969, № 5, с. 903—904.
33. Валяшко М. Г. Эволюция химического состава воды океана.— В кн.: История Мирового океана. М., «Наука», 1971, с. 97—104.
34. Валяшко М. Г. О содержании термина «галогеenez».— «Геохимия», 1974, № 2, с. 313—315.
35. Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К. Экспериментальное исследование перемещения растворов разного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрохимической зональностью.— «Геохимия», 1963, № 3, с. 312—327.
36. Валяшко М. Г., Богашева Л. Г., Родионова И. П. К вопросу о методике изучения поровых растворов.— В кн.: Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. Киев, «Наукова Думка», 1974, с. 40—44.
37. Вассоевич Н. Б., Зайцев И. К., Карцев А. А. Некоторые замечания о «диффузионной» гипотезе формирования состава подземных вод.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1972, № 2, с. 145—150.
38. Вернадский В. И. История природных вод. ОНТИ, 1933—1936, 562 с.
39. Виноградов А. П. Химическая эволюция земли. М., Изд. АН СССР, 1959, 44 с.
40. Виноградов А. П. Газовый режим земли.— «Химия земной коры», 1964, т. 11. М., Изд. АН СССР, с. 5—22.
41. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 213 с.
42. Виноградов А. П., Граненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— «Геохимия», 1962, № 10, с. 851—873.
43. Виньковецкий Я. А. Геология и общая теория эволюции природы. Л., «Недра», 1971, с. 94.
44. Владимиров Н. М., Федин Н. Ф. Условия формирования минерализации грунтовых вод песчаных массивов Северного Прикаспия.— «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1954, № 3, с. 27—35.
45. Власов Г. М. Геология Камчатки и перспективы ее рудоносности.— «Советская геология», 1958, № 5, с. 3—11.
46. Власов Г. М., Борисов О. Г. Дифференциация магматических эмалей и значение кислотных изменений при поисках руд.— «Зап. Всероссийск. минерал. о-ва», 1969, т. 18, вып. 5, № 4, с. 517—529.
47. Власова Н. К., Валяшко М. Г. Экспериментальное исследование по генезису хлор-кальциевых вод.— Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 121—125.

48. Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М., «Наука», 1973, 168 с.
49. Воронков П. П. Формирование химического состава атмосферных вод и влияние его на почвенные растворы и склоновые воды.— «Труды ГГИ», 1963, вып. 102, с. 21—50.
50. Воронков П. П. Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л., Гидрометеониздат, 1970. 187 с.
51. Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф. Глубинная гидросфера Земли. Киев, «Наука Думка», 1971. 271 с.
52. Галицин М. С. Роль диагенеза и катагенеза в формировании хлоридных кальциево-натриевых подземных вод.— Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 128—135.
53. Гатальский М. А. О погребенных и застойных водах Русской платформы в связи с поисками нефти и газа.— Геологический сборник, ВНИГРИ, 1953, 11(V), с. 30—51.
54. Генезис сверхкрепких хлоридно-кальциевых рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна по данным масс-спектрометрических определений дейтерия и O^{18} .— «Бюлл. Моск. общества испыт. природы, отдел. геол.», 1973, т. 18, 140 с.
Авт: Селецкий Ю. Б., Поляков В. А., Якубовский А. В., Исаев Н. В.
55. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965. с. 159.
Авт.: Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К., Меттих Б. И., Власова Н. К.
56. Гиренко А. Х. Некоторые закономерности в химии вод атмосферы.— «Гидрохимические материалы», 1959, т. 28, с. 101—104.
57. Гиренко А. Х. О природе атмосферных водных растворов.— Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Гидрохимический ин-т, Новочеркасск, 1964. 25 с.
58. Гиттерман К. Э. Термический анализ морской воды.— «Труды Солян. лабор. АН СССР», 1937, вып. 15, ч. 1, с. 5—23.
59. Гордеев П. П. О формировании линз пресных и солоноватых вод на Черных землях.— «Труды Новочеркасск. политехн. ин-та», 1959, т. 75, с. 63—75.
60. Горцевский А. А. К вопросу о происхождении и причинах циркуляции гидротермальных растворов.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1971, вып. 6, ч. 100, с. 760—764.
61. Готт В. С. Удивительный, неисчерпаемый, познаваемый мир. М., «Знание», 1974, 224 с.
62. Грабовский Р. И. Атмосферные ядра конденсации. Л., Гидрометеониздат, 1965, 164 с.
63. Грамберг И. С. Палеогидрохимия терригенных толщ. Л., «Недра», 1973, 171 с.
64. Гроховский Л. М. Озерные месторождения солей, изучение и промышленная оценка. М., «Недра», 1972, 163 с.
65. Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л., «Недра», 1972, 271 с.
66. Гуревич В. И. К дискуссии о происхождении хлоридных кальциевых рассолов (ответ Е. В. Посохову).— «Советская геология», 1963, № 8, с. 210—223.
67. Гуревич М. С. Гидротермальный этап формирования состава подземных вод по данным изучения жидких включений в минералах.— «Труды ВСЕГЕИ», 1961, т. 61, с. 143—192.
68. Давиташвили Л. Ш. Современное состояние эволюционного учения на западе. М., «Наука», 1966, 244 с.
69. Давыдов И. Я. Графоаналитический метод определения выпадения солей из грунтовых вод в процессе роста их общей минерализации.— «Изв. АН ТуркмССР», 1957, № 4, с. 24—30.

70. Давыдов И. Я. О зональности минерализации и химического состава грунтовых вод центрального Копет-Дага и прилегающей к нему равнинной части Туркмении.—Изв. АН ТуркмССР, серия физ.-хим., хим. и геол. наук», 1962, № 5, с. 95—108.
71. Давыдов И. Я. Химический состав атмосферных осадков, выпадающих на территории Туркмении.—«Гидрогеология и инженерная геология аридной зоны СССР», 1969, вып. 9, с. 51—67.
72. Дерпгольц В. Ф. Один из аспектов проблемы генезиса хлоридных кальциевых и магниевых глубинных рассолов.—Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 88—95.
73. Дерпгольц В. Ф. Вода во вселенной. Л., «Недра», 1971, 222 с.
74. Дзоценидзе Г. С. Горячие рассолы Красного моря и вопросы вулканогенно-осадочного рудогенеза.—«Геология рудных месторождений», 1972, № 5, с. 3—21.
75. Дуров С. А., Федорова Н. Е. Источники ионно-солевого состава атмосферных осадков СССР.—«ДАН СССР», 1955, т. 103, № 4, с. 300—304.
76. Егорова В. А. Влияние ветрового режима на солевой состав атмосферных осадков северо-восточного побережья Черного моря.—«Труды ин-та океанологии АН СССР», 1961, т. 53, с. 95—111.
77. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. (Включения минералообразующих сред—источник генетической информации). М., «Недра», 1972, 375 с.
78. Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР.—«Бюллетень ВСЕГЕИ», 1958, № 1, с. 3—18.
79. Зайцев И. К. О формировании природных вод, содержащих хлориды кальция.—«Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод». М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 61—64.
80. Зайцев К. И., Толстихин Н. И. Закономерности распространения и формирования минеральных подземных вод. М., «Недра», 1972, 278 с.
81. Зенин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Л., Гидрометеоздат, 1965. 259 с.
82. Зенкевич Л. А. К вопросу о древности океана и его фауны.—В кн.: История Мирового океана. М., «Наука», 1972, с. 77—82.
83. Иванов А. А. О глубинах солеродных бассейнов геологического прошлого.—«Литология и полезные ископаемые», 1967, № 2, с. 16—29.
84. Иванов А. А., Воронова М. Л. Галогенные формации. М., «Недра», 1972. 328 с.
85. Иванов В. В. О происхождении и классификации современных гидротерм.—«Геохимия», 1961, № 5, с. 443—450.
86. Иванов В. Г. Изотопный состав водорода природных вод некоторых районов Сибири как один из показателей условий их формирования. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. геол.-минер. наук. Томский политех. ин-т, Томск, 1970. 25 с.
87. Изотопный состав кислорода и водорода сульфидных вод Сочи-Адлерского артезианского бассейна.—«Геохимия», 1972, № 9, с. 1102—1105. Авт.: Горбзинина Л. В., Ветштейн В. Е., Малюк Г. А., Иосифова Е. В.
88. Изотопный состав Н, О, С, Аг термальных вод и газов Курило-Камчатской вулканической области как показатель условий их формирования.—«Геохимия», 1973, № 2, с. 180—190. Авт.: Басков Е. А., Ветштейн В. Е., Суриков С. Н., Толстихин И. Н., Малюк Г. А., Мишина Т. А.
89. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом.—«Геохимия», 1966, с. 1087—1094. Авт.: Панкина Р. Г., Мехтиева В. М., Гриненко В. А., Чурмаитеева М. Н.
90. Итоги физико-химического изучения соляных отложений, минерализованных вод и рассолов Канско-Тасеевского района.—В кн.: Перспективы

- калиености соляных отложений Сибири. Новосибирск, «Наука», 1965, с. 23—39.
- Авт.: Васильевская А. Г., Колосов А. С., Никольская Ю. П., Лепешков И. Н., Соловьев В. К.
91. К вопросу происхождения подземных вод осадочной толщи Днепровско-Донецкой нефтегазоносной провинции по данным изотопного состава кислорода и водорода.— «Геохимия», 1973, № 3, с. 327—338.
Авт.: Ветштейн В. Е., Гуцало Л. К., Малюк Г. А., Мирошниченко А. Г.
 92. Кадик А. А., Лебедев Е. В., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1971, 267 с.
 93. Кадик А. А., Луканин О. А. Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью.— «Геохимия», 1973, № 2, с. 163—180.
 94. Калинин М. К. Соленакпление, образование соляных структур и их влияние на нефтегазоносность. М., «Недра», 1973, 130 с.
 95. Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. М., Госгеолтехиздат, 1959, 366 с.
 96. Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод.— «Труды лабор. и гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 7—26.
 97. Капченко Л. Н. О природе хлоридных глубинных рассолов.— «Советская геология», 1962, № 3, с. 96—107.
 98. Капченко Л. Н. Современное состояние проблемы ювенильных глубинных подземных вод.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 4, с. 75—87.
 99. Капченко Л. Н. О формировании минеральных вод типа «Лугела» — «Окуми».— «Геохимия», 1966, № 7, с. 878—882.
 100. Капченко Л. Н. Механизм накопления кальция в рассолах хлоркальциевого типа.— «Труды ВНИИГРИ», 1971, вып. 305, с. 36—43.
 101. Карасева А. П. Вопросы формирования и основные типы мышьяк-содержащих минеральных вод.— «Труды Ин-та курортологии и физиотерапии», 1973, т. 26, с. 62—74.
 102. Карцев А. А. Гидрохимия нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963, 353 с.
 103. Каттерфельд Г. Н., Бенеш К. Планетологическое сравнение Венеры и Земли.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1972, № 12, с. 6—29.
 104. Киссин И. Г., Пахомов С. И. О влиянии повышенных температур на формирование ионного и газового состава глубинных хлоридных натриево-кальциевых вод.— Материалы научного семинара по проблеме хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 115—120.
 105. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. т. 1, М., Изд. АН СССР, 1946, 573 с.
 106. Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизации в зоне аэрации. М., Изд. АН СССР, 1963, 168 с.
 107. Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965, 146 с.
 108. Колелиович А. В. Эпигенезис древних толщ юго-запада Русской платформы.— «Труды Геол. ин-та АН СССР», 1965, вып. 121, с. 1—312.
 109. Коржуев П. А. Эволюция. Гравитация. Невесомость. М., «Наука», 1971, 151 с.
 110. Королев В. Ф. Равновесное состояние в системе $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 0°C .— «Труды Солян. лабор. АН СССР», 1937, вып. 15, ч. 1, с. 25—40.
 111. Корценштейн В. Н., Карасева А. П., Алешина А. К. К вопросу о распределении мышьяка в глубоких подземных водах Среднекаспийского артезианского бассейна.— «Геохимия», 1973, № 4, с. 612—617.

112. Крайнов С. Р., Петрова Н. Г., Батуринская И. В. О геохимических особенностях и условиях формирования углекислых вод Кавказа, обогащенных литием, рубидием, цезием.— «Геохимия», 1973, № 3, с. 315—326.
113. Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. М., «Наука», 1968, 195 с.
114. Крейг Х. Геохимия и происхождение термальных рассолов Красного моря.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение.— М., «Мир», 1974, с. 96—140.
115. Кривенцов М. И. Атмосферные осадки района Пролетарского водохранилища на р. Западный Маныч.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 31, с. 10—16.
116. Кривенцов М. И. Геохимия водохранилищ Западного Маныча. Л., Гидрометеиздат, 1974, 205 с.
117. Кротова В. А. Фактор времени в формировании химического состава подземных вод.— «Труды ВНИГРИ», геохим. сб., 1960, т. 6, вып. 155, с. 299—307.
118. Крылов И. Н. На заре жизни (органический мир докембрия). М., «Наука», 1972, 104 с.
119. Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, «Наука» (сибирское отд.), 1971, 218 с.
120. Кузьмин Е. Е. Эффективность гидрогеохимического метода поисков сульфидных медноникелевых месторождений в условиях многолетней мерзлоты. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. геол.-минер. наук. Новочеркасский политехн. ин-т, Новочеркасск, 1970, 20 с.
121. Кузьмин Е. Е., Посохов Е. В. Геохимия Талнахского сульфидного месторождения.— «Гидрохимические материалы», 1969, т. 1, с. 66—75.
122. Кузнецов С. И. Биогеохимия серы.— «Изв. АН СССР, сер. биол.», 1963, № 5, с. 13—21.
123. Куканов В. М. Процессы формирования сероводородных вод типа Мацесты. М., «Наука», 1968. 165 с.
124. Курнаков Н. С. Собрание избранных работ. Т. II. Редакция химической литературы, 1939. 451 с.
125. Куцева П. П., Коновалов Г. С., Петросян Б. А. Источники поступления хлор-иона в воду некоторых рек Северного Кавказа.— «Гидрохимические материалы», 1968, т. 56, с. 69—72.
126. Лазарев К. Г. Геохимический очерк равнинной части течения реки Аму-Дарья. М., Изд. АН СССР, 1957. 107 с.
127. Лазарев К. Г. О влиянии катионного обмена на химический состав воды при фильтрации ее через грунт.— «Гидрохимические материалы», 1958, т. 28, с. 151—164.
128. Лебедев В. И. К теории минерализации глубинных хлор-кальциевых вод.— Сб.: Химия в естественных науках. Изд. ЛГУ, 1965, с. 207—217.
129. Лебедев В. И. Седиментационно-диагенетическая теория образования хлоридных кальциевых вод.— Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИН-ГЕО, 1968, с. 48—60.
130. Летунов П. А. Почвенно-мелиоративные условия в низовьях Аму-Дарья. М., Изд. АН СССР, 1958. 126 с.
131. Личков Б. Л. К основам современной теории Земли. Изд. ЛГУ, 1965. 118 с.
132. Ломоносов И. С. Формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны.— В кн.: Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1971, с. 76—87.
133. Львович М. И. Много ли пресной воды на Земле.— «Природа», 1973, № 5, с. 7—18.
134. Маврицкий Б. Ф. Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., «Наука», 1971. 241 с.

135. Маврицкий Б. Ф., Антоненко Г. К. Опыт исследования, разведки и использования в практических целях термальных вод в СССР и за рубежом. М., «Недра», 1967. 178 с.
136. Макаренко Ф. А. Вода под Землей.— В кн.: Круговорот воды. М., «Знание», 1966, с. 86—105.
137. Максимов Г. И. Формирование подземных хлор-кальциевых вод.— Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 149—151.
138. Манихин В. И. К вопросу о растворимости сульфата кальция при высоких давлениях.— «Гидрохимические материалы», 1965, т. 41, с. 192—197.
139. Матвеев А. А. Химический состав снега в Антарктиде по наблюдениям на профиле Мирный—Восток.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 34, с. 3—11.
140. Матвеев А. А. Химический состав снега, льда и атмосферных осадков района отделения Эльбруса.— «Гидрохимические материалы», 1964, т. 37, с. 10—22.
141. Матвеев А. А., Башмакова О. И. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов СССР.— «Гидрохимические материалы», 1966, т. 42, с. 3—17.
142. Мацуо С. О происхождении вулканических газов.— В кн.: Геохимия современных вулканических процессов. М., «Мир», 1965, с. 61—78.
143. Монич В. К. Содалито-нефелиновые сенинты Баян-Аульского района.— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1953, № 7, с. 70—75.
144. Морачевский Ю. В. Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений.— «Труды Всесоюз. ин-та галургии», 1939, вып. 17, с. 111—126.
145. Мухамеджанов С. М. Гидрогеология северо-восточной части Казахстана. Алма-Ата, «Наука», КазССР, 1971. 329 с.
146. Мышьяксодержащие углекислые воды Кавказа.— «Геохимия», 1974, № 2, с. 212—227.
Авт.: Крайнов С. Р., Волков Г. А., Петрова Н. О., Батуриная И. В.
147. Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд. АН СССР, 1963. 172 с.
148. Найденова В. И. Гидрохимическая характеристика средних и больших рек Европейской части территории СССР. Л., Гидрометеиздат, 1971, 293 с.
149. Никитин М. Р. Ресурсы подземных вод повышенной минерализации на территории СССР и перспективы их использования для водоснабжения. Автореф. докт. дисс. на соискание ученой степени. М., ВСЕГИНГЕО, 1974. 47 с.
150. Николаев А. В. К вопросу о речном сульфатном накоплении.— В кн.: Караганда — третья угольная база СССР, Изд. АН СССР, 1936, с. 3—15.
151. О возможности химического осаждения доломита из морских вод рифейской эры.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1972, № 4, с. 152—155.
Авт.: Белобородова Г. В., Давыдов Ю. В., Казанский Ю. П., Катаева В. Н., Мандринова Н. Т.
152. Об изотопном составе водорода рассолов юга Сибирской платформы.— ДАН СССР, 1968, т. 179, № 6, с. 1452—1457.
Авт.: Пиннекер Е. В., Сойфер В. Н., Брезунова В. С., Власова Л. С.
153. Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
154. Ониси Х., Санделл Э. Геохимия мышьяка.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд. иностр. лит., 1959, с. 33—38.
155. Опарин А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. М., «Наука», 1968. 172 с.
156. Орфаниди К. Ф. Гидрохимическая зональность артезианских вод и ее связь с палеоклиматическими условиями.— «ДАН СССР», 1962, т. 144, № 5, с. 1140—1144.

157. Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов.— «Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР», 1948, т. 3, с. 48—49.
158. Панченко А. С. Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени.— «Изв. высших учебных заведений, геология и разведка», 1966, № 2, с. 103—105.
159. Пастушенко Ю. Н. О происхождении хлор-кальциевых рассолов в вулканогенных отложениях средней юры южного склона Западного Кавказа.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1966, 10, с. 99—106.
160. Пельш А. Д. Динамика десульфатизационного процесса.— «Труды Соляной лаборатории ВНИИ галургии», 1937, вып. 14, с. 27—42.
161. Перельман А. И. Очерки философии наук о Земле. М., «Знание», 1972. 47 с.
162. Перельман А. И. Геохимия биосферы. М., «Наука», 1973, 166 с. (научно-популярная серия).
163. Петрулис Л. Зональные и интерзональные подземные воды Литвы.— Сборник статей для XXI сессии Международного геол. конгресса. Изд. АН ЛитССР, 1960, с. 410—444.
164. Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна М., «Наука», 1966, 332 с.
165. Писарчик Я. К. Литология и фации кембрийских отложений Иркутского амфитеатра в связи с нефтегазосностью и соленосностью.— «Труды ВСЕГЕИ». н. с., 1963, т. 89, с. 1—346 (монография).
166. Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. Изд. Московского университета, 1969. 213 с.
167. Питьева К. Е. Подземные воды палеозоя Северного Прикаспия. М., Изд. Московского университета, 1971. 354 с.
168. Питьева К. Е., Чеховских М. М. О формировании солевых и рассольных хлоридных кальциевых подземных вод.— «Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод», М., ВСЕГИНГЕО, 1968, с. 157—158.
169. Питьева К. Е., Ковалевская С. А., Чеховских М. М. О формировании химического состава подземных вод Предкавказского и Предкарпатского прогибов. «Советская геология», 1971, № 6, с. 74—88.
170. Пономарев В. М., Толстихин Н. И. Подземные воды территории с многолетне-мерзлотными горными породами.— В кн.: «Основы геокриологии». М., Изд. АН СССР, 1959, т. 1, с. 3—19.
171. Поровые растворы и их роль в геологических процессах (на примере Припятской впадины).— «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 5, с. 46—57.
Авт.: Боголюбов Г. В., Кудельский А. В., Козлов М. Ф., Матвеева Л. И.
172. Посохов Е. В. Лечебные грязи Казахстана. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1948. 31 с.
173. Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1947. 142 с.
174. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. М., Изд. АН СССР, 1955. 187 с.
175. Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. М., Изд. АН СССР, 1960. 159 с.
176. Посохов Е. В. Гидрохимия низовьев р. Чу.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 32, с. 131—147.
177. Посохов Е. В. Гидрохимия вод современной коры выветривания изверженных пород.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 33, с. 95—109.
178. Посохов Е. В. О гипотезе подземного испарения.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 33, с. 88—94.
179. Посохов Е. В. Теория метаморфизации природных вод и генезис глубинных рассолов хлор-кальциевого типа.— «Труды Новочеркасского политехн. ин-та», 1962, т. 128, с. 43—81.
180. Посохов Е. В., Гордеев П. В. Гидрохимия грунтовых вод Черных земель.— «Труды Новочеркасск. политехн. ин-та», 1962, т. 128, с. 85—95.

181. Посохов Е. В. По поводу статьи Л. Н. Капченко. О природе хлоридных глубинных рассолов.—«Советская геология», 1963, № 7, с. 165—167.
182. Посохов Е. В. О причине образования некоторых вертикальных гидрохимических зон.—«Гидрохимические материалы», 1964, т. 31, с. 134—147.
183. Посохов Е. В. Гидрохимия. Новочеркасский политехнический институт. Изд. Ростовск. ун-та, 1965. 136 с.
184. Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеоздат, 1966. 258 с.
185. Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. 2-е изд. Л., Гидрометеоздат, 1969. 332 с.
186. Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе. Л., Гидрометеоздат, 1969. 153 с.
187. Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л., «Недра», 1975, 207 с.
188. Посохов Е. В. Сульфатные воды в природе. Л., Гидрометеоздат, 1972. 166 с.
189. Проблема глубинного происхождения термальных подземных вод в свете современной информации о глубинной гидросфере.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 8, с. 113—123.
Авт.: Германов А. И., Маврицкий Б. Ф., Питьева К. Е., Поляков В. А., Селецкий Ю. Б., Швец В. М.
190. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940. 420 с.
191. Путкарадзе А. Л. Краткий геологический очерк. Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага.—«Труды Геол. ин-та АН СССР», 1965, вып. 115, с. 9—28.
192. Пушкина З. В. Поровые воды глинистых пород и их изменения по разрезу.—«Труды Геол. ин-та АН СССР», 1965, вып. 5, с. 160—203.
193. Решение научного семинара по проблеме формирования подземных хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО, 1969, 5 с.
194. Розен Б. Я. Геохимия брома и йода. М., «Недра», 1970, 142 с.
195. Розин А. А. Роль вертикальной миграции глубинных флюидов в формировании солевого состава подземных вод Западно-Сибирского бассейна.—«Советская геология», 1974, № 2, с. 95—104.
196. Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы.—«Геохимия», 1964, № 8, с. 715—744.
197. Ронов А. Б. Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли.—«Геохимия», 1972, № 2, с. 137—148.
198. Руби В. В. Эволюция гидросферы и атмосферы в связи со специальным рассмотрением вероятного состава древней атмосферы.—В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957, с. 650—671.
199. Рыковсков А. Е. Проблема бессульфатности Соликамского калийного месторождения.—«Труды Главного геолого-разведочного управления», 1932, вып. 43 с. 70—75.
200. Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Изд. Ленинградского государственного университета, 1963, 156 с.
201. Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.—«Изв. АН СССР, отд. хим. наук», 1957, № 3, с. 257—262.
202. Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворах.—«Изв. АН СССР, сер. геол.», 1957, № 9, с. 72—80.
203. Селиванов Л. С. Хлор и бром в массивных кристаллических породах.—«ДАН СССР», 1940, т. 28, № 9, с. 200—202.
204. Сидоров С. С. Термальные воды Курильских островов.—В кн.: Современный вулканизм, М., «Наука», 1966, т. 1, с. 211—218.

205. Силин-Бекчурин А. И. Гидродинамические и гидрохимические закономерности на территории Прибалтики.— «Труды Лаборатории гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 20, с. 3—28.
206. Силин-Бекчурин А. И. Условия формирования соленых вод в аридных зонах земли.— Сб.: Проблема засоления почв и водных источников. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 24—34.
207. Синицын В. М. Эволюция геологических процессов.— «Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр.», 1965, вып. 3, № 18, с. 5—14.
208. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в водах морей.— «Труды Морского гидрофиз. ин-та» (АН СССР). 1960, т. 19, с. 3—20.
209. Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Наука», 1971. 216 с.
210. Соколов В. Введение в минералогию силикатов. Львов, изд. Львовск. ун-та, 1949. 210 с.
211. Созанский В. И. Геология и генезис соленосных образований. Киев, «Наукова Думка», 1973. 199 с.
212. Сорокин Ю. И. Роль бактерий в жизни водоемов. М., «Знание», 1974. 64 с.
213. Спиро Н. С. Связь состава поглощенного комплекса со средой осадкообразования. Автореф. докт. дис. Л., Всесоюз. нефтяной НИИ, 1965. 36 с.
214. Спиро Н. С. Поглощенный комплекс морских отложений.— «Труды НИИГ», 1969, т. 161, вып. 4, с. 21—67.
215. Страхов Н. М. Климат и фосфатонакопление.— «Геология рудных месторождений», 1960, № 1, с. 3—15.
216. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 3. М., Изд. АН СССР, 1962. 550 с.
217. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории земли. М., Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
218. Страхов Н. М. Развитие литогенетических идей в России и СССР. М., «Наука», 1971. 523 с.
219. Стурца И. Н. К вопросу формирования хлоридных кальциевых вод.— «ДАН СССР», 1974, т. 215, № 3, с. 701—703.
220. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. М.—Л., Главная редакция горно-топливной литературы, 1935. 367 с.
221. Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Изд. АН СССР, 1948. 106 с.
222. Султанходжаев А. Н. Ферганский артезианский бассейн. Ташкент, «Фан» Узб. ССР, 1972. 245 с.
223. Сыдыков Ж. С. Глубинные воды — первоисточник гидросферы.— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1973, № 1, с. 1—13.
224. Тагеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов.— В кн.: Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов. Изд. АН СССР, 1955, с. 99—121.
225. Тагеева Н. В. Формирование и история хлоридно-кальциевых рассолов стратисферы.— Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных натриево-кальциевых подземных вод. М., ВСЕГИН-ГЕО, 1968, с. 102—114.
226. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд. АН СССР, 1962. 245 с.
227. Тейяр де Шарден, Пьер. Феномен человека. М., «Прогресс», 1965. 295 с.
228. Тугаринов А. И., Войткевич Г. В. Докембрийская геохронология материков. М., «Недра», 1966. 387 с.
229. Тушинский Г. К. «Вечные снега» и ледники.— В кн.: Круговорот воды. М., «Знание», 1966, с. 67—85.
230. Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения.— Сб. «Геохимия современных поствулканических процессов». М., «Мир», 1965, с. 78—101.

231. Уклонский А. С. Предварительные исследования изотопного состава поверхностных и подземных вод Узбекистана.—*Зап. Узб. отд. Всесоюз. минер. о-ва*, 1953, вып. 4, с. 77—104.
232. Урсул А. Д. Симметрия и информация. М., «Высшая школа», 1966, 120 с.
233. Фейгельсон И. Б. Воды нефтяных месторождений Нижнего Поволжья. М., ГОСИНТИ, 1960. 116 с.
234. Фивег М. П. Геологическая обстановка седиментации соленосных серий и их калийных горизонтов. Автореф. дисс. на соискание ученой степени д-ра наук. Л., ВНИИГалургии, 1961, 36 с.
235. Фивег М. П. Методика поисков калийных солей. Новосибирск, «Наука», 1967. 38 с.
236. Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. М., Изд. АН СССР, 1956. 208 с.
237. Филатов К. В. Вертикальная гидрохимическая зональность подземных вод и происхождение хлор-кальциевых рассолов.—*Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М., ВСЕГИНГЕО*, 1968, с. 96—101.
238. Фишер А. Д. Опреснение океанов как причина вымирания морской фауны на рубеже триаса.—*Сб.: Проблемы палеоклиматологии. М., «Мир»*, 1968, с. 121—128.
239. Фотиев С. М. Химический состав атмосферных осадков в районе поселка Чульман Якутской АССР.—*«Гидрохимические материалы»*, 1964, т. 36, с. 3—15.
240. Фотиев С. М. Подземные воды и мерзлотные породы Южно-Якутского угленосного бассейна. М., «Наука», 1965. 230 с.
241. Фролов Н. М. Гидрогеотермия. М., «Недра», 1968, 314 с.
242. Хаин В. Е. Происхождение материков и океанов. М., «Знание», 1961. 52 с.
243. Хаин В. Е. Геология на новых рубежах.—*«Природа»*, 1974, № 4, с. 68—75.
244. Хасанов А. С. Условия формирования химического состава подземных вод Голодной степи. Ташкент, ФАН УзбССР, 1968. 93 с.
245. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л., Гидрометеоздат, 1964. 209 с.
Авт.: Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнева Е. С., Свистов П. Ф.
246. Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Изд. ЛГУ, 1968. 216 с.
247. Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972. 398 с.
248. Хргиан А. Х. Физика атмосферы. М., Физматгиз, 1958. 476 с.
249. Хухия В. А. К вопросу формирования хлор-кальциевых вод Грузии.—*В кн.: Изучение и эксплуатация минеральных вод и лечебных грязей на курортах Грузинской ССР (тезисы докладов)*. Тбилиси, 1953, с. 71—75.
250. Чирков А. М. О содержании Rn^{222} в гидротермах Камчатки.—*«ДАН СССР»*, 1971, т. 199, № 1, с. 202—203.
251. Шварцев С. Л. Химический состав грунтовых вод тропических стран (на примере Гвинеи).—*«Геохимия»*, 1972, № 1, с. 100—109.
252. Шварцев С. Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа.—*«Геология и геофизика»*, 1973, № 6, с. 23—30.
253. Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973, 189 с.
254. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972. 228 с.
255. Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. М., «Наука», 1969. 120 с.
256. Шкловский И. С. Вселенная. Жизнь. Разум. 2-е изд. «Наука», 1965.

257. Экспериментальные и теоретические исследования процессов минералообразования.— В кн.: Геология и геофизика Восточной Сибири. Иркутск, Изд. АН СССР, 1971, с. 104—117.
Авт.: Летников Ф. А., Кашеева Т. В., Карпов И. К., Киселев А. И. и др.
258. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965, 423 с.
259. Янак. Изучение глубоких вод. Реф. журнал «Геология», 1957, № 2, 177 с.
260. Benter I. K. Some geochemical aspects of the Dead Sea and the question of its age.— "Geoch. et Cosmochem. Acta", v. 25, N 4, 1961, p. 239—261.
261. Brewer P. G., Riley J. P., Gulkin F. The chemical composition of the hot salty water from bottom of the Red Sea.— "Deep-Sea Research", v. 12, N 4, 1965, p. 301—314.
262. Chebotarev I. I. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", v. 8, N 1—4, 1955, N 1—2, p. 22—49, N 3, p. 137—171, N 4, p. 198—213.
263. Damon P. E., Kulp I. L. Inert gases and evolution of the atmosphere.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1958, v. 13, N 4, p. 280—293.
264. Ellis A. I. Chemical equilibrium in magmatic gases.— "Amer. J. Sci.", 256, N 6, 1957, p. 24—30.
265. Jacobs I. A. Some aspects of the thermal history of the earth.— "Geophys. J.", 1961, v. 4.
266. Lane A. C. The evolution of the hydrosphere.— "Amer. J. Sci.", v. 243, 1945.
267. Legrand H. E. Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Carolina.— "Economic Geology", 1958, v. 53, p. 178—189.
268. Matsuo S. On the origin of volcanic gases.— "J. Earth Sci. Nagoya Univ.", v. 8, N 2, 1960, p. 17—31.
269. Miller A. K. et al. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", v. 30, 1966.
270. Poldervaart A. Chemistry of the earth's crust.— "Geol. Soc. America Spec. Paper", 1955, v. 62, p. 119—144.
271. Kalervo Rancama and T. G. Sahama. Geochemistry. The University of Chicago Press. Chicago, Illinois, USA, 1950, 531 p.
272. Ringer K. Rapports et proces-verbaux des reunions XLVII, 226, 1928. Verhandelingen Rijks Instituut voor het Onderzoek der Zee, 1, 1906, S. 3—55.
273. Rubey W. W. Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere.— "Geol. Soc. America Spec. Paper", 1955, v. 62.
274. Rubey W. W. Geologic history of sea water.— "Bull. Geol. Soc. America", 1951, v. 62, p. 1111—1147.
275. Smith F. C. Physical geochemistry, 1964.
276. Urey H. C. On the early chemical history of the earth and the origin of life.— "Nat. Acad. Sci. Proc.", 38, 1952, p. 351—363.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| <i>Глава 1.</i> Некоторые химические свойства хлоридов, их миграционная способность и источники накопления в природных водах | 8 |
| <i>Глава 2.</i> Хлориды в атмосферных осадках | 19 |
| <i>Глава 3.</i> Хлориды в речных водах | 37 |
| <i>Глава 4.</i> Хлориды в пресных и соляных озерах | 52 |
| <i>Глава 5.</i> Хлориды в океанских и морских водах | 65 |
| <i>Глава 6.</i> Хлориды в иловых водах | 81 |
| <i>Глава 7.</i> Хлориды в грунтовом и других водоносных горизонтах зоны свободного водообмена | 92 |
| <i>Глава 8.</i> Хлориды в поровых (горных) и межселевых растворах | 108 |
| <i>Глава 9.</i> Критический обзор новых представлений о генезисе подземных рассолов | 124 |
| <i>Глава 10.</i> О химической эволюции гидросферы и происхождении подземных рассолов | 161 |
| <i>Глава 11.</i> Хлориды в термальных водах (гидротермах) | 200 |
| <i>Глава 12.</i> Хлоридная гидрохимическая зона | 217 |
| Заключение | 230 |
| Список литературы | 235 |

Ефим Васильевич Посохов

**Формирование
хлоридных вод гидросферы**

Редактор *Л. А. Челелкина*

Художник *В. А. Каралкин*

Худож. редактор *В. А. Баканов*

Техн. редактор *Н. Ф. Грачева*

Корректор *Е. И. Бородина*

ИБ № 373

Сдано в набор 1/XII 1976 г. Подписано к печати 4/III 1977 г. М-20055. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 1. Печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 16,71. Тираж 1000 экз. Индекс ГЛ-14. Заказ
№ 2618. Цена 2 р. 20 к.

Гидрометеоздат. 199053. Ленинград, 2-я линия, д. 23.
Ленинградская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Со-
вета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 196126,
Ленинград, Ф-126, Социалистическая ул., 14.

2150

Хлоридный тип вод — самый распространенный на нашей планете. Меньше всего содержится хлоридов в атмосферных осадках. По мере углубления в недра Земли содержание хлоридов увеличивается абсолютно и относительно. Солевой состав нижней зоны гидросферы почти целиком представлен хлоридами.

Хлоридный тип вод — наиболее древний на Земле. Он является «прародителем» всех последующих химических типов вод, возникших как продукт долговременной дифференциации первичных вод. Современная эпоха характеризуется наибольшим разнообразием химического состава природных вод.

Воды первобытного океана были кислыми хлоридными кальциево-магниевыми или магниево-кальциевыми. Современный состав океанических вод сформировался в результате длительной эволюции в ходе геологической истории Земли. Темпы эволюции все время возрастали. В начале фанерозоя образовалась речная сеть. Материковый сток стал мощным фактором химической эволюции океанических вод. Определенную информацию о составе древних гидросфер дают нам подземные рассолы закрытых структур. Химический тип (хлор-кальциевый) этих рассолов унаследован от древних морей.

