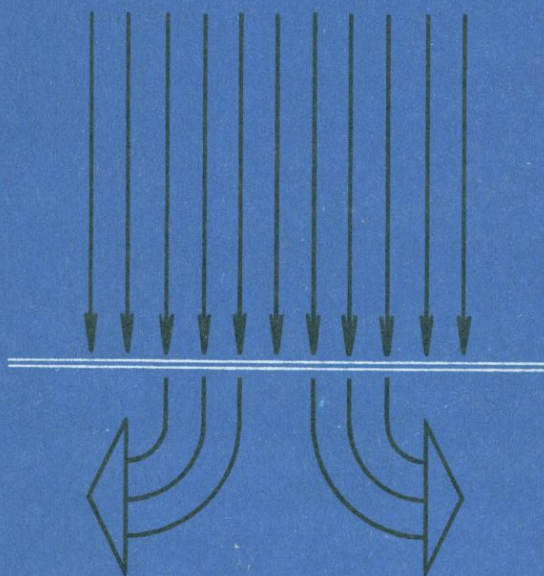


В.П.ЗВЕРЕВ

РОЛЬ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД
В МИГРАЦИИ
ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ



Догод.

В.П.ЗВЕРЕВ

**РОЛЬ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД
В МИГРАЦИИ
ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

18853



**МОСКВА
"НЕДРА"
1982**



Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. — М.: Недра, 1982. 186 с.

Рассмотрены результаты изучения подземного химического стока в горноскладчатом и платформенном регионах. Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия между подземными водами и минеральным веществом горных пород, приводящих к переходу химических элементов из твердой в жидкую фазу. Рассмотрена подземная химическая денудация и ее роль как важнейшего энергетического фактора седименто-литогенеза. Показана возможность решения ряда практических вопросов: оценки скорости развития современного карстового процесса, определения естественных ресурсов термоминеральных вод, охраны окружающей среды.

Для широкого круга геологов — специалистов в областях геохимии, литологии, гидрогеологии и инженерной геологии.

Табл. 55, ил. 32, список лит. — 50 назв.

Рецензент — д-р геол.-минер. наук *К.Е. Питьева* (МГУ)

Валентин Петрович Зверев

РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редактор издательства Л.И. Березовская
Обложка художника К.В. Голикова
Художественный редактор Е.Л. Юрковская
Технический редактор О.А. Колотвина
Корректор Э.Г. Агеева
Оператор Г.Г. Алексеева

ИБ №4164

Подписано в печать 27.04.82 Т—09717 Формат 60x90 1/16 Бумага офсетная №1
Набор выполнен на наборно-пишущей машине типа ИБМ "Композер" Печать
офсетная Усл.печ.л. 11,5 Усл.кр.-отт. 11,75 Уч.-изд.л. 13,30 Тираж 2700 экз.
Заказ **2080** /8241—2 Цена 2 руб.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", 103633, Москва, К—12,
Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Володавская, 40.

3 — 1904060000 — 226 — 55—82
043 (01) — 82

© Издательство "Недра", 1982

Миграция химических элементов, по мнению А.Е. Ферсмана, представляется самым основным и важным предметом геохимических исследований, поскольку она определяет всю совокупность явлений природы, их многообразие и специфические особенности. Под миграцией он подразумевал комплекс процессов, ведущих к пространственному перемещению химических элементов с изменением их концентрации в данном участке, накоплением или рассеянием в других. Существенную часть общего круговорота вещества в земной коре составляет миграция химических элементов в водной среде.

На большую роль природных вод в перераспределении химических элементов в земной коре обращали внимание В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, Ф.В. Кларк, В.М. Гольдшмит, А.П. Виноградов, Н.С. Страхов, О.А. Алекин, В.Л. Барсуков, М.Г. Валяшко, Р.М. Гаррелс, А.И. Перельман, А.Б. Ронов, П.П. Тимофеев, Н.И. Хитаров, А.В. Сидоренко, А.В. Шербаков, Д.Е. Уайт и многие другие исследователи.

Природные воды находятся в сложных динамических взаимоотношениях с горными породами, атмосферой и организмами. В течение всего процесса литогенеза, начиная от разрушения консолидированных изверженных, метаморфических и осадочных горных пород до образования новых осадочных пород, природные воды постоянно находятся в тесном взаимодействии с минеральным веществом, в результате чего происходит изменение как природных вод, так и минерального вещества.

Большое значение в миграции химических элементов имеют подземные воды верхних гидродинамических зон земной коры, изучение роли которых в перераспределении минерального вещества дает возможность подойти к количественной оценке некоторых современных геологических процессов: мобилизации вещества, химического выветривания и денудации, карста, а также формирования химического состава подземных вод.

В верхних частях земной коры постоянно осуществляется передвижение гравитационных подземных вод от областей питания к местам дренирования. Одновременно с массой воды мигрируют находящиеся в растворенном состоянии разнообразные химические элементы, поступающие в подземные воды в результате целого ряда физико-химических и биохимических процессов, происходящих в системе подземные воды — горные породы — живое вещество. Этот процесс совместной миграции подземных вод и растворенного вещества представляет собой подземный химический сток: на большую роль его в развитии денудации земной коры и ряда других экзогенных процессов впервые обратили внимание Ф.П. Саваренский [31] и Ф.А. Макаренко [21].

Вносимые подземным химическим стоком растворенные вещества поступают непосредственно или через речную сеть в моря и океаны, являясь исходным материалом для нового цикла седиментогенеза, т. е. подзем-

ный химический сток служит важнейшим механизмом химической мобилизации вещества. Подземный химический сток также перераспределяет химические элементы в толще земной коры, с чем связано как изменение минерального вещества горных пород на разных стадиях литогенеза, так и формирование и разрушение ряда месторождений полезных ископаемых.

Изучение подземного химического стока позволяет подойти к количественной оценке интенсивности современных геохимических процессов, связанных с деятельностью подземных вод, так как оно является существенным дополнением к традиционным гидрогеологическим и геохимическим методам исследований.

В связи с этим основная задача книги заключается в том, чтобы показать значение подземного химического стока как самостоятельного экзогенного геологического процесса, осуществляющего перераспределение химических элементов в верхних частях земной коры, и изменение слагающего ее минерального вещества.

Количественное изучение миграции химических элементов в природных водах началось около 50 лет назад. Прежде были рассмотрены особенности миграции химических элементов в поверхностных водотоках и дана количественная ее оценка. Первым фундаментальным исследованием является классическая работа Ф. Кларка, который на основе имевшегося в то время фактического материала по химическому составу речных вод оценил величину химического стока и провел подсчет химической денудации для отдельных континентов и земного шара в целом.

Дальнейшее развитие и детализацию подобные исследования получили в работах Д.А. Ливингстона [46], Р.М. Гаррелса и Ф.Т. Маккензи [5] и М. Мейбека [47]. Для территории СССР наиболее полная и подробная оценка стока растворенных веществ дана О.А. Алекиным и Л.В. Бражниковой [1], которые установили, что общая величина ионного стока с территории СССР составляет 384,1 млн. т, а среднее значение показателя ионного стока равно 18,7 т/км² год.

Данные о речном химическом стоке использованы Н.М. Страховым [34] для решения вопроса о соотношении между химической и механической эрозией. Им показано, что в горноскладчатых областях химическая эрозия происходит интенсивнее, чем в платформенных, хотя в последних она может превышать механическую. Этот вывод Н.М. Страхова имеет большое значение для правильного понимания процессов мобилизации вещества и выветривания.

Сравнительно хорошо изучена миграция химических элементов в атмосферных осадках. Наибольший вклад в эту проблему внесли Е.С. Бурксер и Н.Е. Федорова, которые впервые определили количество солей, поступающее с атмосферными осадками на территорию СССР.

Оценка роли атмосферных осадков в перераспределении вещества между гидросферой, литосферой и атмосферой дана в работах В.П. Зверева и В.З. Рубейкина. Ими же уточнено количество растворенных веществ, поступающих с атмосферными осадками на территорию СССР.

Изучение перераспределения вещества подземными водами началось несколько позднее. Ф.П. Саваренский [31] выдвинул проблему изучения подземного химического стока и химической денудации как одну из важнейших в комплексе гидрогеологических исследований земной коры. Он также вычислил химический модуль стока для бассейна верхней Волги и дал оценку химической денудации этого района.

Большой вклад в постановку исследований подземного химического стока внес Ф. А. Макаренко, который дал количественную оценку его интенсивности для районов Сочи — Мацеста и бассейна Дона. В последней работе впервые сделана попытка картирования подземного химического стока.

Роль разгрузки артезианских вод в ионном и меженном стоках рассмотрена в работах А.И. Короткова. Большое значение изучения подземного химического стока отметил также Б.И. Куделин [28].

Детальное изучение подземного химического стока на территории СССР было начато в 1966 г. в Геологическом институте АН СССР. В результате этих исследований впервые дана количественная оценка подземного химического стока на территории СССР и проведено его картирование [24], позволившее показать пространственные закономерности изменения его модуля и связь величины подземного химического стока с геолого-структурными и другими природными факторами. Картирование подземного химического стока дало также возможность оценить интенсивность подземной химической денудации на территории СССР [23]. Начато изучение роли подземного химического стока в развитии процессов литогенеза [8].

Исследование подземного химического стока для ряда районов, находящихся в различных физико-географических, геологоструктурных и гидрогеологических условиях (бассейны рек Чусовой, Тобола и Алдано-Тимптонского междуречья) проводились М.А. Всеволожской [3], которая также рашила ряд методических вопросов оценки подземного химического стока и его картирования.

Эти исследования способствовали выходу в последние годы большого числа работ, посвященных изучению подземного химического стока в различных регионах. Подземный химический сток Прибалтийского артезианского бассейна изучался И.С. Зекцером [10], Закавказья — В.П. Зверевым и Ф.Д. Ханларовым [26], северо-западной части Сибирской платформы — Г.Д. Гинсбургом и Г.А. Ивановой [26], Каракумов — А.В. Ивановым [26], в карстовых районах — В.П. Зверевым и В.А. Зверевой [26], Украины — В.И. Пелешенко, юга Восточной Сибири — А.А. Дзюбой и Ю.И. Кустовым, Исландии — В.И. Кононовым [16]. Приближенная оценка подземного химического стока с континентов выполнена С.Л. Шварцевым [38].

Исследования подземного химического стока непосредственно в крупные акватории были начаты С.А. Брусиловским, который оценил вынос с подземным стоком железа в Каспийское море, а в дальнейшем изучил ионный подземный сток из среднемиоценовых отложений в Южном Дагестане. Общий подземный химический сток в Каспийское море опреде-

лен И.С. Зекцером, А.В. Месхетели и Н.Ф. Глазовским. Они показали, что водный подземный сток в это море составляет менее 1 %, а химический — около 20 %. Подземный химический сток в Балтийское море с территории СССР оценен И.С. Зекцером и И.Л. Дзилной [26], в Черное море с территории Адлерской низменности — А.Н. Павловым [26]. Итоги изучения подземного химического стока в моря и океаны подведены в 1977 г. Р.Г. Джамаловым, И.С. Зекцером и А.В. Месхетели.

Приведенный перечень показывает, что в последние годы резко возросло число работ, посвященных изучению подземного химического стока.

Необходимо отметить приоритет советских ученых в изучении подземного химического стока. Даже в широко известной монографии Р.М. Гаррелса и Ф.Д. Маккензи [5] при рассмотрении процессов химического выветривания и мобилизации вещества внимание авторов уделено лишь суммарному химическому речному стоку.

Книга представляет собой обобщение многолетних исследований автора в области подземного химического стока.

В работе автор пользовался советами чл.-корр. АН СССР П.П. Тимофеева и профессоров А.В. Щербакова и Ф.А. Макаренко. Ценные замечания в процессе работы были получены от В.А. Грабовникова, В.И. Кононова и Б.Г. Поляка. Постоянную помощь в работе по подготовке рукописи к печати оказывала В.А. Зверева. Всем этим лицам автор выражает искреннюю благодарность.

Глава I

МИГРАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ВЕРХНИХ ЧАСТЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ КРУГОВОРОТ

Круговорот природных вод

Происхождение гидросферы Земли тесно связано с возникновением самой планеты и особенностями ее внутреннего строения. В результате эволюции планеты к настоящему времени сформировалась гидросфера с объемом свободных вод примерно $1,75 \cdot 10^{24}$ см³. Основные ее составляющие приведены в табл. 1.

Природные воды, как известно, несмотря на их многообразие, представляют единое целое. Они участвуют в процессе постоянно протекающего круговорота воды, движущими силами которого являются внешнее тепловое воздействие Солнца и гравитационное поле Земли.

Самыми активными в круговороте являются атмосферные воды, которые в среднем обновляются в течение 10 дней. Общее их количество в обороте в атмосфере за год составляет около $5 \cdot 10^{20}$ г. Наименьшим объемом (1,2 тыс. км³) обладают поверхностные воды, находящиеся одновременно в руслах рек. По очень большой динамичности они приближаются к атмосферной влаге. Основная масса воды сосредоточена в Мировом океане, который аккумулирует около 80 % вод гидросферы. Полное возобновление (условно) запасов воды в Мировом океане в геологическом масштабе времени происходит очень быстро — примерно в 2600 лет. Значительно меньшую динамичность имеет твердая фаза гидросферы (ледники), в которой содержится 24 млн. км³ воды, причем подавляющая масса приходится на полярные области (Антарктида и Гренландия). Их возобновление происходит за $10^4 - 10^5$ лет.

Особое место в этой системе занимают подземные воды, которые, в отличие от вод других оболочек гидросферы, находятся в порах и пустотах ниже поверхности земли. Общее количество воды, содержащейся в Земле в целом, составляет $(2 - 3) \cdot 10^{25}$ г и превышает ее количество, накопившееся к настоящему времени в собственно гидросфере. Однако в данном разделе мы будем рассматривать лишь воды земной коры, в результате перемещения которых в пространстве осуществляется перераспределение содержащихся в них химических элементов.

Всего, по данным В.А. Ильина, В.И. Кононова и Б.Г. Поляка [26], объем свободных и физически связанных вод в земной коре сос-

Таблица 1

Объем отдельных оболочек гидросферы и время их возобновления

Отдельные водные оболочки гидросферы	Объем воды, см ³	Полное возобновление, лет	Автор
Атмосферные воды	$1,4 \cdot 10^{19}$	0,028	М.И. Львович
Речные воды	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,033	"
Озера	$7,5 \cdot 10^{20}$	0,1–10	"
Ледники	$2,4 \cdot 10^{22}$	10^4 – 10^5	По данным МГГ
Почвенная влага	$7,5 \cdot 10^{19}$	0,9	М.И. Львович
Подземные воды	$3,5 \cdot 10^{23}$	10 – 10^7	Ф.А. Макаренко
Мировой океан	$1,37 \cdot 10^{24}$	2600	А.П. Виноградов
Вся гидросфера	$1,745 \cdot 10^{24}$	—	—

тавляет $0,479 \cdot 10^{24}$ г. Кроме того, примерно такое же количество воды ($0,38 \cdot 10^{24}$ г) находится в химически связанном состоянии, входя в кристаллическую решетку минералов или образуя цеолитную оболочку.

Происхождение подземных вод верхних частей земной коры

Эволюция Земли, ее геологическая история и особенности развития гидросферы дают основание выделить среди современных подземных вод земной коры воды глубинного — мантийного, метаморфического и поверхностного происхождения.

Эти источники возникновения подземных вод хорошо известны, но необходимо подчеркнуть генетическую сторону этого вопроса и дать приблизительную оценку доли каждого из них в общем круговороте подземных вод.

Глубинные, так называемые ювенильные, воды образуются в результате дегазации мантийного вещества. Обычно эти воды рассматривают как результат синтеза молекул воды из кислорода и водорода или ионов гидроксила, а также различных физико-химических реакций.

На современном этапе развития Земли поступление глубинных вод на поверхность Земли ограничивается районами современного вулканизма и оценивается в 10^{14} г/год. По-видимому, количество воды глубинного происхождения, поступающее непосредственно в подземную гидросферу, имеет тот же порядок.

Воды метаморфического происхождения образуются в результате многочисленных метаморфических реакций, подавляющее большинство которых заключается в выделении воды, находящейся в химически связанном состоянии и входящей в кристаллическую решетку многих минералов.

Горные породы, по данным У.С. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена, в среднем содержат примерно 2–3 % химически связанной воды. Ее количество в земной коре, как отмечено выше, оценивается примерно в $0,38 \cdot 10^{24}$ г. Если принять продолжительность метаморфического цикла горных пород в пределах 100–200 млн. лет, то объем выделяющихся подземных вод должен составить примерно 10^{15} г/год.

Подземные воды поверхностного происхождения образуются в результате инфильтрации атмосферных осадков и захвата природных вод в процессе седиментации. Воды подобного генезиса находятся в толще земной коры в свободном состоянии, заполняя поры и пустоты в горных породах, а также в связанном. Всего объем свободной и связанной воды в земной коре составляет $0,48 \cdot 10^{24}$ г.

Общее количество подземных вод инфильтрационного и седиментационного происхождения, поступающих в толщу земной коры, составляет примерно 10^{20} г/год, т. е. имеет тот же порядок, что и величина подземного стока.

В целом масса подземных вод, находящихся в пределах земной коры, составляет $0,86 \cdot 10^{24}$ г. Все они находятся в постоянном круговороте, причем время, необходимое на осуществление полного цикла круговорота отдельных оболочек гидросферы, не одинаково.

В зависимости от механизма можно выделить два основных типа миграции подземных вод: 1) миграция вместе с содержащими их горными породами, связанная с процессами эволюции земной коры и верхней мантии (литогенический круговорот, по А.Н. Павлову), и 2) миграция собственно жидкой фазы, возникающая под влиянием разности механических потенциалов (цикл подземного стока климатического круговорота).

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

К первому циклу геологического круговорота относится процесс выделения физически связанной воды при погружении осадочных горных пород (элизионный цикл, по А.А. Карцеву, С.П. Вагину и Е.А. Баскову). Время осуществления этого процесса составляет от нескольких миллионов до 20—30 млн. лет.

Второй цикл геологического круговорота — процесс выделения связанной воды в ходе метаморфических реакций — осуществляется за время от нескольких десятков до сотен миллионов лет.

К третьему циклу геологического круговорота подземных вод мы относим перемещение воды вместе с горными породами в течение всего времени нахождения последних ниже зоны коры выветривания, вплоть до нового появления ее в этой зоне в ходе геологической истории.

И, наконец, учитывая последние достижения геологических наук, нельзя не отметить круговорот вещества земной коры в результате опускания блоков пород в верхнюю мантию, которое по современным представлениям происходит в зоне сочленения земной коры океанического и континентального типов и поступления на поверхность вещества мантийного происхождения, отмечаемого в пределах срединных хребтов рифтовых зон. Несомненно, что в ходе этого глобального процесса происходит поступление в верхнюю мантию и подземных вод, находящихся в химически связанном состоянии в составе минерального вещества земной коры. Поэтому возможно, что часть ювенильных вод ранее уже участвовала в круговороте природных вод земной коры.

Как известно, основным видом движения подземных вод является фильтрация, которая происходит под действием градиента давления, при условии $\frac{dP}{dx} > 0$, т. е. в направлении фильтрации градиент давления должен быть больше нуля. Режим движения вод в горных породах зависит от характера и размеров пор, пустот и трещин, изменяющихся в широких пределах в зависимости от состава пород.

В современной гидрогеологии принято, что движение подземных вод в пористых породах имеет в основном ламинарный режим и описывается законом Дарси, который связывает расход фильтрационного потока Q с площадью поперечного сечения F и градиентом напора i линейной зависимостью

$$Q = K_{\phi} F i,$$

где K_{ϕ} — коэффициент фильтрации.

От этого уравнения можно перейти к определению скорости фильтрации v , равной расходу воды, протекающей через единицу площади поперечного сечения

$$v = \frac{Q}{F},$$

а от нее и к действительной скорости фильтрации подземных вод

$$v_0 = \frac{v}{n_0},$$

где n_0 — активная пористость породы, равная отношению активного в фильтрационном отношении объема пор ко всему объему породы. Следовательно, действительная скорость фильтрации представляет собой среднестатистическую действительных скоростей движения воды в порах.

Таким образом, скорость фильтрации и ее направленность определяют величину, временем действия и направлением изменения градиента давления.

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

В процессе геологической истории происходит постоянное изменение абсолютных отметок областей питания и разгрузки, вызываемое как тектоническими причинами, так и связанными с ними эрозионными процессами. Следовательно, направление и скорость движения подземных вод также постоянно изменяются.

Весьма существенным фактором, вызывающим перераспределение на-

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

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

С другой стороны, при определенных условиях (при уменьшении сечения поровых каналов, обусловленном изменением трещины граничных слоев связанной воды, когда они становятся соизмеримы) в глинистых породах также наблюдается отклонение линейной фильтрации от закона Дарси.

Наиболее детально это явление объяснил Б.В. Дерягин, отметивший взаимовлияние твердой стенки с полярной жидкостью. При этом образуется пленка связанной воды, полярные молекулы которой притягиваются электростатическими полями молекул пород. Наиболее плотно связанными являются молекулы воды, находящиеся непосредственно на поверхности твердого тела (монослойные). По мере удаления от стенки прочность связывания уменьшается и постепенно сходит на нет. Экспериментальные работы Б.В. Дерягина и других исследователей показали, что граничные слои связанной воды в отличие от ее массы в объеме обладают упругостью формы, которую количественно можно охарактеризовать определенной величиной сдвига, т. е. в глинистых породах существует так называемый начальный градиент фильтрации, ниже которого гравитационное движение вод отсутствует.

Согласно схеме движения гравитационных вод в глинистых породах М.А. Сунцова, гравитационное движение воды может начаться только при некоторой определенной величине напорного градиента. При увеличении градиента в движение вовлекаются все новые слои молекул. Однако это может происходить лишь до определенного градиента, пока в движение не будет вовлечен весь граничный (диффузионный, по М.А. Сунцову) слой воды. Дальнейшее увеличение градиента не влияет на увеличение проницаемости. При погружении осадочных пород, сопровождающемся постепенным повышением температуры, могут изменяться структура и соответственно вязкость находящихся в них поровых связанных вод, что должно дать им возможность циркулировать через толщи, раньше для них водоупорные. Поток этих вод должен идти по рассмотренным выше закономерностям в направлении понижения давления.

Очень большое значение для изучения фильтрации жидкости в зависимости от температуры имеет разрушение слоев связанной воды. При температуре около 100°C происходит разрушение осмотических и капиллярных вод, а в интервале $100\text{--}140^{\circ}\text{C}$ — послойных и монослойных. Таким образом, при температуре выше 140°C , которая в зависимости от геолого-структурных условий отмечается на различных глубинах в платформенных и горно-складчатых областях, должно происходить фактически полное разрушение физически связанной воды. Это, естественно, в какой-то мере изменит проницаемость пород и будет способствовать фильтрации подземных вод на больших глубинах.

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

Прямые определения действительной скорости движения подземных вод проводились лишь для зоны активного водообмена, где она составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ см/с. В этом случае результаты фактических определений очень близко совпадают с данными расчетов действительной скорости фильтрации по закону Дарси. Подобный метод вполне допустим и для подземных вод зоны сравнительно активного водообмена, скорости движения которых составляют $10^{-4} - 10^{-5}$ см/с. Менее ясен этот вопрос для подземных вод зоны замедленного водообмена, где, по-видимому, отсутствует линейная зависимость между напорными градиентами и скоростью фильтрации и движение подземных вод не всегда подчиняется закону Дарси. Однако и для подземных вод этой зоны имеется ряд расчетов действительной скорости фильтрации, порядок которой составляет $10^{-6} - 10^{-7}$ см/год.

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

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

Гидродинамическая зональность

Гидродинамическая зональность подземных вод зависит от ряда факторов: литологического состава и общей водопроницаемости пород, геолого-структурных и тектонических условий, климатических и ландшафтных особенностей местности, в первую очередь от положения областей питания и дренирования.

Впервые роль базисов дренирования на формирование подземных вод, хотя и не в свете анализа данного процесса, была широко рассмотрена Б.Л. Личковым. Он выделил две различные по динамичности зоны: верх-

нюю — выше местного эрозионного вреза, широко отражающую зональные влияния поверхностных факторов и в связи с этим названную им зональной, и нижнюю — лежащую ниже и азональную к ландшафту и климату.

В дальнейшем Ф.А. Макаренко [21] показал более сложную схему зональности процесса и выделил три зоны подземного стока и подземных вод. В действительности существует более сложная пространственная дифференциация подземного стока, обуславливающая развитие ряда геолого-геохимических процессов.

Наиболее глубоким базисом дренирования земной коры должны являться океанические впадины. Но вследствие резкого различия в строении континентального и океанического блоков земной коры, наличия между ними резкой границы, имеющей характер тектонических разломов, вряд ли можно считать, что подземный сток направлен к этим дренам.

Большая часть подземных вод сравнительно глубоких частей земной коры, в первую очередь лежащих выше 2000 м (абсолютная отметка изобаты, по которой выделяется площадь распространения континентальной коры), имеет базисом дренирования ложе океана на этой отметке. Очагами дренирования подобных вод, характеризующихся глубокой и длительной циркуляцией, являются также впадины в рельефе континентов, которые обычно заполнены водой и образуют внутриконтинентальные моря и озера, а также переуглубленные долины рек, в проницаемом аллювии которых сосредоточены мощные потоки подземных вод. Все эти эрозионные и тектонические впадины, кроме глубинного стока, дренируют также подземные воды и более высоко расположенных горизонтов.

Значительно активнее подземный сток в толще пород, расположенных выше абсолютных отметок поверхности океана. В приморских районах областью дренирования этих вод являются прибрежные зоны моря, а в глубь континентов — долины крупных рек, а также отмеченные выше различные значительные понижения в рельефе.

И, наконец, наибольшей динамичностью и активностью стока обладают верхние зоны с нисходящими подземными водами, направленными к местным эрозионным врезам притоков высоких порядков. Воды этой зоны, раньше чем все находящиеся ниже, отражают широтные изменения режима атмосферы и ландшафта.

На основании изучения баланса подземного стока Сочи-Мацестинского артезианского бассейна (горный бассейн) и Русской платформы (равнинный бассейн) Ф.А. Макаренко рассчитал коэффициенты динамичности подземного стока на глубину, которые для трех основных зон имеют следующие значения: 1,0 — для зоны активного водообмена; 0,1 — 0,01 — для средней зоны, находящейся выше уровня водообмена; 0,001 — 0,0001 — для нижней зоны; значения 0,1 и 0,001 — для горных стран.

Используя эти показатели, можно приближенно оценить естественные ресурсы и время возобновления подземных вод для основных гидродинамических зон верхних частей земной коры (табл. 2).

Таблица 2
Интенсивность водообмена подземных вод верхних частей земной коры

Зона водообмена	Район	Коэффициент динамичности подземных вод	Средняя мощность зоны, м	Объем воды в зоне, см ³	Подземный сток из зоны, см ³ /год	Время полного возобновления, лет
Активного	Горные районы площадью 35 млн. км ²	1	200	$1,05 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	230
	Равнинные районы площадью 100 млн. км ²	1	100	$1,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	760
Сравнительно активного (выше современного уровня океана)	Горные районы площадью 35 млн. км ²	0,1	2000	$5,75 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	13000
	Равнинные районы площадью 100 млн. км ²	0,01	400	$2,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{16}$	60000
Замедленного	Горные районы площадью 35 млн. км ²	0,001	2000	$5,25 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	1200000
	Равнинные районы площадью 100 млн. км ²	0,0001	2000	$15 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	36000000

Мощность зоны активного водообмена в равнинных районах можно принять весьма условно равной в среднем 100 м, а в горных — около 200 м. Пористость горных пород самых верхних частей земной коры в среднем составляет 30 %.

Зона сравнительно активного водообмена, как уже сказано, выделена выше поверхности геоида. Для равнинных территорий средняя мощность горных пород, находящихся над уровнем океана, составляет ~ 400 м, а для горных — 2000 м. Под равнинными районами мы понимаем участки суши, имеющие абсолютные отметки меньше, чем средняя высота континентов (800 м). Пористость горных пород этой зоны в среднем уменьшается до 20 %.

Мощность зоны замедленного водообмена принята равной мощности верхней части земной коры, находящейся на 2000 м ниже поверхности океана (изобата 2000 м оконтуривает области распространения земной коры континентального типа). Таким образом, разгрузка подземного стока континентов в нашей схеме ограничивается площадью распространения континентальной земной коры. Пористость горных пород в этом горизонтальном блоке составляет в среднем 15 %.

Таким образом, имеется возможность примерно оценить объемы воды, находящейся одновременно в пределах каждой из выделенных трех гидродинамических зон. Всего в зоне интенсивного водообмена находится примерно $2,55 \cdot 10^{21}$ см³ свободных и связанных зон, в зоне замедленного водообмена $20,25 \cdot 10^{21}$ см³, а в зоне сравнительно активного водообмена $8,25 \cdot 10^{21}$ см³.

Большим коллективом авторов под руководством Б.И. Куделина составлена "Карта подземного стока на территории СССР" (1964 г.), на основании которой ими дана количественная оценка подземного стока из верхней гидродинамической зоны. Эти данные, выполненные для 1/7 части площади материков, являются весьма представительными, и с известными допущениями их можно распространить на территорию всей суши. В результате подземный сток из зоны активного водообмена всей земной коры составит примерно $8,7 \cdot 10^{18}$ см³/год. Исходя из соотношения между величинами подземного стока в равнинных и горных районах СССР, можно также получить данные о подземном стоке в соответствующих частях материков. Подземный сток из зоны активного водообмена горных районов составляет около $4,5 \cdot 10^{18}$ см³/год, равнинных — примерно $4,2 \cdot 10^{18}$ см³/год.

Определение величины подземного стока из более глубоких гидродинамических зон выполнено на основании коэффициентов их динамичности для горных и равнинных территорий, полученных Ф.А. Макаренко [21] и приведенных выше.

Для зоны активного водообмена время полного возобновления запасов подземных вод исчисляется первыми сотнями лет, для зоны сравнительно активного водообмена — тысячами лет в горных и десятками тысяч лет в равнинных районах и для зоны замедленного водообмена — миллионами лет. Приведенные цифры отражают, конечно, средние величины темпов возобновления подземных вод. В действительности наблюдается

Таблица 3

Интенсивность водообмена гравитационных подземных вод верхних частей земной коры

Зона водообмена	Район	Объем воды в зоне, см ³	Подземный сток из зоны, см ³ /год	Время полного возобновления воды в зоне, лет
Активного	Горные	$0,63 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	140
	Равнинные	$0,76 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	180
Сравнительно активного	Горные	$3,5 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	7500
	Равнинные	$1,25 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{16}$	29500
Замедленного	Горные	$3,2 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	700000
	Равнинные	$7,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	18000000

сложная картина дифференциации подземного стока, поскольку пористые (пески и песчаники) и трещиноватые (известняки, магматические, метаморфические) породы характеризуются намного более высокой проницаемостью.

В табл. 3 приведены результаты расчета интенсивности водообмена подземной гидросферы при условии, что основная масса подземного стока сосредоточена не в глинистых породах. В этом случае время полного возобновления свободных гравитационных вод примерно в два раза меньше по сравнению с данными табл. 2, т. е. порядок величин остается фактически прежним.

В целом интенсивность водообмена теснейшим образом связана с геолого-тектонической историей развития континентов. В областях с активным тектоническим режимом она всегда высока. Здесь в сферу сравнительно активной циркуляции вовлечены также подземные воды, находившиеся длительное время в зонах замедленного водообмена. Этим, в частности, объясняется наличие в районах сопряжения платформенных и горно-складчатых структур весьма мощной разгрузки сравнительно минерализованных подземных вод, например, в предгорьях Кавказа и др. Таким образом, воды земной коры и особенно ее осадочной оболочки содержат значительные количества подземных вод, вовлеченных в систему постоянного, но с различной интенсивностью кругооборота.

ПОДЗЕМНЫЙ СТОК И ЕГО ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Процесс миграции подземных вод верхних частей земной коры от областей питания к местам дренирования, где они разгружаются в поверхностные водотоки и водоемы или расходуются на испарение в бессточных областях, носит название подземного стока.

Основным методом количественной оценки подземного стока является генетическое расчленение гидрографов рек и выделение на них подземной составляющей. В среднем многолетнем разрезе величина питания подземных вод эквивалентна подземному стоку, величина которого выражает фактически естественные ресурсы подземных вод. Подземный химический сток оценивается его модулем (в л/с-км²), или объемом воды, выносимой подземным стоком с какой-либо площади в определенный отрезок времени (м³/сут, км³/год и т. п.).

Детальное изучение теоретических и региональных особенностей подземного стока на территории СССР выполнено Б.И. Куделиным, В.А. Всеволожским, И.С. Зекцером, Р.Г. Джамаловым, В.И. Клименко, Н.А. Лебедевой, И.Ф. Фиделли и др. В результате этих исследований составлены карты подземного стока СССР в масштабе 1:5 000 000 (1964 г.) и дана его количественная оценка для основных регионов и территории СССР в целом.

Картирование подземного стока позволило установить наиболее общие его закономерности для территории СССР и выделить три основных фактора, влияющих на формирование подземного стока.

Влияние климата придает подземному стоку черты широтной зональности. Это связано с тем, что величина питания подземных вод определяется количеством выпадающих атмосферных осадков, распространение которых подчиняется географической зональности. Отмечается закономерное уменьшение модулей подземного стока в пределах европейской части СССР с северо-запада на юго-восток от 4–6 м/с в Прибалтике до долей литра в секунду в степях юга России.

Рельеф местности, тесно связанный со структурой земной коры, оказывает значительное влияние на формирование подземного стока и придает ему черты вертикальной зональности.

Более глубокая эрозионная расчлененность местности, густая речная сеть вызывают интенсификацию подземного стока в пределах горных сооружений по сравнению с окружающими равнинами. Подземный сток в горных районах связан также с вертикальной поясностью распределения атмосферных осадков. Так, в области развития юрских песчано-глинистых отложений Восточного Кавказа среднееголетний модуль подземного стока на высоте 3000 м составляет 10–12 л/с-км², а на высоте 800–900 м — до 1,5 л/с-км².

Влияние высоты местности и расчлененности рельефа, отмеченное для горных сооружений, приводит также к интенсификации подземного стока на возвышенностях по сравнению с равнинами. В пределах Русской плиты увеличение модуля подземного стока наблюдается на Валдайской, Среднерусской и Приволжской возвышенностях, где он равен 2–3 л/с-км², а на прилегающих равнинах 1,0–1,5 л/с-км².

Гидрогеологический фактор условий формирования подземного стока проявляется на фоне его общей закономерной горизонтальной и вертикальной географической зональности и влияния структуры земной коры.

Влияние местных гидрогеологических условий на формирование подземного стока более резко проявляется в районах развития карстующихся

пород. Высокое значение модулей подземного стока на западном склоне Урала ($10 - 12 \text{ л/с-км}^2$) связано с развитием карста. Здесь реки в среднем течении врезаются в толщу карстующихся пород палеозоя и хорошо дренируют эти водоносные горизонты. В соседних бассейнах, где карст отсутствует, модуль подземного стока не превышает $3 - 4 \text{ л/с-км}^2$.

Суммарный подземный сток с территории СССР, определенный авторским коллективом под руководством Б.И. Куделина [28], составляет $32924 \text{ м}^3/\text{с}$, или $1038 \text{ км}^3/\text{год}$.

Глава II ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

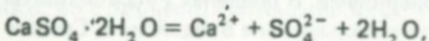
ИСТОЧНИКИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Хорошо известно, что подземные воды содержат значительные количества разнообразных химических элементов. Их поступление в подземные воды связано с ювенильной составляющей, атмосферными осадками, биохимической деятельностью и непосредственным взаимодействием между подземными водами и горными породами.

Горные породы земной коры в ходе геологической истории в течение какого-то времени взаимодействуют с природными, главным образом с подземными водами. Такое взаимодействие наиболее полно изучено для процессов химического выветривания в работах У.Д. Келлера, Дж. Г. Феса; К. Роберсона, В. Ползера [40]; Ж. Педро, Р.М. Гаррелса, Ф. Маккензи, Ф. Лоухмана, И. Тарди [50], Т. Пачеса [48, 49]; С.А. Кашика, И.К. Карлова [14] и др.

Важнейшей группой породообразующих минералов, составляющих основную массу вещества земной коры, являются силикаты (полевые шпаты, плагиоклазы, пироксены, амфиболы, слюды, глины и др.). Кроме них мы также остановимся на широко распространенных окислах и гидроокислах, среди которых выделим кварц и гиббсит, карбонатах (кальцит и доломит), сульфатах (гипс и ангидрит) и хлоридах (галит).

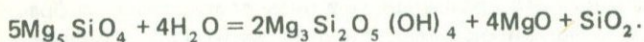
При взаимодействии с водой хлоридов, сульфатов, карбонатов, окислов и гидроокислов в раствор в соответствии с их растворимостью переходят в данных условиях строго определенные количества компонентов. В химических уравнениях растворения этих минералов, например гипса



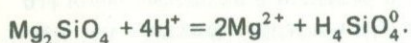
начальным продуктом является только минерал, а конечным — перешедшие в раствор ионы. Эти реакции обратимы, т. е. в зависимости от концентрации соответствующих ионов в растворе они могут идти в прямом (растворение) или обратном (кристаллизация) направлениях.

Более сложный характер имеет взаимодействие воды с силикатными минералами. При небольших объемах контактирующей с минералами во-

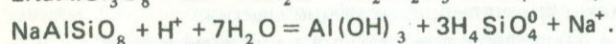
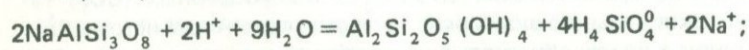
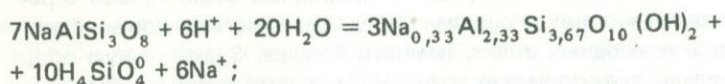
ды они подвергаются гидратации. Оливин, например, переходит в серпентин



При избыточных количествах природных вод их взаимодействие с силикатами осуществляется по механизму гидролиза. Минералы групп оливинов, пироксенов, амфиболов в этом случае обычно полностью разрушаются и в водный раствор переходят растворы металлов и молекулы H_4SiO_4^0 :



Взаимодействие алюмосиликатов с природными водами носит более сложный, ступенчатый характер. Состав образующихся конечных продуктов при прочих равных условиях зависит от геохимических параметров среды и состава природных вод. Конечными продуктами изменения наиболее распространенных алюмосиликатов (плаггиоклазов и слюд) могут быть хлориты, гидрослюды, глинистые минералы (монтмориллонит и каолинит) и гиббсит. В определенных условиях возможно их полное гидролитическое разложение с выносом алюминия



При гидролизе плаггиоклазов в природные воды из твердой фазы поступают катионы металлов, а также кремнекислота. Приведенные реакции показывают, что важнейшим источником щелочноземельных и щелочных металлов в природных водах служат алюмосиликаты.

Наиболее распространенным щелочным металлом в природных водах является натрий. Особенно много его содержится в океанической воде и подземных высокоминерализованных рассолах. Источником натрия в земной коре служат магматические и осадочные породы. Натрий входит в состав многих силикатных минералов; в основном это альбит и производные от него олигоклаз, андезит и т. п. В осадочных породах основным натрийсодержащим минералом является галит. Кроме этого, значительные количества натрия аккумулированы в седиментационных водах, образующихся при захоронении морских илов. Содержащийся в седиментационных водах натрий в результате диффузионных процессов переходит в зону активного водообмена.

Калий поступает в природные воды при взаимодействии с кислыми изверженными породами, в состав которых входят калийсодержащие минералы — ортоклаз, микроклин, флогопит и мусковит. Важнейшей особенностью калия является его способность входить в состав гидрослюдистых минералов, в результате чего он легко выводится из раствора.

Очень широко распространен в подземных водах кальций, который входит в состав ряда породообразующих минералов и в первую очередь анортита и многочисленных его производных в ряду плагиоклаза (лабрадор, андезит и др.), а также пироксенов (диопсид, авгит и др.), амфиболов (эпидот, актинолит, тремолит) и других силикатов (волластонит). В осадочных породах кальций, входящий в состав кальцита, является важнейшей составной частью широко распространенных известняков, мергелей, доломитов, мела и их производных. Кальций входит также в состав гипсов и ангидритов.

Магний поступает в подземные воды в результате выщелачивания его из силикатов, среди которых в первую очередь следует отметить магниевый оливин и продукт его гидратации — серпентин. Другими магниесодержащими минералами является хлорит, флогопит, амфиболы, антофиллит, тальк и др., а также карбонаты магния — доломит и магнезит.

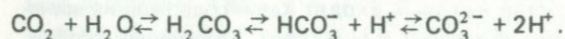
Источником кремния в природных водах являются многочисленные силикатные минералы, при гидролизе которых, как отмечено выше, в раствор переходят значительные количества кремния. Какая-то часть кремния переходит в природные воды в результате растворения кварца и его модификаций.

Если катионы и кремний поступают в природные воды только в результате их взаимодействия с горными породами, то источников анионов, содержащихся в природных водах, намного больше. Значительную роль играет растворение вулканических (HCl, H₂S) и атмосферных (CO₂) газов. Вулканические газы, по-видимому, являются первичным источником ионов в природных водах, образуясь при дегазации мантии.

Поступление хлора в атмосферу отмечается в настоящее время в вулканических районах. В магматических породах содержание хлора небольшое, так как он не входит в состав породообразующих минералов, являясь лишь примесью. Большее количество хлора содержится в осадочных породах, где он образует скопления в виде соляных залежей, а также является важной составной частью седиментационных рассолов.

Основными серосодержащими минералами в изверженных горных породах являются сульфиды, в осадочных наряду с ними большое значение приобретают и сульфатные минералы — гипс и ангидрит. Значительные количества серы поступают в природные воды при разрушении органических соединений. Существенную роль играет сера, выделяемая при вулканических извержениях, а также в результате деятельности человека.

Основным источником поступления углекислоты в природные воды в первую очередь является атмосферный CO₂. Большое значение для ее образования имеют также биохимические превращения в почвенных горизонтах. Растворение углекислоты в природных водах происходит по хорошо известной схеме



Эта реакция, с одной стороны, приводит к накоплению HCO₃⁻ в жидкой фазе, а с другой — к увеличению концентрации ионов H⁺, что является

важным фактором агрессивности природных вод по отношению к силикатным минералам. Углекислота поступает в подземные воды также в результате регионального и контактного метаморфизма, большее число реакций которого происходит с освобождением воды и CO_2 . Определенную роль в увеличении содержания HCO_3^- в подземных водах играет растворение карбонатных минералов.

Таким образом, основным источником рассмотренных химических элементов в подземных водах различных гидродинамических зон земной коры являются горные породы.

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

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

Можно утверждать, что большая часть процессов, связанных с выветриванием горных пород и преобразованием осадочных пород в ходе литогенеза и метаморфизма, — это целая серия реакций, происходящих с участием воды.

Физическое взаимодействие на границе раздела фаз

Порода — вода. При взаимодействии горных пород и минералов с природными водами основное значение имеют процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз. Их интенсивность определяется главным образом величиной поверхностной энергии минералов, которая является функцией удельной поверхности; последняя тем больше, чем выше дисперсность частиц породы. С другой стороны, величина свободной поверхности энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентностью, ионным радиусом и др.). Слои воды на границе раздела твердой и жидкой фаз находятся под ориентирующим электростатическим воздействием ионов, слагающих минерал, и существенно отличаются по структуре от воды в объеме. Это накладывает определенный отпечаток на характер химического взаимодействия. Связанная вода, экранируемая полями активных центров, малоподвижна и неакционна. По мере удаления от границы раздела ориентирующее воздействие адсорбционных центров ослабляется, и вода стремится по своей структуре к воде в объеме.

При изучении взаимодействия подземных вод с горными породами

последние необходимо рассматривать с точки зрения их поверхностной энергии, так как количество связанной воды определяется именно этой величиной. Прочно связанная вода уменьшает эффективное сечение пор, в результате чего снижается интенсивность конвективного массопереноса и начинает возрастать роль диффузионного перемещения. Его роль, как будет показано ниже, в процессах перехода твердого вещества в жидкую фазу исключительно велика.

Поскольку экспериментальные данные по поверхностной энергии большей части горных пород отсутствуют, представляется возможным дать ориентировочную оценку характера взаимодействия по теплоте смачивания, которая может рассматриваться как разность значений поверхностной энергии между твердой и жидкой фазами [26]. Теплота смачивания $\omega_{\text{см}}$ эквивалентна уменьшению поверхностной энергии твердой фазы, т. е.

$$\omega_{\text{см}} = \omega_{\text{ТВ}} - \omega_{\text{жидк}},$$

где $\omega_{\text{ТВ}}$, $\omega_{\text{жидк}}$ — поверхностная энергия соответственно твердой и жидкой фаз.

Величины теплоты смачивания для песков составляют (в Дж/г): 349,5 — 353,7; супесей — 353,7 — 357,9; суглинков — 357,9 — 383,0; глин — 385,1 — 460,4.

Приведенные цифры показывают, что дисперсность частиц значительно изменяет свободную поверхностную энергию. Для метаморфических и изверженных пород она, по-видимому, близка к величине поверхностной энергии песков или несколько меньше. Таким образом, полевыми наблюдениями, экспериментальными данными и путем расчетов устанавливается определенная зависимость интенсивности взаимодействия природных вод с горными породами от дисперсности среды: чем больше поверхностная энергия породы, тем большую роль приобретают электрохимические явления, повышающие эффективность этого взаимодействия. Этим в первую очередь объясняется тот факт, что наиболее интенсивно химическому выветриванию подвержены средне- и тонкодисперсные породы ($\omega_{\text{ТВ}} > 355,8$ Дж/г), а обломочные и грубодисперсные ($\omega_{\text{ТВ}} \leq 355,8$ Дж/г) более устойчивы.

Рассмотренные положения справедливы при стандартных условиях. В действительности же подземные воды находятся в определенных термодинамических условиях, характеризующихся, как известно, увеличением температуры и давления с глубиной. Расчеты [26] показывают, что с ростом температуры время нахождения молекул воды в состоянии равновесия вблизи твердого тела постепенно приближается к таковому в свободной воде. Следовательно, в соответствии с этим будет происходить постепенное снижение поверхностной активности более дисперсных образований, т. е. электрохимическое взаимодействие между водой и тонкодисперсными породами с ростом температуры утрачивает силу и выше некоторой температуры будет преобладать только химическое взаимодействие.

Это, видимо, температура перехода физически (или физико-химически) связанных вод в свободное подвижное состояние. Ориентировочно ее

можно определить в 250–300 °С для дисперсных пород и около 100 °С — для грубообломочных.

Влияние давления на характер взаимодействия между горными породами и подземными водами намного меньше, чем температуры. В первую очередь оно сказывается на физическом уплотнении породы, приводящем к уменьшению пористости, проницаемости, диаметра пор, и соответственно к уменьшению ее поверхностной энергии. В то же время для перехода прочно связанных вод в свободное состояние давление не является ведущим фактором. Как показали экспериментальные работы, даже при давлении 10^3 МПа часть прочносвязанной воды остается в породе.

Порода — раствор. Рассмотренные выше процессы возникают между горной породой и собственно водой. В реальных природных условиях одновременно происходит и взаимодействие между находящимися в природных водах различными растворенными соединениями и минеральным веществом пород.

Большое значение имеют процессы поглощения (сорбции) вещества горными породами из природных водных растворов. Различают абсорбцию и адсорбцию. Абсорбция — процесс поглощения вещества всем объемом твердого тела, при адсорбции концентрирование происходит только на его поверхности.

Адсорбция возникает в результате поверхностных явлений, имеющих место на границе раздела фаз. Силы притяжения, действующие на частицу (молекулу, ион), находящуюся на поверхности твердого тела, значительно отличаются от сил, действующих на весь объем, где они компенсируются действием других частиц. На поверхности эти силы не скомпенсированы, и их равнодействующая направлена перпендикулярно поверхности внутрь тела. Благодаря этому поверхность получает возможность притягивать и удерживать частицы вещества из растворов. Количественно адсорбция зависит от площади поверхности раздела фаз: чем больше поверхность раздела фаз, тем больше количество вещества поглощается.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбента с поглощенными частицами выделяют физическую и химическую адсорбцию. При последней между твердым веществом и поглощаемыми частицами происходит химическая реакция, в результате которой возникает новое соединение.

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

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

Поверхностная адсорбция подразделяется также по местонахождению сорбированных частиц. Адсорбированные ионы могут дегидрироваться и входить в состав кристаллической решетки (первичная адсорбция) либо оставаться в растворе у поверхности адсорбента.

Адсорбцию из водных растворов в зависимости от характера процесса

можно подразделить на молекулярную адсорбцию неэлектролитов и адсорбцию электролитов. В случае адсорбции из растворов неэлектролитов происходит сорбирование по меньшей мере двух соединений: собственно молекул растворителя — воды и молекул растворенного вещества. Поскольку радиус и масса молекул растворенного вещества обычно больше соответствующих параметров молекул воды, то первые обладают большей сорбционной способностью и вытесняют последние.

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

Активность адсорбции электролитов зависит от заряда иона: чем больше заряд иона, тем интенсивнее он адсорбируется из водного раствора. Однозарядные ионы, имеющие больший радиус обладают наибольшей способностью к адсорбции ионов.

Адсорбированные на поверхности тела ионы при помещении в раствор другого электролита получают возможность самопроизвольного обмена с ионами, находящимися в растворе. Интенсивность обмена обычно определяется законом действующих масс и в общем виде зависит как от свойств кристаллической фазы и раствора, так и от внешних условий (в первую очередь от температуры). Ионообменными свойствами обладает большое число породообразующих минералов, например цеолиты, полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды, глинистые минералы и некоторые другие алюмосиликаты. Ионообменные минералы, как правило, проявляют различную избирательность по отношению к ионам разных элементов, что позволяет рассматривать ионный обмен как весьма важный фактор геохимической дифференциации элементов.

Основы кинетики процессов сорбции и ионного обмена подробно рассмотрены в 1969 г. В.С. Голубевым и А.А. Гарибянцем. Кинетика адсорбции и обменных реакций, как и любых гетерогенных процессов, определяется скоростью наиболее медленно идущей части — отвода продуктов реакции от поверхности раздела фаз. Более подробно этот вопрос освещен при рассмотрении процесса растворения.

Физико-химическое взаимодействие минералов с природными водами

Более сложный характер носит физико-химическое и химическое взаимодействие, которое можно подразделить на три самостоятельных процесса:

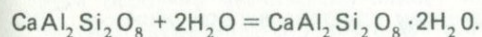
а) присоединение или потеря минералом молекул воды с образованием новых соединений (гидратация — дегидратация) ;

б) собственно процесс химического растворения, заключающийся в полном переходе в раствор вещества твердой фазы;

в) обмен продуктов гидратации воды на ионы, входящие в структуру минералов, с образованием новых соединений и накоплением в водном растворе продуктов реакции (в геологической литературе этот процесс носит название выщелачивания) .

Гидратация. Процесс гидратации заключается во вхождении молекул воды в структуру минералов в виде координационно связанных (минералы типа гипса) или не связанных с решеткой молекул (цеолиты) . На долю воды приходится значительная часть объема минерала. При гидратации происходит перестройка кристаллической структуры минерала (ее уплотнение) и вследствие этого возрастание объема минералов, обусловленное связыванием в минералах воды, которое в значительной мере компенсируется уменьшением их объема за счет перестройки кристаллической структуры. Объемный эффект гидратации поэтому может быть отрицательным, близким к нулю и положительным. Наибольшим объемным эффектом (до 20–30 см³ на 1 моль H₂O) обладают реакции цеолитизации.

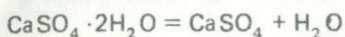
Поглощение воды цеолитами связано со свойствами их кристаллической решетки. В структуре цеолитов алюминиевые и кремневые тетраэдры образуют рыхлый каркас с каналами, достигающими нескольких нанометров в поперечнике. Эти каналы обеспечивают легкое проникновение молекул воды во внутренние участки структуры. В общем виде реакции гидратации с образованием цеолитов имеют вид, характерный для перехода анортита в лавсонит:



Вхождение воды в состав цеолитных минералов в первую очередь связано с увеличением гидростатического давления; вывод ее обуславливается увеличением температуры, предел которой не превышает 400 °С. Как показали У.С. Файф, Ф. Тернер, Дж. Ферхуген, практически все метаморфические реакции представляют собой серию взаимодействий между водой и минеральным веществом пород в изменяющихся термодинамических условиях.

Одной из наиболее простых гидратирующихся систем является пара гипс — ангидрит. Особенности гидратации — дегидратации сульфата кальция подробно описаны нами ранее [26]. Отметим здесь, что гипсы и ангидриты в природных условиях довольно четко гипсометрически локализованы: основные массы ангидрита приурочены к участкам, находящимся на глубине более 460 м от земной поверхности, а гипсы соответственно к верхним частям разреза. Это объясняется влиянием температуры и давления, которые испытывают породы и циркулирующие на контакте с ними подземные воды. Равновесие между гипсом и ангидритом достигается при атмосферном давлении и температуре 42 °С. Ниже этой температуры стабильной фазой будет гипс, а при более высокой — ангидрит.

Экспериментальные данные хорошо подтверждаются термодинамическими расчетами. Так, свободная энтальпия реакции



равна нулю при $T = 313 \text{ K}$ (40°C).

При нормальном атмосферном давлении гипс находится в равновесии с ангидритом и водой при температуре 40°C . Выше 40°C $\Delta G_T^0 < 0$, что свидетельствует об устойчивости ангидрита в присутствии воды. Ниже этой температуры находится область устойчивости гипса $\Delta G_T^0 > 0$ (где G^0 — свободная энергия образования).

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

Растворение. Рассмотрим химическое взаимодействие воды и горной породы — процесс растворения, при котором вещество пород полностью переходит в жидкую фазу. Растворимость большого числа природных минералов в воде связано с аномальными особенностями воды, обусловленными полярной природой ее молекул и способностью к образованию тетраэдрической координированной структуры, от чего зависит ее высокая диэлектрическая постоянная. Процесс растворения твердых кристаллических веществ в общем виде состоит в разрушении кристаллической решетки в результате электростатического и теплового воздействия молекул воды на ионы, связанные в ней силами электростатического притяжения; причем энергия растворения равна разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации. Растворимость различных солей обратно пропорциональна энергии кристаллической решетки. Так, для NaCl она равна 766 кДж/моль , для $\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ — $2720,9 \text{ кДж/моль}$ и CaCO_3 $2930,2 \text{ кДж/моль}$.

Энергия, требуемая, например, для гидратации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответственно составляет 3665 и 1017 кДж/моль . Если энергия гидратации достаточно велика по сравнению с энергией кристаллической решетки, ионы могут переходить в раствор.

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

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

$$\mu_a^l = \mu_a^s = \mu_a^0 + RT \ln(x_a),$$

где μ_a^0 — стандартный химический потенциал вещества в растворе; R — га-

зовая постоянная; T — температура, градус Кельвина; χ_a — мольная доля вещества a в растворе.

В нерастворенной системе компонент из фазы, где его химический потенциал больше, будет самопроизвольно переходить в фазу системы, где он меньше, т. е. с термодинамической точки зрения процесс растворения возможен, когда $\mu_a^s > \mu_a^l$.

Основными хорошо растворенными порообразующими минералами являются кальцит, доломит, гипс, ангидрит и галит. Растворимость кальцита, входящего в состав известняков, мергелей, мела, мрамора и т. п., составляет в дистиллированной воде 0,013 г/л, а в природных водах достигает первых сотен миллиграммов в литре, что обусловлено давлением CO_2 . Растворимость доломита несколько выше. Растворимость гипса изменяется от 2,1 г/л в маломинерализованных водах до 7,3 г/л в растворах NaCl . Наибольшей растворимостью обладает галит — до 318 г/л.

Более сложно происходит растворение кварца. Как отмечает Б.М. Мицюк [25], химическое взаимодействие на границе раздела кремнезем — вода приводит к тому, что вначале происходит гидратация поверхности кремнезема, а затем его медленное растворение. Скорость растворения кремнезема определяется расщеплением $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -связи. Экспериментальными работами установлено, что процесс растворения кремнезема является каталитическим и ускоряется в нейтральной и щелочной областях.

Предельная равновесная растворимость аморфного кремнезема при температуре 25 °С составляет 110 — 120 мг/л. Растворяясь в воде, кремневая кислота образует истинный раствор при концентрациях, не превышающих этого значения. Увеличение растворимости кремнезема может происходить в щелочной среде при $\text{pH} > 8 - 9$. На растворимость кремнезема особенно значительно влияет температура, с ростом которой она линейно увеличивается и достигает 400 мг/л при 100 °С.

Растворимость кварца и других кристаллических модификаций кремнезема изучена слабо. Экспериментальными исследованиями Р. Форнье и других исследователей получена величина 6 — 11 мг/л при 25 °С.

Таким образом (рис. 1) наблюдается различие в растворимости аморфного и кристаллических кремнеземов, что связано, очевидно, с высокой степенью упорядоченности структуры и с качественно другим типом связи в кристаллических формах. Но при повышении температуры и $\text{pH} > 8$ равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

С точки зрения химической кинетики процесс растворения можно рассматривать как химическую реакцию, происходящую на границе раздела двух фаз. (Подобный механизм характеризуют реакции гидролиза, гидратации, адсорбции и т. п.). Всякая гетерогенная реакция состоит из трех ступеней: поступления растворителя к поверхности твердого вещества, реакции взаимодействия растворителя и твердого вещества и отведения растворенного в воде материала от поверхности реакции. Скорость процесса растворения складывается из скоростей всех трех его ступеней. Однако если какая-либо из них несоизмеримо мала по сравнению со скоростями других ступеней, то скорость растворения определяется только скоростью этого наиболее медленно идущего процесса. Если наиболее

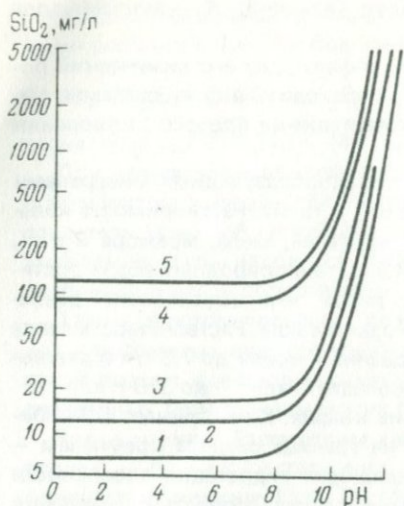


Рис. 1. Изменение растворимости различных форм кремнезема в воде в зависимости от pH при нормальных условиях. По Б.М. Мицюку [1974].

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

медленной стадией растворения являются межфазовые процессы, то реакция идет по химической кинетике, если же отвод прореагировавшего вещества отсутствует благодаря процессам диффузии, реакция идет по диффузионной кинетике.

Благодаря работам Д.А. Франк-Каменецкого, А.Б. Здановского и ряда других исследователей возникла диффузионно-кинетическая теория гетерогенных процессов, развившаяся на основе двух противоположных точек зрения: диффузионной теории и теории, учитывающей превращение на границе фаз. Согласно диффузионно-кинетической теории растворения процесс растворения различных веществ в воде определяется одновременно как диффузионными, так и межфазовыми процессами и описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K_v(C_n - C)F,$$

где x — количество вещества, перешедшего в раствор; K_v — константа скорости растворения; C_n — предельное насыщение; C — концентрация раствора; F — поверхность растворения, а константа скорости растворения в свою очередь определяется уравнением

$$\frac{1}{K_v} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta},$$

где γ — коэффициент межфазового процесса растворения; β — коэффициент диффузионного процесса растворения.

Если $\gamma \gg \beta$, растворение лимитируется диффузионными процессами, если $\gamma \ll \beta$ — межфазовыми. Иными словами, возможны три типа процесса растворения: чисто диффузионный, чисто кинетический и смешанный диффузионно-кинетический, характеризующийся сравнимыми коэффициентами скорости межфазового процесса и диффузии.

Основными признаками диффузионного растворения, по А.Б. Здановскому, являются зависимость скорости растворения от скорости и направления движения растворителя, зависимость коэффициента скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости, сравнительно невысокие значения температурного коэффициента.

Отличительные особенности недиффузионного типа растворения следующие: постоянство скоростей растворения при различных скоростях

движения растворителя, очень малые абсолютные значения коэффициента скорости растворения и быстрое их увеличение с повышением температуры растворителя.

Зависимость коэффициента скорости растворения солей от скорости движения растворителя при диффузионном характере растворения в общем виде выражается уравнением

$$K_v = \text{const} \nu^m,$$

где m — показатель степени.

Зависимость коэффициента скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости описывается уравнением

$$K_v = \frac{\epsilon D^{2/3}}{\nu^{1/3}},$$

где ϵ — постоянная для всех диффузионно растворяющихся солей при определенных условиях опыта; ν — коэффициент кинематической вязкости.

По данным А.Б. Здановского, большая часть солей, в том числе широко распространенные в природе галит и гипс, характеризуются чисто диффузионным типом растворения. В то же время для ангидрита характерен чисто кинетический межфазовый тип растворения.

Для нахождения коэффициента скорости диффузионного растворения β , как отмечает Д.А. Франк-Каменецкий, редко применимы аналитические расчеты, в большинстве случаев пользуются экспериментальными данными.

Для описания процессов передачи вещества от растворяющейся поверхности к потоку жидкости вводится понятие об эффективно-условном пограничном слое δ . В этом случае коэффициент скорости диффузионного растворения $\beta = \frac{D}{\delta}$. Понятие о пограничном слое введено В.Г. Нернстом, считающим, что гетерогенные реакции определяются только диффузионными процессами, которые при достаточно быстром перемешивании протекают в тонком неподвижном слое у поверхности твердых тел, ширина которого колеблется от 5 до 100 мкм. Однако экспериментальными работами при самых больших увеличениях наличие неподвижного слоя не обнаружено. Так, движение жидкости наблюдалось на расстоянии 0,02 — 0,03 мкм от поверхности тел.

В.Г. Левичем введено понятие о диффузионно-пограничном слое, принципиально отличающемся от слоя Нернста. В диффузионно-пограничном слое учитывается движение жидкости, тогда как в слое Нернста жидкость считается неподвижной. В диффузионно-пограничном слое рассматривается конвективная и молекулярная диффузия, идущая как поперек слоя, так и в тангенциальном направлении. Этот слой не обладает четко выраженной границей. Он представляет собой область наиболее резкого изменения концентрации вещества, причем эффективная толщина диффузионного слоя зависит не только от свойств раствора и скорости его течения,

но и от коэффициента диффузии и выражается зависимостью

$$\delta = D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{v_0}}.$$

Процессы растворения минерального вещества имеют широкое распространение при взаимодействии пород с подземными водами. С одной стороны, они приводят к растворению как отдельных зерен, так и значительных массивов пород, с другой — к переходу в подземные воды ряда химических элементов.

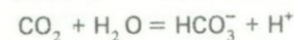
Гидролиз. Значительно более сложно, чем растворение, протекает процесс гидролиза широко распространенных в природе силикатов и алюмосиликатов.

Природные воды, помимо молекул H_2O , как хорошо известно, содержат также ионы K^+ и OH^- , образующиеся в результате диссоциации воды. Концентрация этих ионов определяется из закона действия масс

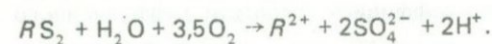
$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_w; \text{ при } 25^\circ C \quad K_w = 10^{-14}.$$

Обладая определенным электростатическим зарядом, ионы гидроксила и особенно водорода активно взаимодействуют с поверхностными зонами частиц горных пород. Этот процесс носит название гидролиза.

К образованию ионов водорода в природных водах приводят помимо диссоциации воды реакции растворения атмосферной и биогенной углекислоты



и окисления сульфидов



Эти процессы в существенной мере активизируют как гидролиз силикатов, так и растворение карбонатов. Так, рН воды при отсутствии контакта с атмосферой равно 7, а воды, находящейся в равновесии с атмосферой, 5,7, т. е. концентрация водородных ионов возрастает более чем на порядок, что соответственно интенсифицирует и процессы гидролиза. Еще в большей степени их активизирует окисление сульфидов, при взаимодействии которых с природными водами концентрация ионов H^+ может возрастать на несколько порядков. В гидрогеологической литературе эти процессы носят соответственно названия углекислотного и сернокислотного выщелачивания.

Реакции взаимодействия природных вод с алюмосиликатами, и прежде всего с полевыми шпатами и плагиоклазами, в условиях, близких к поверхностным, в основном заключаются в вытеснении ионом H^+ водного раствора катионов металла (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) из кристаллической решетки минералов. Рассмотрим этот процесс на примере гидролиза альбита [41, 49].

Атомы Na, находящиеся на поверхности раздела между водным раство-

ром и невыветрелым альбитом, вследствие разности его химических потенциалов в жидкой и твердой фазах переходят с поверхности кристаллической решетки в раствор. Образующиеся при этом пустоты в кристаллической решетке минерала занимают ионы водорода, сохраняя электронейтральность кристаллической структуры. В то же время размеры ионов водорода столь ничтожно малы, что в кристаллической решетке образуются так называемые "дыры", через которые возможен вынос находящихся в более глубоких слоях ионов натрия. Ионы Na^+ диффундируют в эти пустоты в обмен на ионы H^+ и в конечном итоге переходят в жидкую фазу. Движущей силой этого процесса служит градиент химического потенциала Na в альбите, являющийся функцией молярной доли Na в минерале.

Остаточная структура выветрелого минерала, состоящая из тетраэдров с кремнием и алюминием, и с "дырами", занятыми ионами водорода, менее прочна, чем первоначальная, постепенно разрушается под влиянием избыточного напряжения, тетраэдры или группы их освобождаются и затем сравнительно легко переходят в раствор.

Описанный механизм разрушения является одним из возможных. Детально он рассмотрен А.Ф. Фредериксоном [41].

В отличие от процессов растворения, рассмотренных выше и представляющих собой типичную гетерогенную реакцию, протекающую на границе раздела твердой и жидкой фаз, взаимодействие природных водных растворов с алюмосиликатами происходит более сложно. Это связано с образованием на поверхности: "свежего" минерала, большей частью незначительного по мощности слоя, представленного продуктами преобразования минерала; это так называемый вторичный слой. Пример подобного слоя, образующегося при выветривании альбита, описан выше. При другой направленности процесса он может состоять из таких распространенных глинистых минералов, как каолинит, монтмориллонит и др.

В связи с этим развитие процессов взаимодействия природных вод с алюмосиликатами зависит от скорости следующих возможных наиболее медленно протекающих стадий:

1) реакции между поверхностью минерала и водным раствором, которая тесным образом связана с числом столкновений молекул воды и атомов на поверхности минерала, скорость которой возрастает с увеличением температуры жидкой фазы;

2) обменной диффузии через приповерхностный слой, разделяющий жидкую и твердую фазы, в котором, как отмечено выше, происходит замещение катионов металлов ионами водорода с последующей диффузией первых в раствор через этот измененный слой;

3) обменной диффузии через неизмененную структуру минерала. Это, как правило, наименее медленная стадия процесса взаимодействия;

4) диффузии через поровые растворы, находящиеся в пористых поверхностных слоях, содержащих в основном вторичные глинистые минералы.

Коэффициенты диффузии, по данным Т. Пачеса [49] и С.И. Смирнова, изменяются более чем на двадцать порядков: от $n \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$ в среде подземных вод до 10^{-29} $\text{см}^2/\text{с}$ в кристаллах неизмененных силикатных ми-

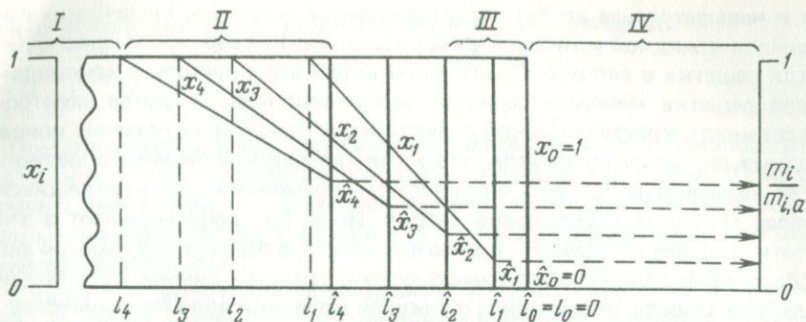


Рис. 2. Растворение алюмосиликата a , содержащего катион i . Положение системы, соответствующее времени $t = 0, t_1, t_2, t_3$ и t_4 . По Т. Пачес [1973].

I — минерал; II — измененный поверхностный слой постоянной толщины $L = l_4 - l_1$, установленной на время t_3 ; III — отступление поверхности взаимодействия в результате разрушения структуры минерала на время t_2 ; IV — взаимодействие с минералом раствор. x — молярная доля компонента i в минерале a ; \hat{x} — молярная доля компонента i в поверхностном слое; m_i — молярная концентрация компонента i в растворе; $m_{i,a}$ — равновесная концентрация компонента i относительно минерала a

нералов (например, альбита). Экспериментально установлено, что для большей части силикатов коэффициенты диффузии обычно изменяются в пределах $10^{-13} - 10^{-22}$ см²/с. Литературные данные, а также общая модель разрушения силикатных минералов показывают, что наиболее медленной стадией, контролирующей кинетику их преобразования при взаимодействии с природными водами, является диффузия в жидкую фазу продуктов преобразования через слой вторично измененного минерала.

В общих чертах кинетика процесса взаимодействия природных вод с алюмосиликатами зависит от:

- 1) состава и свойств реагирующего минерала;
- 2) степени равновесия, которое поддерживается между этими минералами и жидкой фазой;
- 3) эффективного направления пористости в поверхностном слое;
- 4) коэффициента диффузии вещества в растворе;
- 5) состава жидкой фазы в граничном слое раздела поверхности воды и породы;
- 6) соотношения между площадью поверхности раздела и массой воды в системе;
- 7) состава и характера движения поровых растворов в продуктах вторичного преобразования.

Остановимся несколько подробнее на кинетике взаимодействия воды и породы для закрытых и открытых систем, математическое обоснование которой на примере выветривания полевого шпата и альбита дано соответственно Г.Хелгесоном [43] и Т. Пачесом [49].

Модель развития процесса взаимодействия воды с алюмосиликатами

типа полевых шпатов и альбита для закрытых систем, по Г. Хелгесону и Т. Пачесу, может быть иллюстрирована схемой, изображенной на рис. 2.

Градиент концентрации катиона i (Na и K при преобразовании соответственно альбита и полевых шпатов) принят постоянным для разрушенного слоя на поверхности минералов; скорость растворения подчиняется закону диффузии Фика

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \bar{S}n_i D \frac{1 - \hat{x}_i}{l - \hat{l}}, \quad (II.1)$$

где \bar{q} — число молей i -го компонента (катиона), поступившего в жидкую фазу в результате гидролиза единицы объема минерала; t — время взаимодействия; \bar{S} — площадь поверхности i -го катиона единицы объема породы; D — коэффициент диффузии; n_i — число молей i -го катиона в единице объема минерала; x_i — молярная доля i -го компонента в минерале; \hat{x}_i — молярная доля i -го компонента на поверхности минерала; l — глубина изменения поверхностного слоя альбита, обуславливающая диффузию i -го компонента с начала взаимодействия; \hat{l} — мощность слоя, обусловленная разрушением остаточной структуры минерала.

Количество i -го компонента q_i , выносимого из единицы объема породы в результате разрушения, когда выветрелая поверхность продвигается на величину l , а поверхность полного разрушения на \hat{l}

$$\bar{q}_i = \frac{\bar{S}}{2} n_i (1 - \hat{x}_i) \cdot (l - \hat{l}) + \bar{S} n_i \hat{l}. \quad (II.2)$$

Совместно решая уравнения II.1 и II.2, имеем

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\bar{S}^{-2} n_i^2 D (1 - \hat{x}_i)^2}{2(\bar{q}_i - \bar{S} n_i \hat{l})}.$$

Теперь переменные \bar{q}_i , \hat{x}_i и \hat{l} выражаются как функция времени и легко определяются в зависимости от молярности i -го компонента в растворе.

Как отмечено при рассмотрении процессов растворения солей, на поверхности раздела твердого вещества и раствора должно существовать равновесное состояние

$$\mu_i (\text{пов.}) = \mu_i (\text{раст.}),$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента в твердой и жидкой фазах.

Для идеальных условий

$$\mu_i (\text{пов.}) = \mu_i^0 (\text{пов.}) + RT \ln \hat{x}_i;$$

$$\mu_i (\text{раст.}) = \mu_i^0 (\text{раст.}) + RT \ln m_i,$$

где R и T — соответственно газовая постоянная и абсолютная температура.

Продвижение поверхности \hat{l} , обусловленное разрушением структуры минерала, является функцией времени и может быть оценено увеличением концентрации компонентов, входящих в остаточную структуру минерала.

Для алюмосиликатов это в первую очередь SiO_2 , так как Al накапливается в жидкой фазе в незначительном количестве, быстро образуя малорастворимые соединения.

На основании анализа результатов экспериментального изучения гидролиза силикатов Т. Пачес показал, что

$$\bar{I} = Km_{\text{H}}^{\epsilon} + t\omega,$$

т. е. скорость разрушения силикатов является функцией концентрации водородных ионов pH и времени t . Здесь ω изменяется от 1 до 1/2; ϵ – экспериментальный коэффициент, равный для калиевого полевого шпата 1/3.

В окончательном виде уравнение изменения концентрации i -го компонента (катиона) при взаимодействии подземных вод в закрытой системе с содержащимся в ней алюмосиликатом, по Т. Пачесу, имеет вид

$$m_i = m_{i,a} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{K_n}{m_{i,a}} (t - \bar{t}) \right] \right\} + \bar{m}_i \exp \left[- \frac{K_n}{m_{i,a}} (t - \bar{t}) \right],$$

где $K_n = \frac{\bar{S}n_i D}{L - \bar{I}_1}$ – установившееся положение толщины поверхностной зоны ($L = l - \bar{I}_1$). По экспериментальным данным М. Лягаш [45], толщина этой зоны незначительна и изменяется от 10^{-7} см при 25° до $5 \cdot 10^{-5}$ см при 200°C .

Модель для закрытой системы, построенная на основании экспериментальных данных и пригодная для оценки скорости взаимодействия минерального вещества пород с подземными водами, может применяться лишь при незначительных скоростях движения вод.

Математическая модель изменения концентрации химических компонентов в подземных водах, циркулирующих через пористые среды, описывается законом сохранения масс

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial t} \right)_z = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right)_t - v \left(\frac{\partial m_i}{\partial z} \right)_t,$$

где φ – пористость; z – мощность зоны фильтрации; v – кажущаяся линейная скорость движения воды; t – время циркуляции.

Общий вид уравнения, описывающего изменение концентрации i -го компонента в растворе во времени, по Т. Пачесу, имеет вид

$$m_i = m_{i,a} \left[1 - \exp \left(- \frac{K_n}{m_{i,a}} t_p \right) \right] + m_i^0 \exp \left(- \frac{K_n}{m_{i,a}} t_p \right),$$

где t_p – время фильтрации; $t_p = \bar{t}_{\text{разгр}} - t_{\text{инф}} = \frac{z}{v}$.

Как показано выше, развитие процессов взаимодействия природных вод с минеральным веществом пород свидетельствует о том, что их кинетика зависит от ряда факторов, среди которых основным является механизм массопереноса веществ (H^+), определяющих развитие процесса и отвода продуктов реакции (катионы, SiO_2).

Когда массоперенос осуществляется непосредственно через границу воды и породы, как при растворении, реакция идет весьма быстро. При

массопереносе через слой измененной породы, как бывает при выветривании силикатов, реакция преобразования происходит значительно медленнее. В среднем разность скоростей этих реакций может быть выражена отношением между коэффициентами диффузии в объеме воды и водонасыщенной пористой среде и по весьма ориентировочной оценке составляет около двух порядков.

Однако и в том, и другом случаях главным и необходимым условием развития процессов взаимодействия между водой и породой является отсутствие равновесия между продуктами, находящимися в жидкой фазе, и соответствующим минералом.

В случае хорошо растворимых пород (галит, гипс, кальцит и т. п.) вторичные продукты их изменения не образуются, в результате их растворения в жидкую фазу переходит вся масса кристаллического вещества, и реакция идет до тех пор, пока будет существовать подобное неравновесное состояние.

Более сложно протекает процесс при взаимодействии с водой алюмосиликатов. Как отмечено выше, на поверхности неравновесного с жидкой фазой минерала образуются вторичные продукты, равновесные с данной жидкой фазой. Вследствие значительной пористости вторичных продуктов через находящиеся в них поровые растворы осуществляется диффузионный обмен веществом между свежим минералом и жидкой фазой, который и приводит к постоянному, но весьма медленному изменению данного минерала.

В результате процессов гидролиза происходит изменение показателей среды подземных вод. Изъятие из водного раствора ионов водорода приводит к накоплению OH^- и, следовательно, к весьма значительному повышению pH воды. Ярким примером развития подобного процесса является бассейн оз. Севан, воды которого дренируют мощные толщи кристаллических вулканических пород — базальтов и андезито-базальтов. Их выветривание, сопровождающееся реакциями гидролиза, привело к формированию в межгорной котловине высокощелочного водного раствора с $\text{pH} > 9$. Высокие значения pH (8 — 8,5), замеренные нами в 1971 — 1976 гг. *in situ* в реках, дренирующих вулканогенно-осадочные породы в Аджаро-Триалетии, также связаны с интенсивным гидролизом алюмосиликатов.

Таким образом, в результате процессов гидролиза происходят существенные изменения состава как твердой, так и жидкой фаз. В первом случае, как показано выше, происходит образование новых минеральных форм, во втором — накопление в подземных водах разнообразных компонентов, среди которых преобладают щелочные и щелочноземельные металлы, а также кремнекислота. Примером этого могут служить также воды оз. Севан, дренирующие значительные массы подземных вод, содержащих примерно в равных количествах ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Процесс гидролиза, по-видимому, является одним из важнейших механизмов вовлечения в миграцию вещества первичных изверженных и вулканических пород.

Наиболее интенсивно процесс гидролиза происходит в верхних частях земной коры, являясь одной из наиболее существенных форм выветривания. Реакции гидролиза в земной коре осложняются рядом природных

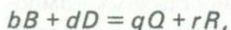
факторов. К ним относятся присутствие в подземных водах CO_2 , органических кислот и т. п., увеличивающих кислотность среды — концентрацию водородных ионов. Поэтому обычно в геологической литературе в реакциях гидролиза участвует CO_2 , хотя, по-видимому, его концентрация, как отмечено выше, определяет количество активных водородных ионов. Вообще же этот процесс полностью не изучен. Многие исследователи рассматривают его как одну из ступеней гидратации минералов. Однако детальное рассмотрение механизма этих процессов не входит в наши задачи.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДА — ПОРОДА

Для определения направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и наиболее вероятных продуктов этого преобразования в настоящее время все шире используются методы термодинамического анализа. Подобный подход к изучению физико-химической эволюции природных систем исходит из принципа локальных равновесий, выдвинутого Д.С. Коржинским [17]. Из этого принципа следует, что необратимый в целом процесс природного минералообразования можно разделить на ряд элементарных в пространстве и времени этапов, для которых выполняются условия термодинамического равновесия. Справедливость этого принципа показана Р.М. Гаррелсом и И.Л. Крайстом [4]; В.А. Жариковым [6], И.А. Карповым, А.И. Киселевым и Ф.А. Летниковым [12]; С.А. Кашиком и И.А. Карповым [14], Г. Хелгесоном [42], Т. Пачесом [48], И. Тарди [50] и другими исследователями путем проверки теоретических моделей на конкретных природных объектах. Ими установлено, что методы равновесной термодинамики дают возможность изучать пути необратимой эволюции природного минералообразования даже для таких неравновесных процессов, как химическое выветривание и гипергенез.

Взаимодействие между горными породами и природными водами можно рассматривать как ряд отдельных химических реакций. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо исходные минералы и вода, конечными — вторичные минералы, а также ионы и нейтральные молекулы, которые перешли в жидкую фазу, или, если начальное минеральное вещество полностью перешло в водный раствор, только накапливающиеся в растворе компоненты.

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



где b , d , q , r — стехиометрические коэффициенты исходных веществ B и D и продуктов реакции Q и R . Исходя из закона действующих масс, термодинамическую константу равновесия подобной реакции можно выразить уравнением

$$\frac{a_Q^q a_R^r}{a_B^b a_D^d} = K_{\text{реак}}^0$$

Энергетически каждая реакция определяется суммой свободных энергий образования продуктов реакций в их свободном состоянии $\Delta G_{\text{реак}}^0 = \sum \Delta G_{\text{прод.реак}}^0$ минус сумма свободных энергий образования исходных веществ в их свободном состоянии $\Delta G_{\text{исх.вещ}}^0$, т. е.

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = \sum \Delta G_{\text{прод.реак}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх.вещ}}^0 \quad (11.3)$$

Свободная энергия реакции в стандартном состоянии $\Delta G_{\text{реак}}^0$ связана с константой равновесия следующей зависимостью:

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = -RT \ln K_{\text{реак}}$$

которая при 25 °С и 10⁵ Па принимает вид

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = -1,364 \lg K_{\text{реак}} \quad (11.4)$$

Используя понятие "активность", уравнение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) запишем в виде

$$\Delta G_{\text{реак}} = RT \ln \frac{a_{\text{прод.реак}}}{a_{\text{исх.вещ}}} - RT \ln K^0$$

Как известно, при $\Delta G_{\text{реак}} < 0$ реакция идет вправо, при $\Delta G > 0$ — влево. При $\Delta G_{\text{реак}} \approx 0$ между исходными и конечными продуктами устанавливается равновесие, т. е.

$$\lg K_{\text{реак}}^0 = \lg \frac{a_{\text{прод.реак}}}{a_{\text{исх.вещ}}}$$

Переходя к десятичным логарифмам, это уравнение можно записать в виде

$$\frac{\Delta G_{\text{реак}}}{2,303 T} = \lg \frac{a_{\text{прод.реак}}}{a_{\text{исх.вещ}}} - \lg K_{\text{реак}}^0$$

т. е.

$$\lg \frac{K_{\text{реак}}^{\text{II}}}{\frac{a_{\text{прод.реак}}}{a_{\text{исх.вещ}}}} = -\frac{\Delta G_{\text{реак}}}{2,303 T}$$

Используя эти соотношения, можно подойти к оценке сравнительной агрессивности природных вод по отношению практически к любому минералу. Такая величина показывает степень неравновесности природных вод с минеральным веществом. Агрессивность природных вод по отношению к определенному минералу рассчитывается для конкретной системы, содержащей химические элементы, входящие в состав данного минерала при 25 °С и 10⁵ Па, т. е. в стандартных условиях, близких к условиям поверхностных и приповерхностных частей земной коры.

Агрессивность природных вод к любому минералу вычисляется по

$$A = \lg \frac{K_{\text{реак}}^0}{\frac{a_{\text{прод. реак}}}{a_{\text{исх. вещ}}}} = \lg \frac{K_{\text{реак}}^0}{Q},$$

где Q — квотант реакции [4].

Показатель агрессивности A связан с показателем неустойчивости (deseguilbrium index [48]) $I = \lg \frac{Q}{K^0}$ соотношением $A = -I$.

Чем больше величина A , тем в большей степени рассматриваемая система неравновесна и тем большей агрессивностью обладают природные воды по отношению к изучаемому минералу.

Изучение агрессивности различных типов природных вод по отношению к основным породообразующим минералам является первым и необходимым шагом в изучении процессов взаимодействия в системе вода — порода в ходе химического выветривания, переноса, седиментации и диагенеза. Сравнение показателей агрессивности различных типов природных вод конкретного района по отношению к определенному минералу позволяет судить о вероятных тенденциях преобразования минерального вещества на перечисленных выше этапах. Установление степени агрессивности каких-либо типов природных вод по отношению к основным породообразующим минералам дает возможность выявить наиболее вероятные минеральные ассоциации, стабильные в условиях данной гидрогеохимической среды. В то же время необходимо отметить, что подобные исследования не дают представления о кинетике процесса.

Для вычисления показателя агрессивности в практике необходимо определить: константы равновесия реакций взаимодействия воды и минералов, коэффициенты активности ионов и нейтральных молекул в водном природном растворе.

Константа равновесия в стандартных условиях определяется по уравнениям (II.3) и (II.4) с использованием свободной стандартной энергии образования минералов, участвующих в реакции, и соединений, находящихся в водных растворах.

Нами рассчитаны константы равновесия для наиболее характерных реакций гипергенного преобразования основных породообразующих минералов: оливинов (фаялита, форстерита), пироксенов (диопсида, геденбергита, энстатита, гиперстена, эгирина), амфиболов (антофиллита, тремолита, актинолита), фельдшпатоидов (нефелина, лейцита), полевых шпатов (микроклина, альбита, анортита), слюд (мусковита, флогопита), хлоритов (пеннина), глин (иллита, монтмориллонита, каолинита), гидроокислов (гипсита), карбонатов (кальцита, доломита) и сульфатов (гипса, ангидрита). Выбор минералов помимо целесообразности рассмотрения определялся наличием сведений о свободной энергии их образования.

Исходные термодинамические параметры основных породообразующих

щих минералов, нейтральных молекул и ионов в водных растворах, использованные для расчетов, приведены в табл. 4 и 5.

Для гидроокислов, карбонатов и сульфатов рассмотрены реакции растворения; для силикатов — реакции их гидролитической диссоциации, для оливинов, пироксенов и амфиболов — полной диссоциации, а для алюмосиликатов — с образованием гиббсита или каолинита, т. е. реакции латеритизации и каолинитизации, являющиеся наиболее характерными тенденциями преобразования минерального вещества при процессах выветривания и гипергенеза. Рассмотрены также реакции монтмориллонитизации и гидрослюдиизации полевых шпатов и некоторых других минералов (табл. 6—11). В табл. 6—11 и далее квадратными скобками показаны активности соответствующих ионов и молекул, которые рассчитываются по формуле

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

где $\gamma_{\text{и}}$ — коэффициент активности; $C_{\text{и}}$ — аналитически определенные концентрации, моль/л.

Как правило, процессы выветривания, переноса и осадконакопления протекают в термодинамических условиях, близких к стандартным (10^5 Па и 25°C). Давление практически постоянно, а температура изменяется в очень незначительных пределах — от 0 до 40°C , для которых температурную поправку вводить нецелесообразно.

В качестве примера рассмотрим реакцию каолинитизации альбита



$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = -3,06 \text{ кДж/моль}; \lg K_{\text{реак}}^0 = 0,26.$$

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

$$\frac{a_{\text{прод. реак}}}{a_{\text{исх. вещ}}} = \frac{[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]^4 [\text{Na}^+]^2}{[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}]^9}.$$

Поскольку активность кристаллических веществ равна единице, то последнее уравнение, превращаемое для неравновесных условий в уравнение quotанта реакции, приобретает вид

$$Q = \frac{a_{\text{прод. реак}}}{a_{\text{исх. вещ}}} = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4^0] [\text{Na}^+]^2}{[\text{H}^+]^2}.$$

Для нейтральных молекул коэффициентов активности по Р.М. Гаррелсу и Ч.А. Крайсту [4], принимаются равными единице. В многочисленных руководствах рассматриваются различные методы вычисления коэффициентов активности ионов, однако они обычно применимы лишь для небольшого предела концентраций. Поэтому нами рассчитаны и построены кривые зависимости коэффициентов активности K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- от ионной силы в широком диапазоне последней (рис. 3). На теоретическом обосновании расчета коэффициентов активности здесь остано-

Термодинамические свойства породообразующих минералов при 298,15 К и 10⁵ Па

Минерал	Формула	Индекс	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔG_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·градус	Автор
1	2	3	4	5	6	7
Кварц	SiO ₂	<i>Q</i>	-911,37	-856,92	41,36	[27]
Галит	NaCl	<i>Gt</i>	-411,69	-384,65	72,17	[27]
Кальцит	CaCO ₃	<i>Cal</i>	-1207,41	-1128,88	91,76	[27]
Ангидрит	CaSO ₄	<i>Ang</i>	-1434,88	-1322,44	105,49	[27]
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	<i>G</i>	-2023,43	-1798,05	194,23	[27]
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Dlt</i>	-2315,69	-2152,94	155,26	[27]
Гиббсит	Al(OH) ₃	<i>Gb</i>	-1295,15	-1150,39	70,12	[27], [11]
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	<i>Fa</i>	-1480,88	-1380,04	145,25	[27]
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	<i>Fo</i>	-2173,37	-2054,32	95,23	[27]
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	<i>Di</i>	-3207,69	-3033,47	143,16	[27]
Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	<i>Gd</i>	-2837,69	-2677,37	-	[11]
Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>En</i>	-3099,73	-2937,23	135,79	[27]
Гиперстен	FeMgSi ₂ O ₆	<i>Hy</i>	-2755,64	-2592,81	-	[11]
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	<i>Eg</i>	-2743,08	-2567,64	-	[27]
Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Ant</i>	-12096,70	-11370,01	534,97	[27]
Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Trm</i>	-12364,19	-11617,82	549,20	[27]
Актинолит	Ca ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Akt</i>	-	-10985,32	-	[11]
Эпидот	Ca ₂ Fe ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) ₂	<i>Ep</i>	-	-5205,71	-	[11]
Нефелин	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ne</i>	-2054,9	-1939,79	124,32	[27]
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	<i>Le</i>	-3021,28	-2853,89	184,18	[27]
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	<i>Mr</i>	-3961,08	-3737,38	219,76	[27]

Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ab</i>	-3922,91	-3700,34	210,14	[27]
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>An</i>	-4225,35	-4000,56	202,60	[27]
Анальцим	NaAlSi ₂ O ₆ · 2H ₂ O	<i>Anc</i>	-3288,10	-3068,34	234,41	[11]
Леонгардит	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ · 7H ₂ O	<i>Ln</i>	-14212,31	-13162,04	922,59	[11]
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mu</i>	-5949,98	-5569,05	288,83	[27]
Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Phl</i>	-6562,38	-5878,11	319,81	[12]
Аннит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ann</i>	-5319,98	-4850,3	-	[11]
Мг-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Chl</i>	-8831,79	-8182,79	468,83	[42]
Fe-леннин	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Pn</i>	-	-7536,26	-	[11]
Иллит	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Il</i>	-5821,89	-5445,90	277,95	[42]
К-монтморил- лонит	K _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>K-mnt</i>	-5730,29	-5356,41	265,39	[42]
Na-монтморил- лонит	Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Na-mnt</i>	-5721,59	-5348,70	262,88	[42]
Mg-монтморил- лонит	Mg _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mg-mnt</i>	-5710,29	-5338,57	256,18	[42]
Ca-монтморил- лонит	Ca _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ca-mnt</i>	-5726,36	-5354,89	256,18	[42]
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<i>Klt</i>	-4100,61	-3779,96	203,02	[27]
Ломонтит	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ · 4H ₂ O	<i>Lm</i>	-7250,86	-6697,56	481,43	[12]

Примечание.

Здесь и далее приводятся термодинамические параметры, пересчитанные из килокалорий в килоджоули.

Таблица 5

Термодинамические свойства ионов и нейтральных молекул
в водном растворе при 298,15 К
(по Г.Б. Наумову, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковскому [27])

Ион, молекула	Молярная и ионная масса, г/моль	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔG_f^0 , кДж/моль
Al ³⁺	26,99	-531,62	-492,23
HCO ⁻	61,02	-692,32	-587,13
CO ²⁻³	60,01	-677,46	-528,15
CO ²	44,01	-339,71	-394,59
Ca ²⁺	40,08	-542,92	-552,97
Cl ⁻	35,46	-167,23	-131,31
Fe ²⁺	55,85	-92,64	-92,30
Fe ³⁺	55,85	-50,78	-17,87
H ⁺	1,008	0	0
H ₂ O	18,02	-285,97	-237,29
O ₂	32,0	-11,72	-16,32
K ⁺	39,10	-252,42	-282,79
Mg ²⁺	24,32	-461,97	-455,48
Na ⁺	22,99	-240,56	-262,34
OH ⁻	17,01	-230,10	-157,35
H ₄ SiO ⁰ ₄	96,12	-1462,84	-1308,71
SO ²⁻⁴ ₄	96,07	-909,70	-744,19

ливаться не будем, так как они достаточно подробно обсуждены ранее [7].

Установление вероятных тенденций преобразования минерального вещества в гидрогеохимических средах, отвечающих по составу основным типам природных вод, которые контролируют современные процессы седименто-литогенеза, возможно также путем использования диаграмм полей устойчивости минералов, построенных в различных координатах, характеризующих эти среды.

Например, уравнение константы равновесия реакции каолинитизации хлорита $Chl + 10H_2O = K/t + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Mg^{2+}$ после логарифмирования можно представить в виде

$$\lg K_{\text{реак}}^0 = 5 \lg \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} + \lg [H_4SiO_4^0].$$

Полученная зависимость является уравнением прямой в координатах $\lg \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2}$ и $\lg [H_4SiO_4^0]$, разграничивающей поля устойчивости хлорита и каолинита в системе $H_2O - HCl - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ (прямая 3, рис. 4.).

Поле, расположенное выше этой прямой, характеризуется устойчивостью хлорита, ниже — каолинита. Точки, находящиеся на прямой, отвечают условиям, при которых оба минерала могут быть равновесны.

В таких координатах можно также построить прямые, разграничивающие поля устойчивости, и других пар минералов (см. рис. 4): гиббсит — каолинит (прямая 2), Mg-хлорид — Mg-монтмориллонит (прямая 5),

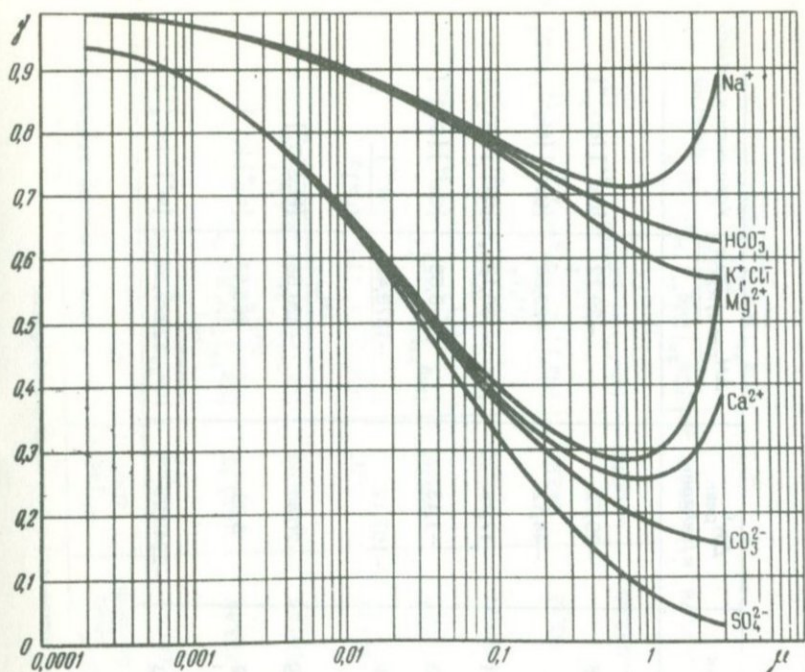


Рис. 3. Зависимость коэффициентов ионов γ от ионной силы раствора μ

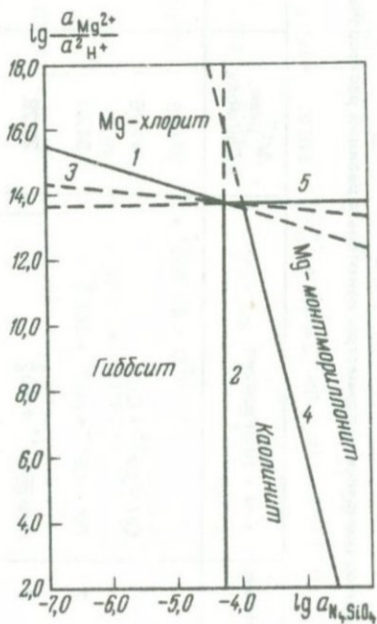


Рис. 4. Особенности построения диаграмм устойчивости силикатных минералов на примере системы $HCl - H_2O - CO_2 - Al_2O_3 - MgO - SiO_2$ при $25^\circ C$ и 10^5 Па.

Прямые равновесных состояний: 1 — по уравнению 9, в табл. 8; 2 — по уравнению 16 в табл. 8; 3 — по уравнению 9 в табл. 9; 4 — по уравнению 14 в табл. 9; 5 — по уравнению 5 в табл. 10

Таблица 6

Термодинамические параметры некоторых реакций растворения и окисления

Номер	Реакция	$\Delta G^0_{\text{реак}}$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H^0_{\text{реак}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}$, Дж/г	Уравнение квантанта реакции
1	$CaI = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	47,76	-8,36	-29,72	-29,72	$[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$
2	$DIt = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	84,01	-14,7	-44,12	-23,86	$[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]^2$
3	$Ang = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	25,28	-4,41	-17,75	-130,18	$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]$
4	$G = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	25,87	-4,53	-1,13	-6,53	$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]$
5	$Gb + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	-53,75	9,41	-107,12	-1373,43	$\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$
6	$Q + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	21,54	-3,99	-20,47	-336,55	$[H_4SiO_4^0]$
7	$Gt = Na^+ + Cl^-$	-8,99	1,58	3,89	665,57	$[Na^+] [Cl^-]$
8	$2Pr + 7,5O_2 + 7H_2O = 2Fe(OH)_3 +$ $+ 4SO_4^{2-}$	-1292,85	226,43	-2948,93	-12289,26	$[H^+]^8 [SO_4^{2-}]^4$

Таблица 7

Термодинамические параметры реакций гидролитического разложения оливинов, пироксенов и амфиболов

Номер	Реакция	$\Delta G^\circ_{\text{реак}}$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H^\circ_{\text{реак}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}$, Дж/г	Уравнение кванта реакции
1	$Fe + 4H^+ = H_4SiO_4^0 + 2Fe^{2+}$	-113,27	19,8	-167,23	-820,58	$\frac{[Fe^{2+}]^2 [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
2	$Fo + 4H^+ = H_4SiO_4^0 + 2Mg^{2+}$	-165,35	29,0	-213,40	-1516,38	$\frac{[Mg^{2+}]^2 [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^4}$
3	$Di + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Ca^{2+} + Mg^{2+}$	-117,79	20,5	-150,95	-696,93	$\frac{[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^4}$
4	$Gd + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Fe^{2+} + Ca^{2+}$	-110,72	19,4	-151,62	-611,07	$\frac{[Fe^{2+}] [Ca^{2+}] [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^4}$
5	$En + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ 2Mg^{2+}$	-154,21	27,0	-177,95	-886,09	$\frac{[Mg^{2+}]^2 [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^2}$
6	$Hy + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Fe^{2+} + Mg^{2+}$	-97,78	17,05	-152,71	-657,20	$\frac{[Fe^{2+}] [Mg^{2+}] [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^2}$
7	$Eg + 4H^+ + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Na^+ + Fe^{2+}$	49,77	-8,71	56,13	242,96	$\frac{[Na^+] [Fe^{2+}] [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^4}$
8	$Ant + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 7Mg^{2+}$	-389,59	68,4	-552,05	-706,85	$\frac{[Mg^{2+}]^7 [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
9	$Trm + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 5Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$	-336,76	68,0	-446,78	-551,21	$\frac{[Ca^{2+}]^2 [Mg^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
10	$Akt + 14H^+ + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 2Ca^{2+} + 5Fe^{2+}$	846,62	-148,5	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 [Fe^{2+}]^5 [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^{14}}$
11	$Ep + 13H^+ = 3H_4SiO_4^0 + 2Ca^{2+} +$ $+ 3Fe^{2+} + H_2O$	-340,57	59,7	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 [Fe^{2+}]^3 [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^3}$

Таблица 8

Термодинамические параметры реакций гибситизации плагиоклазов, слюд и глин

Номер	Реакция	$\Delta G_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}$, Дж/г	Уравнение квотанта реакции
1	$Ne + H^+ + 3H_2O = H_4SiO_4^0 + Na^+ + Gb$	-65,55	11,48	-70,22	-494,28	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]}{[H^+]}$
2	$Lc + H^+ + 5H_2O = Gb + 2H_4SiO_4^0 + K^+$	-10,21	1,78	-6,59	-30,18	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
3	$Mr + H^+ + 7H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+$	39,18	-6,36	42,30	151,95	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
4	$Ab + 2H^+ + 7H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + Na^+$	22,60	-3,96	15,97	60,86	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
5	$An + H^+ + 6H_2O = 2Gb + 2H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	-46,80	8,20	-86,69	-345,05	$\frac{[Ca^{2+}][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^2}$
6	$Mu + H^+ + 9H_2O = 3Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+$	44,49	-7,80	43,89	80,92	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
7	$Phl + 7H^+ + 3H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+ + 3Mg^{2+}$	-135,75	23,77	-201,76	-481,55	$\frac{[K^+][Mg^{2+}][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
8	$Ann + 7H^+ + 3H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+ + Fe^{2+}$	74,01	12,95	-20,57	-40,18	$\frac{[K^+][Fe^{2+}][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
9	$Chl + 10H^+ = 2Gb + 3H_4SiO_4^0 + 5Mg^{2+}$	-321,53	56,2	-425,80	-765,95	$\frac{[Mg^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
10	$Pn + 10H^+ = 2Gb + 3H_4SiO_4^0 + 5Fe^{2+}$	847,83	-148,1	-	-	$\frac{[Fe^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{10}}$
11	$10I + 11H^+ + 89H_2O = 23Gb + 35H_4SiO_4^0 + 6K^+ + 2,5Mg^{2+}$	483,78	-84,6	369,89	96,32	$\frac{[K^+]^6[H_4SiO_4^0]^{35}[Mg^{2+}]^{2,5}}{[H^+]^{11}}$

12	$3K = mnt + 29H_2O = 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + K^+$	177,91	-31,1	182,95	163,55	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]}$
13	$3Na = mnt + H^+ + 29H_2O = 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + Na^+$	171,08	-29,9	168,67	152,96	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]}$
14	$6Mg = mnt + 2H^+ + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	359,03	-62,7	288,71	132,15	$\frac{[Mg^{2+}][H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^+]}$
15	$6Ca = mnt + 2H_2O + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	359,57	-63,00	304,19	138,26	$\frac{[Ca^{2+}][H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^+]^2}$
16	$Klt + 5H_2O = 2Gb + 2H_4SiO_4^0$	48,26	-8,44	45,52	176,31	$[H_4SiO_4^0]$

Таблица 9

Термодинамические параметры реакций каолинизации плагиоклазов, слюд и глин

Номер	Реакция	$\Delta G_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}$, Дж/г	Уравнение квотанта реакции
1	$Ne + 2H^+ + H_2O = Klt + 2Na^+$	-186,32	32,6	-185,96	-654,52	$\frac{[Na^+]^2}{[H^+]}$
2	$Le + 2H^+ + 5H_2O = Klt + 2H_4SiO_4^0 + 2K^+$	-68,27	5,95	-58,71	-134,49	$\frac{[K^+]^2[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
3	$2Mr + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+$	-30,09	2,63	-39,07	-70,20	$\frac{[K^+]^2[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
4	$2Ab + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2Na^+$	-3,06	0,26	-13,58	-25,87	$\frac{[Na^+]^2[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
5	$An + 2H^+ + H_2O = Klt + Ca^{2+}$	-92,51	16,7	-132,15	-526,26	$\frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2}$

Продолжение табл. 9

Номер	Реакция	$\Delta G_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H_{\text{реак}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}^0$, Дж/г	Уравнение кванта реакции
6	$2Mu + 2H^+ + 3H_2O = 3Klt + 2K^+$	-55,46	4,85	-48,79	-44,96	$\frac{[K^+]}{[H^+]}$
7	$2Phl + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 6Mg^{2+}$	-319,75	56,00	-417,88	-262,21	$\frac{[K^+][Mg^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^7}$
8	$2Ann + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 6Fe^{2+}$	-192,09	16,8	-86,67	-84,64	$\frac{[K^+][Fe^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^7}$
9	$Chl + 10H^+ = Klt + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Mg^{2+}$	-369,79	64,8	-471,32	-847,83	$\frac{[Mg^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]}{[H^+]^{10}}$
10	$Pn + 10H^+ = Klt + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Fe^{2+}$	-799,53	140,0			$\frac{[Fe^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]}{[H^+]^{10}}$
11	$20Il + 22H^+ + 63H_2O = 7Klt + 24H_4SiO_4^0 + 12K^+ + 5Mg^{2+}$	-109,08	19,0	-307,23	-40,02	$\frac{[K^+]^{12}[Mg^{2+}]^5[H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^+]^{22}}$
12	$6iK - mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2K^+$	101,27	-8,9	47,24	21,09	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^{14}}{[H^+]^2}$
13	$6Na - mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2Na^+$	96,97	-8,4	18,69	8,46	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]^4}{[H^+]^2}$
14	$6Mg - mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	104,57	-18,3	-29,95	-13,69	$\frac{[Mg^{2+}][H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^2}$
15	$6Ca - mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	105,03	-18,35	-14,46	-6,57	$\frac{[Ca^{2+}][H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^2}$

Таблица 10

Термодинамические параметры реакций монтмориллонитизации плагиоклазов и глин

Номер	Реакция	$\Delta G_{\text{реак}}^{\circ}$ кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}$	$\Delta H_{\text{реак}}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}$ Дж/г	Уравнение quotанта реакции
1	$7Mr + 6H^{+} + 20H_2O = 3K\text{-}mnt + 10H_4SiO_4^0 + 6K^{+}$	57,35	-4,77	113,15	58,06	$\frac{[K^{+}]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^{+}]^3}$
2	$7Ab + 6H^{+} + 20H_2O = 3Na\text{-}mnt + 10H_4SiO_4^0 + 6Na^{+}$	-58,98	5,51	-56,89	-30,98	$\frac{[Na^{+}]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^{+}]^3}$
3	$7An + 12H^{+} + 8H_4SiO_4^0 = \pm 6\text{-}Ca\text{-}mnt + 16H_2O + 6Ca^{2+}$	-770,47	67,5	-911,04	-518,02	$\frac{[Ca^{2+}]^3}{[H^{+}]^6 [H_4SiO_4^0]^4}$
4	$14Phl + 96H^{+} = 6Mg\text{-}mnt + 20H_4SiO_4^0 + 16H_2O + 14K^{+} + 41Mg^{2+}$			-1502,10	-257,10	$\frac{[K^{+}]^{14} [Mg^{2+}]^{41} [H_4SiO_4^0]^{20}}{[H^{+}]^{96}}$
5	$7Chl + 10H^{+} + H_4SiO_4^0 = 6Mg\text{-}mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+}$	-2693,11	470,5	-3269,31	-870,13	$\frac{[Mg^{2+}]^{34}}{[H^{+}]^{10} [H_4SiO_4^0]}$
6	$7Ol + 55H^{+} + 8H_4SiO_4^0 = 69Mg\text{-}mnt + 44H_2O + 42K^{+} + 6Mg^{2+}$	-1730,83	302,5	-730,87	-27,17	$\frac{[K^{+}]^{42} [Mg^{2+}]^6}{[H^{+}]^{55} [H_4SiO_4^0]^8}$

Таблица 11

Термодинамические параметры реакций гидрослюдизации калиевого полевого шпата, плагиоклазов и биотита

Номер	Реакция	$\Delta G_{\text{реак}}^{\circ}$, кДж/моль	$\lg K_{\text{реак}}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{реак}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак}}^{\circ}$, Дж/г	Уравнение кватанта реакции
1	$2,3Mr + 7,2H_2O + 1,2H^+ + 0,25Mg^{2+} = // + 1,7K^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	42,11	-7,375	60,30	94,18	$\frac{[K^+]^{1,7} [H_4SiO_4]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [Mg^{2+}]^{0,25}}$
2	$2,3Ab + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 7,2 H_2O + 0,25Mg^{2+} = // + 2,3Na^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	3,95	0,691	0,25	-0,41	$\frac{[Na^+]^{2,3} [H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [K^+]^{0,6}}$
3	$1,15An + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 0,25Mg^{2+} + 1,2H_4SiO_4^0 = // + 1,15Ca^{2+} + 2H_2O$	-101,76	17,823	-136,68	-473,10	$\frac{[Ca^{2+}]^{1,15}}{[H^+]^{1,5} [K^+]^{0,6}}$
4	$2,3Ph + 1,5H^+ = // + 1,7K^+ + 6,65Mg^{2+} + 3,4H_4SiO_4^0 + 2H_2O$	-435,51	76,27	-465,21	-484,65	$\frac{[Mg^{2+}]^{6,65} [K^+]^{1,7}}{[H^+]^{1,5}}$

Mg-монтмориллонит — каолинит (прямая 4) и Mg-хлорит — гиббсит (прямая 1).

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

Диаграммный метод оценки устойчивости породообразующих минералов получил развитие в последние годы благодаря работам Р.М. Гаррелса [4] и Г. Хелгессона [44], рассчитавших на ЭВМ несколько десятков диаграмм для различных систем в интервале температур от 0 до 500 °С. Некоторые из них приведены на рис. 20—23. Наличие большого числа диаграмм для различных систем, в комплексе отвечающих составу многих типов природных вод, позволяет выделить наиболее вероятные стабильные минеральные ассоциации для реальных гидрогеохимических сред.

Изучение агрессивности природных вод по отношению к породообразующим минералам, а также анализ диаграмм устойчивости позволили установить основные теоретические закономерности влияния содержащихся в природных водах компонентов на устойчивость породообразующих минералов.

Обычно в основу классификации природных вод положены их различия по анионному и катионному составу. В соответствии с этим большинство исследователей раньше рассматривали особенности взаимодействия природных вод различных типов с породами. Однако, как показывает анализ уравнений гидролиза силикатов и комплексных диаграмм их устойчивости, содержащиеся в природных водах многие анионы не оказывают решающего влияния на изменение устойчивости силикатных минералов. Они лишь косвенно, в сумме с катионами, определяют величину ионной силы, от которой зависят коэффициенты активности.

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

Наибольшее влияние на устойчивость силикатных минералов и на характер их изменения оказывают водородные ионы, замещающие ионы металлов в кристаллической решетке силикатов, а также способствующие выводу окислов алюминия и кремния. Значительную роль играют, кроме того, входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов магний, калий, натрий, кальций и железо.

Отметим общие закономерности влияния химического состава природных вод на изменение минерального вещества пород. Высокие концентрации H^+ в природных водах обуславливают интенсивное развитие гидролитической диссоциации силикатов, низкие — ограничивают этот процесс образованием хлоритов и гидрослюд.

Гидролитическому разложению также способствуют низкие концентрации K, Na, Mg, Ca. Высокие концентрации этих катионов препятствуют диссоциации силикатов, преобразование которых в подобных условиях ограничивается промежуточными стадиями (гидрослюдизация, хлорити-

зация, монтмориллонитизация). Следует отметить, что наибольшей устойчивостью в этом случае обладают силикаты, в кристаллическую решетку которых входит катион, имеющий наибольшую активность в данной гидрогеохимической среде.

На конечный результат гидролиза силикатов решающее влияние оказывает содержание в природных водах соединений кремния, в основном $H_4SiO_4^0$. Низкие концентрации $H_4SiO_4^0$ ($lg a_{H_4SiO_4^0} > 4,0$) обуславливают разрушение глинистых минералов и образование гиббсита. В интервале $lg a_{H_4SiO_4^0}$ от 3 до 4 гидролиз большей частью заканчивается образованием каолинита, а при $lg a_{H_4SiO_4^0} < 3$ — монтмориллонитов.

Приведенные закономерности влияния состава вод на изменение минерального вещества являются лишь общей схемой. Для получения конкретных данных необходимо на основе химического анализа природных вод рассматриваемого типа провести весь комплекс термодинамических расчетов — от вычисления агрессивности по отношению к изучаемым минералам до построения соответствующих диаграмм для установления равновесных минеральных ассоциаций.

Глава III

МЕХАНИЗМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МАССОПЕРЕНОСА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Перемещение растворенных в подземных водах природных соединений, находящихся в виде ионов, ионных пар, ассоциаций, комплексов и т. п., осуществляется в результате действия двух взаимосвязанных процессов: конвекции и диффузии [17]. В общем виде оно описывается уравнением конвективной диффузии, согласно которому поток вещества

$$I = I_{\text{конв}} + I_{\text{диф}}. \quad (III.1)$$

Конвекция — это перенос частиц растворенного вещества в жидкости в процессе ее движения. Конвективный поток вещества

$$I_{\text{конв}} = \bar{v}C,$$

где \bar{v} — действительная скорость движения жидкости; C — концентрация вещества.

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

Молекулярная диффузия в подземных водах, находящихся в толще водовмещающих пород, происходит так же, как и в свободной среде, т. е. процесс переноса вещества в системе обуславливается тепловым движением частиц. Последний процесс протекает в жидкости постоянно и носит название самодиффузии. Однако неоднородность внутри системы и

воздействие внешних полей приводят к возникновению направленных диффузионных потоков.

Связь среднего смещения частиц с коэффициентом диффузии выражается зависимостью

$$\Delta^{-2} = 2DT.$$

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

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

$$I_{\text{диф}} = I_C + I_T + I_P,$$

где I_C — концентрационный диффузионный поток ($I_C = -D_C \text{grad } C$. Здесь D_C — коэффициент молекулярной диффузии, $\text{grad } C$ — градиент концентрации, направленный в сторону уменьшения концентрации); I_T — поток термодиффузии ($I_T = -D_I \text{grad } T$. Здесь D_I — коэффициент термодиффузии, равный примерно $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $\text{grad } T$ — градиент температуры, направленный в сторону снижения температуры); I_P — поток бародиффузии ($I_P = -D_P \text{grad } P$. Здесь D_P — коэффициент бародиффузии, равный примерно $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}\cdot\text{Па}$, $\text{grad } P$ — градиент давления, направленный в сторону увеличения давления).

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

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

Следовательно, при $v = 0$ концентрационная диффузия играет основную роль в переносе растворенных веществ и с достаточной степенью достоверности поток молекулярной диффузии может быть выражен уравнением

$$I_D = -D_C \text{grad } C.$$

Значения коэффициентов диффузии наиболее распространенных соединений в среднем сравнительно близки, находясь в пределах одного порядка, и выражаются зависимостью $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

При изучении диффузии в пористой породе, в которой распространяются растворенные в подземных водах вещества, необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии. По Л.И. Клинкамбергу, он определяется формулой

$$D' = D_0 \frac{m}{L_{\phi}},$$

где D_0 — диффузия в объеме воды; m — пористость среды; L_{ϕ} — литологический фактор (изменяется от 0,5 до 4).

Получаемые по этому уравнению значения эффективного коэффициента диффузии на порядок ниже коэффициентов молекулярной диффузии. Так, для песков эффективный коэффициент диффузии равен $2,6 \times 10^{-6}$ см²/с. В среднем эффективный коэффициент диффузии для большей части встречающихся в подземных водах соединений, получаемый по экспериментальным данным, колеблется в пределах $10^{-5} - 10^{-6}$ см²/с.

Решение уравнения молекулярной диффузии для различных граничных условий дано многими исследователями (С.И. Смирнов, В.С. Голубев и А.А. Гарибянц и др.).

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

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \Delta C - v \text{grad}(C).$$

Общее уравнение конвективной фильтрационной диффузии является линейным дифференциальным уравнением в частных производных с переменными коэффициентами. Его решение возможно лишь для определенных начальных и граничных условий, в качестве которых обычно задается концентрация на границе области диффузии. Подобные решения даны рядом исследователей в связи с изучением процессов выщелачивания солей в основании гидротехнических сооружений, распространения фронта загрязнения (В.М. Шестаков, Н.Н. Веригин, А.Е. Орадовская, В.И. Лялько, М.М. Митник) и рассеяния рудных элементов (С.П. Албул), газов (В.С. Голубев, А.А. Гарибянц) и хлористого натрия (С.И. Смирнов).

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

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (III.2)$$

Из уравнения (III.2) следует, что в свободной среде массоперенос в направлении потока осуществляется по принципу поршневого вытеснения, а в направлении, нормальном к потоку, — в результате молекулярной диффузии.

В отличие от этого случая в пористой среде вследствие хаотического строения порового пространства и неоднородности внутриворонковых полей скорости происходит рассеяние растворенного вещества. Такой процесс находит отражение, например, в размывании фронта, разделяющего различные жидкости или растворы солей (гидродисперсия). Существенно возрастает диффузионный перенос и по нормали к направлению движения жидкости. Такие изменения описываются приведенными выше уравнениями фильтрационной и конвективной диффузии, с введением в них коэффициента фильтрационной диффузии. Строго теоретическое определение его отсутствует, однако экспериментальные исследования, выполненные рядом исследователей, показали, что он зависит от скорости и направления фильтрации и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$D_{\phi} = D_0 + \lambda \bar{v}, \quad (III.3)$$

где \bar{v} — скорость фильтрации; λ — коэффициент, зависящий от структуры и направления фильтрационного потока, а также от характера рассеивающих свойств пористой среды.

Величина λ имеет размерность длины и пропорциональна диаметру частиц водовмещающих пород α

$$\lambda = \lambda_0 \alpha.$$

По данным экспериментальных работ В.А. Бауна, величина λ для мелкозернистых песков равна 0,1 мм. Поскольку в среднем $D_0 = n \cdot 10^{-6}$, то из уравнения (III.3) следует, что при скорости движения воды меньше 10^{-5} см коэффициент фильтрационной диффузии становится равным коэффициенту молекулярной диффузии.

В связи с различием массопереноса по направлению течения жидкости и перпендикулярно к нему (последнее при наличии градиента концентрации не только по направлению движения, но и нормально к нему) вводятся коэффициенты продольной D_L и поперечной D_{\perp} фильтрационной диффузии. Численные значения коэффициентов продольной и поперечной фильтрационной диффузии в зависимости от скорости фильтрации варьируют в широких пределах.

С.И. Смирнов в 1971 г. обобщил обширные экспериментальные данные по продольной и поперечной фильтрационной диффузии. По его данным, коэффициент продольной фильтрационной диффузии в интервале скорости $3,2 \cdot 10^{-4} - 4,13$ см/с изменяется от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,0$ см²/с. Коэффициент поперечной фильтрационной диффузии меньше коэффициента продольной диффузии, и чем больше скорость, тем эта разница более резко выражена. При малой скорости фильтрации отношение D_L/D_{\perp} составляет обычно несколько единиц (в среднем 1,5 — 3), при высоких скоростях фильтрации оно значительно увеличивается, достигая 50 и более.

Большое значение приобретает изучение проблемы преобладания того или иного механизма массопереноса различных химических элементов в отдельных участках земной коры, что позволяет более углубленно подойти к рассмотрению важнейших геологических процессов, связанных с перераспределением вещества в жидкой фазе (эпигенез, химическое выветривание, рудообразование, разрушение месторождений полезных ископаемых, карст, формирование химического состава подземных вод и т. п.).

Из уравнения (III.1) следует, что для определения соотношения между конвективным и диффузионным потоками следует рассмотреть отношение $I_{\text{конв}}/I_{\text{диф}}$. Введя параметры, характеризующие $I_{\text{конв}}$ и $I_{\text{диф}}$, получим, что $I_{\text{конв}}/I_{\text{диф}} = \bar{v}L/D_C$, где L — характерный линейный размер, в пределах которого происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения ($\text{grad } C = \frac{C_K - C_0}{L}$). Безразмерная величина $\frac{\bar{v}L}{D_C}$, называемая критерием Пекле (Pe), может быть получена так же, как и произведение безразмерных критериев Рейнольдса и Прандля, т. е. $Pe = RePr$.

Критерий Рейнольдса показывает характер движения жидкости и равен $Re = \bar{v}L/\nu$, где ν — коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Критерий Прандля носит название диффузионного и показывает отношение коэффициента кинематической вязкости к коэффициенту диффузии $Pr = \nu/D_C$. Поскольку величины ν и D_C для верхней части земной коры являются сравнительно постоянными и каждая варьирует в пределах одного порядка, то величина критерия Прандля также сравнительно устойчива и находится в пределах $10^3 - 10^4$.

Большое значение критерия Прандля, как показал В.Г. Левич, свидетельствует о том, что уже при весьма малой скорости перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его при помощи молекулярной диффузии. Таким образом, критерий Пекле контролируется в основном критерием Рейнольдса, при сравнительно малых значениях которого он становится больше единицы. По тому, велико ли число Пекле по сравнению с единицей или мало, можно судить о характере режима переноса вещества. В первом случае молекулярной диффузией в отличие от конвективного переноса вещества можно пренебречь, во втором, наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим фактором.

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

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

различных химических элементов может описываться различными типами массопереноса.

В.А. Грабовников [37] отмечает, что критерий Пекле, определяющий соотношение конвективного и диффузионного потоков вещества, справедлив для случаев, когда характерный линейный размер L соответствует тому расстоянию, в пределах которого перепад концентрации вещества ΔC равен средней концентрации C вещества, переносимого конвекцией. Поэтому наши дальнейшие рассуждения справедливы для тех условий, когда линейный размер L соответствует изменению концентрации от C до 0 или когда величина C_n существенно мала и ею можно пренебречь.

В связи с выбором параметра L следует остановиться на взглядах С.И. Смирнова [33], который при рассмотрении массопереноса хлора в седиментационных бассейнах за параметр L принял эффективный диаметр частиц или величину $\sqrt{K_0}$, где K_0 — проницаемость. Используя в расчетах этот параметр, С.И. Смирнов не учитывал, что в пределах такого расстояния концентрация C практически не изменяется и градиент его концентрации (энергетическая основа диффузии) крайне мал. В результате этого погрешность в вычислении числа Pe в работах С.И. Смирнова составляет два-три порядка и более в сторону занижения, что приводит его к необоснованным выводам о преувеличенной роли диффузии.

Чтобы избежать излишней полемики, возникшей в отношении безразмерного критерия Пекле, мы в дальнейшем будем рассматривать показатель, выражающий отношение между конвективным и диффузионным потоками

$$\frac{I_{\text{конв}}}{I_{\text{диф}}} = \frac{vL}{D_C}.$$

Рассмотрим, каковы его значения в природных условиях. Действительная скорость движения воды и эффективный коэффициент молекулярной диффузии для типичных геологических структур могут быть определены более или менее точно. Поэтому основное значение имеет выбор параметра L — характерного размера или расстояния, в пределах которого происходит изменение концентрации того или иного соединения. В реальных условиях он может изменяться в исключительно широких пределах — от долей сантиметра в случае перемещения растворенного вещества в межпоровом пространстве от одной частицы породы к другой до многих километров при переносе растворенного вещества в подземных водах артезианских бассейнов от областей питания к участкам разгрузки [15].

Можно выделить две различные модели массопереноса в реальных геологических условиях земной коры. За максимальный линейный размер, в пределах которого целесообразно определять доминирующий тип массопереноса, следует принять расстояние, в пределах которого может происходить изменение концентрации под влиянием диффузии за время, прошедшее с начала существования данной геологической структуры или гидрогеологического бассейна. Наиболее объективно эта величина характеризуется мощностью диффузионной зоны [15], т. е. расстоянием, на которое произошло бы диффузионное перемещение растворенного вещества при отсутствии движения подземных вод (если протяженность структуры или бассейна больше мощности диффузионной зоны. массоперенос яв-

Таблица 12

Тип массопереноса вещества в пределах гидродинамических структур

Гидродинамическая зона	Скорость движения подземных вод, см/с	Коэффициент диффузии, см ² /с	Время существования системы, с
Активного водообмена	10^{-3}	10^{-5}	$3,15 \cdot 10^{11}$
Сравнительно активного водообмена	$10^{-4} - 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,15 \cdot 10^{13}$
Замедленного водообмена	$10^{-6} - 10^{-7}$	10^{-6}	$3,15 \cdot 10^{14}$
Весьма замедленного водообмена	$10^{-9} - 10^{-11}$	10^{-7}	$3,15 \cdot 10^{15}$

Таблица 13

Тип массопереноса вещества в поровом пространстве пород в различных гидродинамических условиях

Гидродинамическая зона	Скорость движения подземных вод, см/с	Порода, наиболее полно характеризующая поровое пространство гидродинамической зоны	Диаметр частиц породы, см
Активного водообмена	10^{-3}	Пески	10^{-2}
Замедленного водообмена	10^{-7}	Алевриты	10^{-3}
Весьма замедленного водообмена	10^{-11}	Глины	10^{-4}

щества от одной его границы к другой может осуществляться только конвекцией). Мощность диффузионной зоны можно определить по уравнению $L = \Delta = \sqrt{2Dt}$, из которого вытекает, что и мощность диффузионной зоны, а следовательно, и градиент концентрации являются функцией времени, т. е. при значительном времени существования системы градиент уменьшается во времени по мере увеличения мощности диффузионной зоны.

Минимальным линейным размером, в пределах которого может происходить перемещение вещества в жидкой фазе, является диаметр частиц или расстояние между двумя соседними частицами породы.

Механизм массопереноса для каждой модели следует рассматривать в специфических гидрогеологических условиях. Верхняя часть земной коры (как показано выше) условно подразделяется на основные гидродинамические зоны, характеризующиеся различной скоростью движения подземных вод, временем существования, особенностями водовмещающих пород и т. п. Обычно рассматривают зоны активного, сравнительно активного, замедленного и крайне замедленного водообмена. Каждая зона может быть охарактеризована средними гидрогеологическими параметрами (табл. 12 и 13). При этом принято допущение, что параметры, характеризующие поровое пространство пород, находящихся в выделенных зонах различного гидродинамического режима, соответствуют таковым для следующих литологических разностей: песков, алевритов и глин. Такое

Мощность диффузионной зоны, см	Коэффициент массоотдачи, см/с	$\frac{l_{\text{конв}}}{l_{\text{диф}}}$	Преобладающий режим массопереноса
$2,5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-9}$	$10^5 - 10^6$	Конвекция
$1,75 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-10}$	$10^3 - 10^5$..
$2,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-11}$	$10^2 - 10^3$..
$5,6 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{-12}$	1 - 10	Смешанный

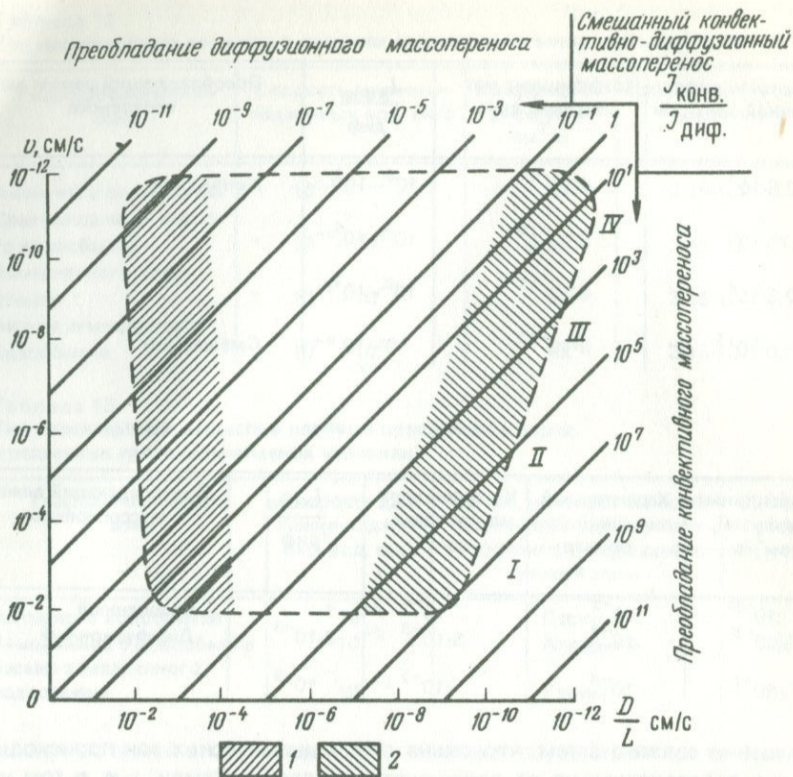
Коэффициент диффузии, см ² /с	Характерный линейный параметр	Коэффициент массоотдачи, см/с	$\frac{l_{\text{конв}}}{l_{\text{диф}}}$	Преобладающий режим массопереноса
10^{-5}	10^{-2}	10^{-3}	1	Смешанный
$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Диффузионный
10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-9}	..

допущение связано с тем, что смена гидродинамических зон происходит обычно последовательно от поверхности в глубь Земли, т. е. в том же направлении, что и уплотнение пород в процессах диагенеза и эпигенеза.

По осредненным параметрам рассчитаны показатели, выражающие соотношение между конвективным и диффузионными потоками для выделенных моделей и гидродинамических зон, что дало возможность установить, какой механизм массопереноса осуществляет перераспределение того или иного соединения или элемента в пределах выделенной системы. На основе этих данных составлена принципиальная схема, на которой выделены поля изменения отношения $l_{\text{конв}} : l_{\text{диф}}$ в зависимости от скорости

движения подземных вод и коэффициента массоотдачи $\beta = \frac{\gamma_{\text{диф}}}{\Delta C} = \frac{D}{L}$, имеющего размерность линейной скорости (рис. 5).

Из табл. 12 и 13 и рис. 5 следует, что массоперенос вещества в пределах геологических структур, соизмеримых по размерам с мощностью диффузионной зоны, способен возникнуть за время их существования, и находящийся в зонах активного, сравнительно активного и замедленного водообмена, осуществляется в результате конвекции, т. е. вместе с движущейся жидкостью. Конвекция полностью определяет подземный химический сток. Лишь в зоне весьма замедленного водообмена для рассматриваемой природной модели конвекция и диффузия становятся соизмеримыми.



Фиг. 5. Схема распределения полей преобладания конвективного и диффузионного режимов массопереноса в координатах скорости движения подземных вод v — коэффициенты массоотдачи $\frac{D}{L}$ для случая, когда линейный размер L соответствует изменению концентрации от C_n до 0.

1 — поле, характеризующее массоперенос в пределах межпорового пространства горных пород; 2 — поле, характеризующее массоперенос в пределах геологических структур, соизмеримых с мощностью диффузионной зоны, образующейся за время ее существования. Гидродинамические зоны: I — активного водообмена, II — сравнительно активного водообмена, III — замедленного водообмена, IV — весьма замедленного водообмена

смаатриваемой природной модели конвекция и диффузия становятся соизмеримыми.

Таким образом, в пределах водоносных горизонтов, сложенных сравнительно проницаемыми разностями пород, в которых при существующих градиентах скорость движения подземных вод превышает 10^{-7} см/с, перераспределение вещества происходит в результате конвективного массопереноса. В то же время подобные скорости не могут иметь места в пределах мощных толщ глинистых пород, в которых уже на глубине порядка 1000 м массоперенос происходит диффузионным путем. На меньших глубинах скорость движения подземных вод в глинистых породах больше и,

следовательно, в них также могут существовать конвективные потоки. Как показали экспериментальные данные И.А. Бриллинга, в глинистых породах при скоростях фильтрации больше 10^{-6} см/с конвективный массоперенос развит в большей степени, чем диффузия. Эти данные показывают, что выщелачивание глинистых пород может происходить не только диффузионным путем, как это считалось раньше, но и в результате конвективных и диффузионно-конвективных потоков. Особенно, вероятно, это имеет место в местах так называемого перетока подземных вод через ослабленные глинистые водоупоры.

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

По мере уменьшения линейных размеров геологических объектов, например зоны диагенеза осадков озер или низинных болот, время нахождения которых в новых гидродинамических условиях сравнительно больше, или какой-либо небольшой геологической структуры, роль диффузии начинает возрастать, и уже в зоне замедленного водообмена диффузионный массоперенос приобретает доминирующее значение.

Переходя к рассмотрению массопереноса в пределах порового пространства, отметим, что в зоне активного водообмена диффузия может быть соизмерима с конвекцией, а в зоне сравнительно активного водообмена она преобладает над конвекцией. Это справедливо для начального момента существования системы. В дальнейшем необходимо вводить поправочный коэффициент, равный $\frac{C_H + C_K}{C_H + C_K}$, где C_K — концентрация насыщения для рассматриваемого компонента, C_H — начальная концентрация. В результате этого поле, характеризующее тип массопереноса, будет сдвигаться в сторону преобладания конвективного массопереноса, который может играть значительную роль в поровых системах, так как время существования градиента диффузии какого-либо элемента, контролирующего этот процесс в реальных природных условиях, ограничено. Для порового пространства оно, по-видимому, определяется временем выравнивания концентраций какого-либо реакцеспособного соединения или элемента, способного к реакции, в соседних зернах пород (разделенных заполненным водой поровым пространством) или растворением одного из зерен.

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

В общей схеме, если рассматривать перенос вещества в одномерном потоке при наличии градиента концентрации как по направлению фильтрации, так и перпендикулярно к нему, естественно, что интенсивность потока поперечной конвекции будет меньше, чем продольной. В первую очередь это вытекает из соотношения между коэффициентами продольной и поперечной конвективной диффузии. В областях малых скоростей D_L и

D_{\perp} будут весьма близки. При высоких скоростях движения воды D_{\perp} может превышать D_{\parallel} в 100 раз и больше. Т.К. Перкинс и О.К. Джонсон в 1963 г. показали, что при $I_{\text{конв}} : I_{\text{диф}} \leq 1$ поперечная конвективная диффузия контролируется в основном молекулярной диффузией, а при $I_{\text{конв}} : I_{\text{диф}} > 100$ — конвективной. По мнению С.И. Смирнова, приведенные данные показывают, что поперечная дисперсия в меньшей степени зависит от скорости фильтрации, чем продольная, и что влияние молекулярной диффузии в этом случае может проявляться при больших скоростях, чем в случае перераспределения вещества в направлении фильтрации.

С.И. Смирнов, рассматривая общую схему перераспределения вещества в верхних частях разреза земной коры ниже зоны активного водообмена, отмечает, что вертикальное движение веществ полностью определяется молекулярной диффузией. Однако наличие мощной однородной среды в реальных природных условиях, видимо, невозможно. Действительности больше отвечает схема, по которой верхнюю часть земной коры следует рассматривать как постоянное чередование хорошо проницаемых водоносных комплексов и слабопроницаемых глинистых пластов.

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

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

Таким образом, при обсуждении вопроса о механизме перераспределения вещества в земной коре следует рассматривать тип массопереноса для каждого химического элемента или соединения в отдельности, четко выделив конкретные геологические объекты или системы, находящиеся в определенных гидродинамических условиях. При этом следует исходить из фактического времени существования условий, необходимых для возникновения диффузионного или конвективного потоков какого-либо растворенного в подземных водах вещества.

Глава IV

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК НА ТЕРРИТОРИИ СССР

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ И КАРТИРОВАНИЯ

Подземный химический сток, как отмечено выше, представляет собой процесс совместной миграции растворенных веществ с гравитационными подземными водами в верхних частях земной коры. Количественно подземный химический сток оценивается массой растворенного вещества, выносимого подземными водами из толщи земной коры в единицу времени, т. е. подземный химический сток является функцией двух параметров: объема подземных вод, участвующих в подземном стоке, и количества растворенных веществ, содержащихся в этих водах. В районах, дренируемых реками, мигрирующие вещества в конечном итоге попадают в реки и затем выносятся в океан или внутренние водоемы, где происходит их аккумуляция; в бессточных районах они накапливаются в приповерхностных условиях, вызывая континентальное засоление.

Таким образом, подземный химический сток для каждого конкретного региона, выделяемого по общности гидрогеологических условий, определяется формулой

$$q_{п.х.с} = C_n q_{п.с},$$

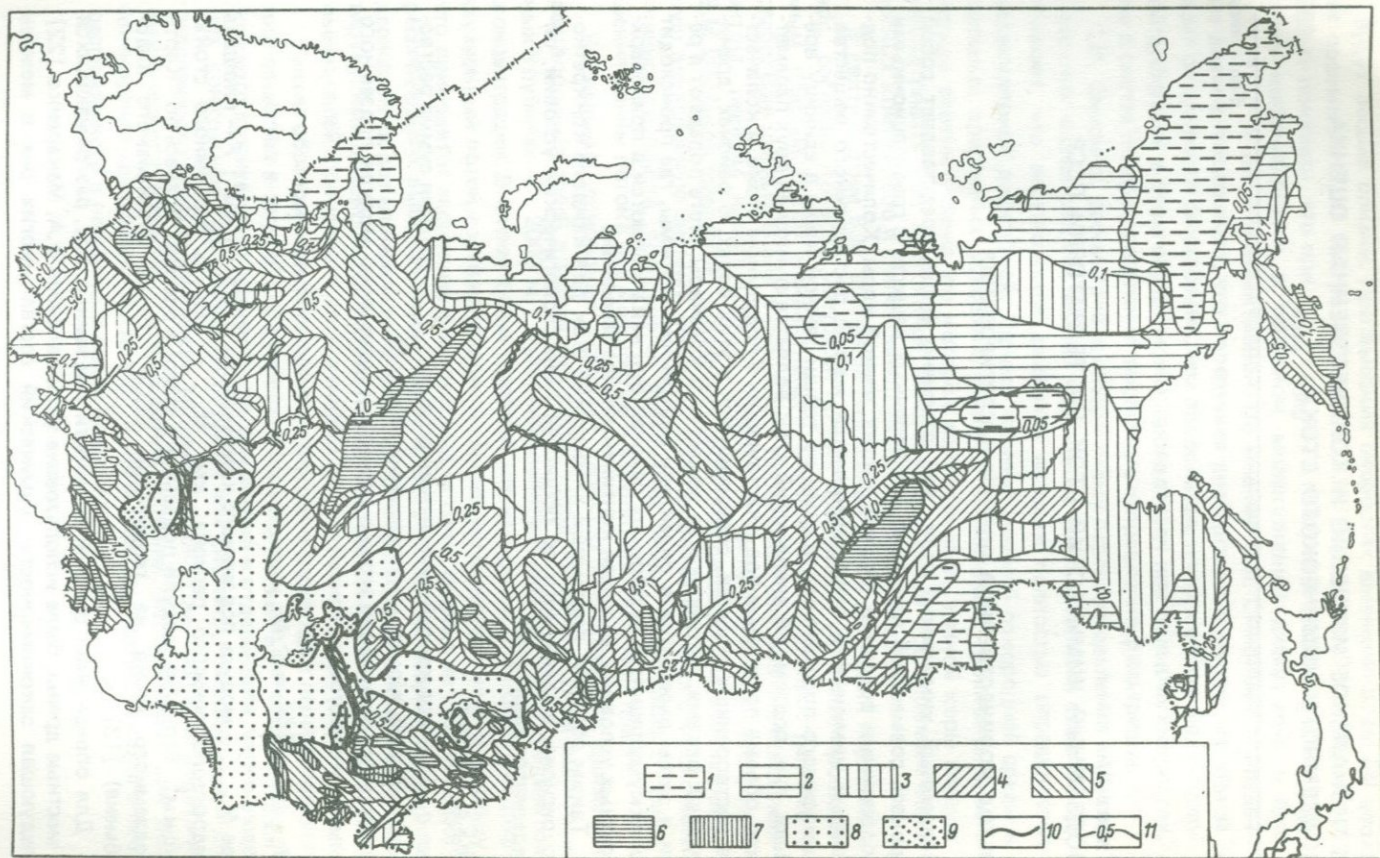
где $q_{п.х.с}$ — подземный химический сток, г/с; C_n — средняя сумма растворенных солей, г/л; $q_{п.с}$ — подземный сток, л/с.

От этого уравнения можно перейти к уравнению модуля подземного химического стока

$$M_{п.х.с} = \frac{q_{п.х.с}}{F} = C_n M_{п.с},$$

где $M_{п.х.с}$ — модуль подземного химического стока, г/с км²; F — площадь гидрогеологического региона, км²; $M_{п.с}$ — модуль подземного стока, л/с·км². Величина модуля подземного стока в расчетах бралась по "Карте подземного стока на территории СССР" (зоны интенсивного водообмена) [13].

Для определения средней солёности подземных вод, разгружающихся в местные дрены, была использована установленная Ф.А. Макаренко [22] следующая закономерность: химический состав многих рек в межень



в среднем соответствует составу грунтового и подземного стока речных бассейнов. Достоинство этого метода состоит в том, что меженный состав рек представляет собой сумму по расходу всех составляющих подземного стока, как собственно грунтовых, так и разгружающихся вод более глубоких водоносных комплексов.

Обычно при таких расчетах учитывались лишь грунтовые воды. В то же время доля подземных вод нижних гидродинамических зон в химическом стоке, несмотря на ничтожную роль в общем водном стоке, в отдельных случаях может быть весьма большой. Исследования, выполненные на Талыше, показали, что доля разгружающихся высокоминерализованных напорных вод в солевом расходе рек может достигать 85 % и более.

Таким образом, средняя соленость подземных вод каждого характерного бассейна вычислялась как среднее взвешенное меженной солености малых рек по расходу за период от трех до десяти лет. Общая минерализация и расходы речных вод брались по данным гидрологических ежегодников (1936—1969 гг.), в которых приведено несколько десятков тысяч химических анализов многих поверхностных водотоков. Несколько тысяч анализов, приходящихся на межень, были использованы в расчетах. Предпочтение отдавалось пробам, отобраным в зимнюю межень, когда в средних и высоких широтах питание рек полностью обеспечивается грунтовым стоком.

Для бессточных районов (Казахстан и Средняя Азия) общая минерализация подземных вод верхней гидродинамической зоны определялась как среднее взвешенное солености грунтовых вод по площади распространения вод различной минерализации.

В тех районах, где режимные наблюдения сравнительно редки и имеющегося фактического материала недостаточно (в основном это Сибирь и Дальний Восток), данные о подземном химическом стоке отдельных бассейнов распространялись на большие сходные в климатическом, геологическом и гидрогеологическом отношении площади.

Для картирования модуля подземного химического стока были выбраны следующие его градации (в $г/с \cdot км^2$): $< 0,05$; от $0,05$ до $0,1$; от $0,1$ до $0,25$; от $0,25$ до $0,5$; от $0,5$ до 1 ; от 1 до 2 ; > 2 . Выбранные пределы охватывают практически все наблюдаемые на территории СССР значения модуля подземного химического стока. Некоторое исключение составляет выбор верхней границы. Наибольшее значение модуля подземного стока ($3 г/с \cdot км^2$ и более) наблюдается в ряде высокогорных районов. Однако принятый масштаб картирования не позволяет ввести более дробную градацию.

Изолинии модуля подземного химического стока строились путем приближенной интерполяции значений модуля для выбранных точек с обя-

Рис. 6. Карта подземного химического стока на территории СССР (составили В.П. Зверев, В.И. Кононов и В.Д. Безроднов под редакцией В.П. Зверева и Ф.А. Макаренко). Модули подземного химического стока (в $г/с \cdot км^2$): 1 — $< 0,05$; 2 — $0,05-0,1$; 3 — $0,1-0,25$; 4 — $0,25-0,5$; 5 — $0,5-1$; 6 — $1-2$; 7 — > 2 ; 8 — $0,05-1,5$; 9 — $1-2$. 10 — граница участков со сложными изменениями модуля подземного химического стока; 11 — изолинии равных значений модуля подземного химического стока

зательным учетом границ гидрогеологических структур, распространения характерных литологических комплексов, климатической зональности, рельефа местности и ряда других физико-географических и геологических особенностей.

Расчетные величины модулей подземного химического стока при однородных гидрогеологических условиях относятся к центральной точке речных бассейнов. В случае неоднородных гидрогеологических условий она смещается к точке, которая характеризуется средневзвешенным значением полученного модуля. Обычно эта точка смещена относительно гипсометрического центра бассейна в сторону той его части, где имеются факторы, определяющие полученные величины подземного химического стока. Это районы с повышенной водообильностью или более высокой минерализацией подземных вод. Увязка карт подземного химического стока с другими физико-географическими и геологическими условиями проводится по картам рельефа, средне-многолетних осадков, испарения и речного стока, литолого-фациальным и др.

На карте выделены также районы со сложными условиями формирования подземного химического стока, для которых характерна значительная пестрота модулей подземного стока и химического состава подземных вод. Они оконтурены отдельным знаком и на карте для них указан интервал изменения модуля подземного химического стока. Окончательный вариант карты выполнен в масштабе 1:10000000 (рис. 6) В.П. Зверевым, В.И. Кононовым и В.Д. Безродновым под редакцией В.П. Зверева и Ф.А. Макаренко.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА

Картирование подземного химического стока позволило выявить основные закономерности, обуславливающие изменчивость подземного химического стока на территории СССР. В первую очередь следует остановиться на значении геоструктурных условий — важнейшего природного фактора, определяющего величину подземного химического стока. Наименьшими значениями модуля подземного химического стока характеризуются территории цитов, среднее значение для них составляет $0,418 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Для отдельных структур значение его колеблется в сравнительно больших пределах, определяемых климатическими, ландшафтными, геоморфологическими и другими факторами.

В пределах платформ подземный химический сток сравнительно мало изменчив и близок к среднему взвешенному — $0,492 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. В первую очередь это объясняется значительными размерами большего числа платформ, достигающих нескольких миллионов квадратных километров и охватывающих ряд климатических и ландшафтных зон. Таким образом, несмотря на значительную изменчивость подземного химического стока в пределах большего числа плит, при осреднении его по подземному стоку получаются довольно близкие значения. Это подтверждается на примере Скифской плиты, находящейся, целиком в пределах сухой зоны и имею-

щей более высокое значение среднего модуля подземного химического стока.

Значительно больший разброс значений модуля подземного химического стока отмечается для горноскладчатых областей. Прежде всего это объясняется тем, что отдельные сравнительно небольшие структуры находятся в различных климатических зонах и нередко одновозрастные структуры обладают резко различными модулями подземного химического стока. Тем не менее вычисление средневзвешенных по стоку модулей подземного химического стока для одновозрастных структур (табл. 14, рис. 7) показало, что прослеживается довольно тесная связь между возрастом складчатости и модулем подземного химического стока. Естественно, что его наименьшими значениями обладают наиболее древние структуры, а для более молодых структур наблюдается постепенное их увеличение. Осо-

бое место занимают кайнозойские структуры, в пределах которых подземный химический сток имеет максимальные значения. Наблюдаемая зависимость, очевидно, связана со значительной промытостью более древних структур и, возможно, меньшей подвижностью их на неотектоническом этапе развития.

Несомненно, интенсивные неотектонические движения способствовали и способствуют увеличению подземного химического стока, так как в зону активного водообмена вовлекаются все новые объемы горных пород. Если сравнить две герцинские структуры — Урал и Тянь-Шань, — то сразу бросается в глаза, что омоложенный в кайнозое Тянь-Шань обладает более высокими модулями подземного химического стока. Интересно отметить, что увеличение подземного химического стока в молодых структурах происходит на участках, характеризующихся как положительными, так и отрицательными направлениями движения земной коры. В областях интенсивных поднятий это связано с увеличением нормы стока за счет больших количеств выпадающих атмосферных осадков, а в областях опусканий — с образованием мощных потоков подземных вод в межгорных артезианских бассейнах, приуроченных к выполненным молласам впадинам.

Далее следует остановиться на общей природной зональности, заклю-

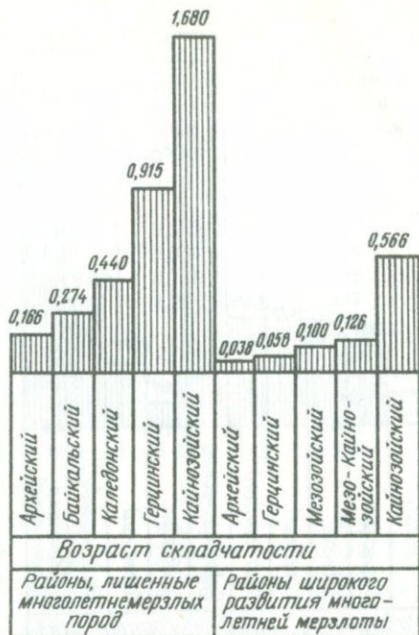


Рис. 7. Средневзвешенные модули подземного химического стока для одновозрастных структур (в г/см²)

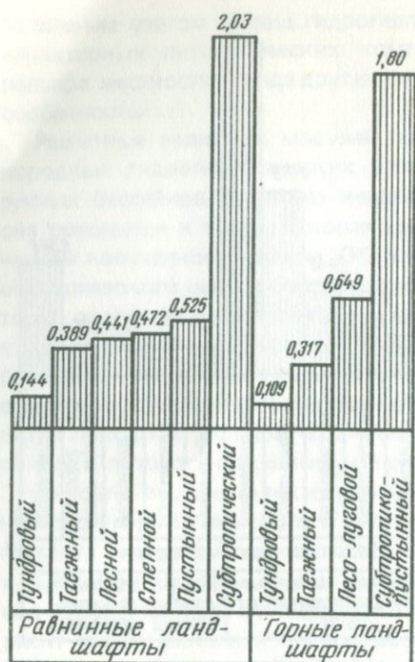


Рис. 8. Модуль подземного химического стока в различных ландшафтных зонах (в г/с·км²)

0,1 г/с·км²) приурочены к крайним юго-западным и северо-восточным ее районам. В направлении от этих зон соответственно к северу и югу происходит постепенное увеличение модуля подземного химического стока до 0,5—0,75 г/с·км² и затем в центральных частях платформы одновременное, но не пропорциональное изменение приведенных выше параметров приводит к снижению модуля до 0,25—0,5 г/с·км². Подобная картина может быть прослежена и для Западной Сибири.

В целом для территории СССР довольно четко устанавливается связь величин модуля подземного химического стока с ландшафтной зональностью. Она прослеживается как для равнинных, так и для горных ландшафтов. Минимальные значения подземного химического стока характерны для областей распространения тундрового ландшафта, далее на юг по мере смены ландшафтных зон средние величины модуля подземного химического стока увеличиваются, достигая максимума в равнинных и горных субтропических ландшафтах (рис. 8).

Почти повсеместно модуль подземного химического стока возрастает с увеличением абсолютных отметок местности. Эта закономерность устанавливается не только в горных областях (Кавказ, Карпаты, Алтай), но и на равнинных возвышенностях (Валдайская, Тиман и др.). В преде-

чающейся в последовательной смене климатических зон и связанным с этим многообразием ландшафтов. С одним из основных показателей климатических особенностей местности — количеством атмосферных осадков — тесно связана величина собственно подземного стока, которая имеет также довольно четкие зональные изменения на территории европейской части СССР и Западной Сибири. Помимо величины подземного стока климатическая зональность определяет и связанную с ней общую соленость грунтовых вод, которая для верхней гидродинамической зоны изменяется обратно пропорционально массе воды, участвующей в стоке. Поскольку модуль подземного химического стока определяется как произведение обратной пропорционально изменяющихся величин (модуля подземного стока и солености), его пространственные изменения имеют довольно сложную зависимость. Так, на европейской части СССР минимальные значения подземного стока (0,05—

Таблица 14

Подземный химический сток в различных тектонических структурах

Структура	Площадь, 10^3 км^2	Подзем- ный сток, $\text{км}^3/\text{год}$	Подземный химический сток, 10^6 т/год	Модуль под- земного хими- ческого стока, $\text{г/с}\cdot\text{км}^2$
Щиты				
Балтийский	314,0	15,5	0,545	0,055
Украинский	143,8	1,8	0,674	0,149
Анабарский	105,0	2,2	0,119	0,036
Алданский	205,8	16,1	1,246	0,337
Платформы, плиты				
Русская	3914,1	173,7	71,209	0,579
Сибирская	3723,4	129,8	50,289	0,428
Скифская	227,0	5,0	8,344	1,162
Западно-Сибирская	2390,0	126,7	27,728	0,368
Туранская	1482,0	14,9	24,601	0,525
Горноскладчатые области				
Байкальская	1032,0	59,3	8,578	0,263
Саяно-Алтайская	784,1	62,5	12,166	0,492
Центрально-Казахстанская	1038,0	13,8	13,105	0,401
Уральская	488,0	28,7	8,160	0,530
Джунгаро-Тяньшаньская	471,9	71,2	31,050	2,14
Верхояно-Чукотская	1677,0	55,4	5,232	0,10
Таймырская	198,0	5,1	0,364	0,058
Амурско-Сихотэ-Алинская	909,6	46,5	4,001	0,137
Охотско-Чукотская	583,2	38,5	2,317	0,126
Альпийская европейской части СССР	268,5	50,4	17,343	2,06
Альпийская азиатской части СССР	92,5	7,2	1,276	0,437
Курило-Камчатская	591,8	116,1	10,551	0,566

лах горных сооружений, ориентированных нормально к преобладающим направлениям движения влажных масс воздуха, наблюдается резкая асимметрия в распределении модулей подземного химического стока. Максимальные его значения отмечаются на склонах с наибольшей нормой атмосферных осадков (Урал, Сихотэ-Алинь, Камчатка).

На территории СССР площадь, занятая равнинами, составляет $15100 \times 10^3 \text{ км}^2$; модуль подземного химического стока здесь равен $0,402 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Горные сооружения занимают площадь $5600 \cdot 10^3 \text{ км}^2$; модуль подземного химического стока здесь составляет $0,515 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$.

Из уравнения подземного химического стока следует, что его величина определяется значениями водного подземного стока и суммой растворенных солей. Аномально высокими значениями подземного стока, а следовательно, и подземного химического стока характеризуются гидрогеологические бассейны: крупные выполненные аллювием долины рек (Волги, Амударьи, Сырдарьи), мощные конусы выноса предгорий Средней Азии, карстовые районы, в пределах которых поверхностный сток практически отсутствует (Крым, силурийское плато в Прибалтике), вулканические

районы, где лавовые и пелловые поля аккумулируют мощные потоки подземных вод (Камчатка, Малый Кавказ). Особенности перечисленных гидрогеологических бассейнов определяются как их геолого-геоморфологическим положением, так и литологией водовмещающих пород. Аномально высокие значения модулей подземного химического стока связаны также с участками разгрузки напорных высокоминерализованных вод, где увеличение подземного химического стока происходит за счет высокой солености (долины Оки, Камы, Лены, Жигулевские поднятия и др.), и распространения хорошо растворимых горных пород. Последнее наиболее характерно для залежей каменной соли (соляные купола Прикаспия и Предуралья, Донбасс, Сибирская платформа) и гипсов (Предуралье, Алатырско-Горьковские поднятия и др.).

На величине подземного химического стока отрицательно сказывается распространение многолетнемерзлых пород, которые препятствуют формированию грунтового стока. Как правило, в районах развития многолетней мерзлоты величина подземного химического стока незначительна

Таблица 15

Суммарный подземный химический сток в основных тектонических структурах

Структура, регион	Площадь, 10^3 км ²	Подземный сток, км ³ /год	Суммарный	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺
Щиты	768,1	35,65	0,538	0,185
Платформы, плиты	11726,5	450,15	23,299	7,397
Горноскладчатые области, в том числе	8666,6	554,92	16,037	4,338
в районах развития многолетней мерзлоты	4400,2	204,85	4,289	0,577
в районах, где многолетняя мерзлота отсутствует	4266,4	350,07	11,748	3,761

Таблица 16

Подземный химический сток в отдельных регионах

Регион	Площадь, 10^3 км ²	Подземный сток, км ³ /год	Суммарный	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺
Европейская часть СССР	4954,7	251,03	14,383	4,167
Сибирь и Дальний Восток	12943,6	693,85	17,654	5,365
Казахстан и Средняя Азия	2837,4	103,9	7,981	2,448
Территория СССР в целом	20735,7	1048,78	11,980	31,034

и намного ниже, чем в одновозрастных тектонических структурах в районах ее отсутствия. Этим, в частности, объясняются крайне низкие значения модуля подземного химического стока в области развития многолетней мерзлоты.

Для районов, лишенных многолетнемерзлых пород (площадь 9500×10^3 км²), модуль подземного химического стока составляет 0,635 г/с·км². В районах распространения многолетнемерзлых пород ($11200 \cdot 10^3$ км²) модуль подземного химического стока почти в два раза меньше (0,316 г/с·км²).

В большинстве случаев влияние перечисленных выше факторов тесно связано, и не всегда представляется возможным выделить среди них ведущий, который лишь в особо благоприятных условиях играет основную роль в повышении на отдельных участках значений модуля подземного химического стока.

Необходимо остановиться на результатах, полученных в последнее время С.Л. Шварцевым [38], который дал приближенную оценку подземного

вынос ионов, 10^6 т/год					Модуль подземного химического стока, г/с·км ²
Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ	
0,146	2,167	0,434	0,114	3,584	0,148
20,175	76,820	29,327	25,163	182,170	0,492
10,607	55,080	19,625	8,576	114,263	0,450
1,509	12,346	2,098	0,730	20,492	0,147
9,098	43,634	17,527	7,846	93,771	0,698

вынос ионов, 10^6 т/год					Модуль подземного химического стока, г/с·км ²
Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ	
7,956	47,888	16,560	9,061	100,015	0,641
12,844	70,187	14,574	14,102	114,725	0,329
10,234	16,234	18,540	10,736	66,637	0,236
134,819	49,819	49,674	33,899	301,364	0,461

химического стока в различных ландшафтных зонах земного шара. Сравнение полученных этим автором данных с нашими материалами показывает, что для ландшафтов гумидного климата, а также для зоны степей и лесостепей получены довольно близкие значения модуля подземного химического стока, различающиеся не более чем в два раза. По этому поводу С.Л. Шварцев отмечает, что такое совпадение цифр можно считать удовлетворительным, так как использовались принципиально различные исходные данные и, что особенно важно, объекты исследований не совпадали территориально. Последнее, по-видимому, является основной причиной больших расхождений в значениях подземного химического стока для горных областей. Действительно, на территории СССР, изучавшейся нами, большая часть горных сооружений находится в зоне многолетнемерзлых пород, где подземный химический сток в несколько раз ниже, чем в других регионах земного шара, которые рассматривал С.Л. Шварцев.

В отношении аридных ландшафтов С.Л. Шварцев [38] упускает из виду, что при количественной оценке подземного химического стока мы учитывали подземный сток не только в постоянные дрены (реки и озера), но и к земной поверхности. Эта доля подземного стока расходуется на испарение, что приводит к континентальному засолению подобных регионов. Характер засоления, как показано выше, хорошо объясняется массой вынесенных подземным химическим стоком компонентов.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА

Картирование модуля подземного химического стока позволило также дать его количественную оценку для территории СССР. Результаты определения модуля подземного химического стока в пределах основных тектонических структур, регионов и территории СССР в целом сведены в табл. 15, 16 [26].

Количественная оценка подземного химического стока показала, что он является существенным механизмом перераспределения вещества в толще земной коры и выноса водорастворимых соединений с территории континентов.

Глава V

РОЛЬ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА В ОБЩЕМ КРУГОВОРОТЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА

В предыдущей главе дана количественная оценка подземного химического стока. Однако несмотря на высокое значение полученной величины, неясно, насколько велика эта цифра по сравнению с общим количеством растворенных веществ, перераспределяемых природными водами. Ответ на этот вопрос может быть получен путем изучения гидрогеохимического баланса.

Формирование стока с континентов осуществляется природными водами трех основных типов: атмосферными осадками, поверхностными и подземными водами. В последние годы накоплен огромный фактический материал по химическому составу, расходу водных масс, путям их миграции и другим параметрам атмосферных, поверхностных и подземных вод. Это дало возможность дать количественную оценку основных составляющих ионного стока растворенных веществ, поступающих в океан с континентов.

Полный ионный сток может быть выражен в виде следующего балансового уравнения:

$$Q_{\Sigma_{\text{и}}} = Q_{\text{подз.и}} + Q_{\text{пов.и}} + Q_{\text{атм.и}} - Q_{\text{ак}},$$

где $Q_{\Sigma_{\text{и}}}$ — полный ионный сток; $Q_{\text{подз.и}}$ — подземный ионный сток; $Q_{\text{атм.и}}$ — атмосферная составляющая ионного стока; $Q_{\text{пов.и}}$ — ионный сток поверхностного происхождения; $Q_{\text{ак}}$ — аккумуляция солей в поверхностных горизонтах бессточных районов.

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

Атмосферная составляющая ионного стока в нашем понимании — это количество солей, содержащихся в массе воды, участвующей в стоке и имеющей соленость, равную средней минерализации атмосферных осадков соответствующего бассейна.

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

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

АТМОСФЕРНАЯ, ПОВЕРХНОСТНАЯ И ПОДЗЕМНАЯ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА

Атмосферная составляющая ионного стока определялась как произведение средней минерализации атмосферных осадков отдельных ланд-

Таблица 17
Гидрогеохимический баланс на территории СССР

Бассейны морей и бессточные районы	Составляющие стока	Площадь, 10 ³ км ²	Водный сток, км ³ /год	Ионный		
				Σ	Ca ²⁺	
Баренцева и Белого	Полный сток	1062	345	34,72	5,94	
	Сток атмосферного происхождения		345	6,430	0,615	
	Подземный сток		66,8	14,460	2,455	
	Поверхностный сток		278,2	13,830	2,870	
Балтийского	Полный сток	596	158	18,78	3,07	
	Сток атмосферного происхождения		158	2,165	0,320	
	Подземный сток		39,25	8,075	1,366	
	Поверхностный сток		118,75	8,540	1,384	
Черного и Азовского	Полный сток	1324	158	41,82	6,86	
	Сток атмосферного происхождения		153	5,160	0,539	
	Подземный сток		52,75	20,395	3,254	
	Поверхностный сток		105,25	16,265	3,067	
Каспийского	Полный сток	2226	305	89,22	15,30	
	Сток атмосферного происхождения		305	8,430	0,909	
	Подземный сток		107,0	54,251	7,179	
	Поверхностный сток		1678	203,5	41,588	8,162
	Аккумуляция солей		548	-5,5	-15,049	-0,95
Карского	Полный сток	5796	1166	124,58	21,40	
	Сток атмосферного происхождения		1166	21,024	2,637	
	Подземный сток		308,9	70,194	9,870	
	Поверхностный сток		5064	867,0	42,874	9,848
	Аккумуляция солей		732	-9,9	-9,512	-0,455
Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского	Полный сток	4659	882	113,68	14,75	
	Сток атмосферного происхождения		882	15,308	1,351	
	Подземный сток		159,3	34,241	3,953	
	Поверхностный сток		722,7	64,131	9,446	
Берингова, Охотского и Японского	Полный сток	2260	850	44,14	6,60	
	Сток атмосферного происхождения		850	12,191	1,510	
	Подземный сток		210,9	14,956	1,885	
	Поверхностный сток		639,1	16,993	3,205	
Бессточные районы Казахстана и Средней Азии,	Полный сток	2837	104	47,47	7,14	
	Сток атмосферного происхождения		104	4,145	0,575	

сток, 10 ⁶ т/год					Соотношение между отдельными составляющими стока, %	
Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ионный сток	водный сток
1,30	1,58	19,08	5,10	1,72		
0,175	1,100	1,920	1,918	0,702	18,5	100
0,794	0,110	8,715	2,095	0,291	41,9	19,4
0,331	0,370	8,445	1,087	0,727	39,6	80,6
0,79	0,48	12,70	1,11	0,63	100	100
0,078	0,284	0,901	0,291	0,291	11,5	100
0,346	0,183	5,818	0,255	0,107	43,0	24,8
0,366	0,013	5,981	0,564	0,232	45,5	75,2
1,36	2,92	21,52	6,55	2,61	100	100
0,228	0,675	1,970	1,312	0,436	12,3	100
0,813	1,150	11,666	2,825	0,687	48,8	33,4
0,319	1,095	7,884	2,413	1,487	38,9	66,6
3,01	5,94	40,26	18,94	5,77	100	100
0,295	1,234	2,934	2,234	0,824	9,5	100
2,192	5,629	21,832	10,018	7,401	60,8	35,2
1,098	2,597	16,798	10,088	2,845	46,5	67,6
-0,75	-3,20	-1,304	-3,400	-5,300	-16,8	-2,8
5,02	7,27	72,12	10,29	8,48	100	100
0,453	3,110	7,341	5,070	2,413	16,8	100
3,143	5,161	40,171	6,616	5,683	56,5	26,5
1,841	0,359	28,408	0,194	2,224	34,4	74,5
-0,417	-1,360	-3,800	-1,140	-1,840	-7,7	-1,0
4,22	12,16	51,22	15,41	15,62	100	100
0,321	2,521	4,650	4,100	2,365	13,4	100
1,163	4,474	15,059	3,318	6,274	30,1	18,1
2,736	5,165	31,811	7,922	6,981	56,5	81,9
1,74	2,92	25,82	4,94	2,12	100	100
0,241	1,320	4,540	3,300	1,280	27,0	100
0,610	1,538	8,615	1,612	0,696	33,8	24,8
0,889	0,062	12,665	0,028	0,144	38,4	75,2
1,57	4,55	17,49	11,40	5,32	100	100
0,123	0,434	1,683	0,809	0,521	8,7	100

Бассейны морей и бессточные районы	Составляющие стока	Площадь, 10 ³ км ²	Водный сток, км ³ /год	Ионный	
				Σ	Ca ²⁺
включая бассейн Аральского моря	Подземный сток		103,9	62,545	7,407
	Поверхностный сток	564	25,6	13,110	2,118
	Аккумуляция солей	2273	-25,5	-3,330	-2,960
Территория СССР в целом	Полный сток	20760	3968	514,41	81,06
	Сток атмосферного происхождения		3968	78,853	8,456
	Подземный сток		1048,8	279,117	37,369
	Поверхностный сток	17203	2960,1	217,331	40,100
	Аккумуляция солей	3553	-40,9	-56,891	-4,865

шафтных зон, в пределах которых их химический состав формируется под действием постоянных и близких по характеру региональных факторов, на массу воды, участвующей в стоке с территории СССР и составляющих ее регионов.

Подземная и поверхностная составляющие стока. Полный ионный сток на территории СССР в целом и в бассейнах отдельных морей (табл. 17) с небольшими изменениями взят по данным О.А. Алекина и Л.В. Бражниковой [1]. В отличие от этих авторов, при определении общей минерализации воды нами в расчетах учитывалось полное количество находящегося в растворе гидрокарбонатного иона.

Подземный ионный сток был определен как сумма произведений общей минерализации, или солености, подземных вод отдельных гидрогеологических бассейнов верхней гидродинамической зоны, приходящаяся на объем воды, участвующей в подземном стоке, что подробно рассмотрено в предыдущей главе. Количественная оценка подземного химического стока на территории СССР в целом и в бассейнах отдельных морей приведена в табл. 17.

Как следует из уравнения гидрогеохимического баланса, атмосферная составляющая ионного стока учитывает растворенные соединения, участвующие в собственно поверхностном и подземном стоках. Поэтому для определения количества солей, имеющих собственно подземное происхождение, из всей массы растворенного вещества, участвующего в подземном стоке, необходимо вычесть сумму ионов, имеющую атмосферное происхождение. Последняя величина была определена как произведение концентраций солей отдельных ионов в атмосферных осадках, приходящееся на объем воды, участвующей в подземном стоке на территории СССР в целом и в бассейнах морей. Разница между общим подземным химическим стоком и его составляющей, имеющей атмосферное происхождение, представляет собой собственно подземный химический сток.

сток, 10 ⁶ т/год					Соотношение между отдельными составляющими стока, %	
Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ионный сток	
					ионный сток	водный сток
2,326	9,801	15,063	17,732	10,216	132,0	99
0,301	0,955	5,664	2,439	1,633	27,6	24,6
-1,180	-6,640	-4,920	-9,580	-7,050	-68,3	-24,5
19,01	37,82	260,51	73,74	42,27	100	100
1,914	10,678	25,939	19,034	8,832	14,4	100
11,387	28,046	126,939	44,021	31,355	54,2	26,4
7,881	10,616	117,656	24,805	16,273	42,3	74,5
-2,172	-11,520	-10,024	-14,120	14,190	10,9	-1,0

Аккумуляция солей заключается в выпадении их из природных растворов в результате испарения и перехода в твердую фазу. Количество солей, аккумулирующихся в пределах районов, лишенных поверхностного стока, принято равным подземному химическому стоку, поскольку большая часть подземного стока разгружается в пределах местных депрессий.

Как показал И.С. Пашковский, в Южно-Аральском артезианском бассейне потери подземных вод на испарение составляют около 85 % от общего стока. Остальная часть разгружается в Аральское море и Амударью. В свою очередь некоторая часть подземного стока этих районов формируется в результате поглощения части транзитного стока рек, в частности Амударьи и Сырдарьи. Для бессточных областей подземный сток является основным механизмом по передаче растворенных соединений от участков их перехода в жидкую фазу в пределах распространения водоносных горизонтов к местам разгрузки. Таким образом, в бессточных областях подземный химический сток приводит к накоплению солей в приповерхностных горизонтах, т. е. к континентальному засолению. Районами аккумуляции являются обширные бессточные пространства Средней Азии и Казахстана (см. табл. 17), а также засушливые части бассейнов Каспийского и Карского морей.

Напомним, что в общем гидрогеохимическом балансе величины аккумуляции солей приводятся со знаком минус. Используя полученные данные, по уравнению гидрогеохимического баланса определен последний неизвестный его член — собственно поверхностный химический сток, величины которого приведены в табл. 17.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА НА ТЕРРИТОРИИ СССР

Настоящие расчеты позволили установить общий баланс ионного стока для территории СССР в целом, а также для бассейнов отдельных морей (см. табл. 17). Общий сток растворенных солей с территории страны в

океаны и внутренние моря составляет $514,41 \cdot 10^6$ т/год. На долю подземного стока приходится 54,3 % ($279,117 \cdot 10^6$ т) от полного ионного стока в океаны и моря; 14,4 % ($78,853 \cdot 10^6$ т/год) его формируется за счет атмосферных осадков и 42,3 % ($217,331 \cdot 10^6$ т/год) поступает за счет собственно поверхностного стока. Величина, характеризующая аккумуляцию солей в бессточных областях, составляет 10,9 % ($56,891 \cdot 10^6$ т/год) от полного стока в океаны и внутренние моря.

Если сравнить отдельные составляющие химического стока с аналогичными составляющими для водного стока, то соотношение между ними окажется обратным. Основная масса воды (74,5%) расходуется в результате поверхностного стока, и лишь 26,4 % приходится на подземный сток. Количество подземных вод, определяющих аккумуляцию солей и засоление поверхности бессточных районов, в относительном выражении очень незначительно (1% от общего водного стока с территории СССР). Таким образом, несмотря на сравнительно небольшую массу воды, участвующей в подземном стоке, большее количество солей перемещается с ней.

Доли отдельных составляющих полного химического стока в бассейнах отдельных морей неравноценны. Соотношение между ними подчиняется определенным закономерностям, обусловленным путями формирования химического состава природных вод и количеством их, участвующих в стоке. В среднем показатель атмосферной составляющей химического стока на территории СССР равен $3,7$ т/км²·год, изменяясь от $1,5$ т/км²·год в бессточных районах Казахстана и Средней Азии до $6,4$ т/км²·год в бассейнах Белого и Баренцева морей. Атмосферная составляющая общего ионного стока обычно достигает 9–18 %. Она закономерно увеличивается от бассейнов с засушливым климатом (бессточные районы Казахстана и Средней Азии) к более увлажненным (бассейны Баренцева и Белого морей), достигая максимума на Дальнем Востоке, где возрастает до 30,5 %, что обусловлено, очевидно, влиянием Тихого океана. Несмотря на то что в районах избыточного увлажнения минерализация атмосферных осадков минимальная, общее количество солей, поступающее с ними, сравнительно небольшое. Однако оно превышает даже поступление солей в засушливые районы. Выше отмечено, что доля собственного атмосферного и океанического вещества, поступающего с осадками на поверхности континентов, невелика (3–5 мг/л) и повсеместно, по-видимому, одна и та же; большая же часть растворенного в атмосферных осадках вещества, возрастающая пропорционально увеличению их минерализации, имеет земное происхождение. Таким образом, большая часть атмосферной составляющей химического стока формируется в результате денудации поверхности литосферы, обусловленной в основном деятельностью ветра.

Величина подземной составляющей ионного стока в большинстве случаев изменяется обратно пропорционально атмосферной, что в первую очередь связано с климатической зональностью. Наибольшие значения подземной составляющей отмечаются для бассейнов, тяготеющих к зонам с сухим климатом (бассейны Каспийского и южной части Карского морей), где она достигает 56–58 % от общего ионного стока, наименьшие — в более увлажненных и особенно в районах широкого распространения многолетнемерзлых пород. Это территория бассейнов морей Лаптевых, Восточ-

но-Сибирского и Чукотского. Здесь доля подземного ионного стока составляет всего 30 %.

Абсолютные величины подземного ионного стока, выраженные модулем, в отличие от его доли в общем ионном стоке варьируют в значительно более широких пределах — от 6–7 т/км²·год в районах распространения многолетнемерзлых пород до нескольких десятков тонн на квадратный километр в год в горных районах.

Особо следует отметить бессточные районы Казахстана и Средней Азии, где подземный ионный сток превышает полный вынос, фиксируемый по речному стоку. Это объясняется тем, что на обширных пространствах, лишенных поверхностного стока, происходит повсеместное перемещение подземных вод к местным областям дренирования, приуроченным обычно к понижениям рельефа, где происходит аккумуляция солей, приводящая к континентальному засолению. Количество аккумулирующихся солей, определенное по величине подземного стока в этих районах, составляет довольно большую часть в общем солевом балансе территории СССР, достигая 11 % от полного ионного стока. В отдельных бассейнах эта величина может быть еще выше, например в пределах бессточной области Аральского моря она составляет 68,3 % от общего стока. В абсолютном значении аккумуляция солей, отнесенная к площади развития процесса, также весьма существенна и составляет около 16 т/км²·год.

Собственно поверхностный сток с континентов меньше суммы атмосферной и подземной составляющих. Лишь в бассейнах морей Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского они составляют более половины полного химического стока. Таким образом, собственно поверхностный сток не является важным процессом выноса растворимых соединений из земной коры. Его величина снижается еще и от того, что в нее входят также продукты биологической деятельности и отходов промышленности (автор при расчетах старался по возможности уменьшить влияние этого фактора, используя материалы гидрогеологических исследований прошлых лет).

Балансовые расчеты выполнены также для отдельных компонентов, определяющих соленость природных вод (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Распределение стока отдельных ионов в рассматриваемых бассейнах весьма сложное. Хотя в целом атмосферная составляющая ионного стока везде значительно меньше других составляющих, в некоторых бассейнах вынос отдельных ионов атмосферного происхождения может преобладать. Так, в районах значительного увлажнения (бассейны Баренцева, Белого, Балтийского, Берингова, Охотского и Японского морей), характеризующихся практически полным расслоением зоны гипергенезиса, атмосферные осадки являются главным источником ионов Na^+ , Cl^- и частично SO_4^{2-} .

Для большей части территории Советского Союза вынос отдельных ионов с подземными водами превышает другие составляющие ионного стока. Подобное соотношение выдерживается не повсеместно. В первую очередь это районы с засушливым климатом, где вынос отдельных ионов с подземными водами преобладает над другими составляющими гидрогео-

химического баланса (Прикаспийская синеклиза, южная часть бассейна Карского моря, Туранская плита и др.), и бассейны, характеризующиеся широким распространением хорошо растворимых пород (гипсы, каменная соль), где подземный сток является основным источником Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- и Na^+ (Восточное Предуралье, центральная часть Сибирской платформы, Донбасс и др.).

Балансовая гидрогеохимическая оценка территории СССР позволяет сделать следующие выводы.

1. Поступление солей с атмосферными осадками составляет существенную часть ионного стока в районах, тяготеющих к морским побережьям и с высокой нормой атмосферных осадков. К ним относятся северо-запад европейской части СССР и Дальний Восток, где атмосферные осадки являются основными источниками натрия, хлора и сульфатов.

2. В областях распространения многолетнемерзлых пород и с избыточным увлажнением основную долю в общем ионном стоке составляет собственно поверхностный сток. Он является в большинстве случаев основным источником кальция и гидрокарбонатов, определяющих соленость ионного стока этих областей.

3. В районах достаточного и недостаточного увлажнения первое место в общем балансе растворенных солей занимает подземный химический сток, который в пределах сухих зон уже становится доминирующим. Подземный химический сток содержит в значительных количествах все рассматриваемые нами ионы, основное значение среди которых имеют натрий, сульфаты, хлор и гидрокарбонаты. Если в пределах зон достаточного и недостаточного увлажнения с подземным химическим стоком поступают содержащиеся в нем соединения в местную речную сеть и в конечном счете это способствует накоплению солей в океанических бассейнах, то в сухих районах он является основным механизмом аккумуляции солей во внутренних водоемах и местных депрессиях. Преобладание каких-либо солей определяет тип (хлоридно-натриевый, гипсовый или содовый) засоления.

Глава VI

ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА

ПЛАТФОРМЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ

(НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

В главе IV отмечены резкое различие величин подземного химического стока в платформенных и горноскладчатых областях, а также резкая изменчивость модуля подземного химического стока в последних. Для платформенных областей характерно постепенное, плавное изменение величин модуля подземного химического стока по площади.

Подземный химический сток платформенных областей складывается из растворенных солей, поступающих с подземными водами зоны активного водообмена и в первую очередь с грунтовыми водами, а также разгрузки подземных вод более глубоких водоносных горизонтов. Подзем-

ный химический сток из зоны активного водообмена проявляется практически повсеместно и поступает в местную эрозионную сеть. Вместе с тем отдельные бассейны, где подземный химический сток полностью формируется в зоне активного водообмена, как правило, небольшие по площади и неглубоко врезаны.

Вследствие обратно пропорционального соотношения между массой воды, участвующей в стоке зоны активного водообмена, и ее минерализацией величина подземного химического стока для отдельных платформ обычно варьирует в очень небольших пределах, приближаясь к среднезвешенному значению для данной структуры. Поэтому модули подземного химического стока зоны активного водообмена в большой мере зависят от климатических условий. Существенные отклонения модулей подземного химического стока от средних значений наблюдаются в местах разгрузки подземных вод зоны замедленного водообмена и участках распространения хорошо растворимых пород.

Хотя подземный химический сток из зоны замедленного водообмена формируется в пределах развития крупных гидрогеологических структур, его разгрузка имеет как локальный (приуроченность к долинам крупных рек, котловинам озер, крупным тектоническим нарушениям), так и рассредоточенный диффузионный (через кровлю водоупоров) характер. Специфические особенности имеет подземный химический сток в районах распространения хорошо растворимых горных пород. В первую очередь это объясняется высокой минерализацией подземных вод и характером их циркуляции в карстовых массивах.

Особенности подземного химического стока платформ рассмотрены на примере Московского артезианского бассейна, расположенного в центральной части Русской платформы.

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК

Основным фактором, определяющим направление и скорость движения подземных вод, особенно в зоне активного водообмена, является дренирующее влияние эрозионных врезов и прежде всего долин крупных рек. В первую очередь это долины Волги и Оки, являющиеся региональными дренами Московского артезианского бассейна. Кроме того, разгрузка подземных вод происходит и в других частях района, например, в котловине оз. Ильмень и прилегающих частях Ловатской низменности, долинах Клязьмы, Москвы и др.

По условиям формирования и динамики подземного стока в Московском артезианском бассейне Н.А. Лебедева [19] в пределах зоны интенсивного водообмена выделила две подзоны подземного стока: верхнюю — дренирующего воздействия местной эрозионной сети и нижнюю — подземного глубокого стока.

Подзона дренирующего воздействия местной эрозионной сети включает верхнюю часть толщи пресных вод и распространяется до глубины 150—200 м. Это относительно неглубоко залегающие грунтовые безнапорные или с местным напором воды и межпластовые напорные воды. Подзона

глубокого подземного стока охватывает нижнюю часть толщи пресных вод и верхнюю часть водоносных горизонтов с повышенной (> 1 г/л) минерализацией и доходит до глубины 250–350 м. Основная разгрузка глубоких вод сосредоточена в долине Волги ниже г. Ржева и в долине Оки ниже г. Калуги.

Н.А. Лебедева на основании детального изучения особенностей подземного стока Московского артезианского бассейна дала количественную оценку подземного стока. Расчет величин подземного стока Московского артезианского бассейна проведен ею на основании данных режимных наблюдений за расходом большого числа рек района.

Дана также оценка глубокого стока, дренируемого только крупными реками. Разгрузка подземных вод глубокого стока в Волгу начинается примерно на участке Елец — Старица, а в долину Оки — на участке Белев — Калуга. На начальном отрезке разгрузка в Волгу небольшая из-за сравнительно неглубокого вреза долины. Ниже Углича долина углубляется и расширяется, что увеличивает ее дренирующее воздействие. Наибольшая разгрузка глубоких вод происходит на участке Углич — Ярославль, включая Рыбинское водохранилище. Кроме главных региональных дрен на территории Московского артезианского бассейна выявлено также несколько местных очагов разгрузки глубокого стока. Это долины Днепра ниже Смоленска и Дона ниже Лебедянки, ложе оз. Ильмень и низовья впадающих в него рек Ловати и Полисти.

Величины подземного стока Московского артезианского бассейна, по данным Н.А. Лебедевой, приведены в табл. 18. Эти данные использованы для количественной оценки подземного химического стока Русской платформы. В уравнение подземного химического стока входят в виде множителей значения модулей подземного стока и средняя минерализация подземных вод, разгружающихся в пределах рассматриваемой территории.

Для Московского артезианского бассейна Н.А. Лебедевой выделено 14 участков, отличающихся особенностями дренирования и возрастом основных водовмещающих пород. Для каждого из участков нами выбраны характерные речные бассейны площадью в несколько сотен квадратных километров, но не более 1 тыс. км². Для этих рек по данным Гидрометеослужбы СССР определен средневзвешенный по расходу меженный состав речных вод, который, как и при изучении подземного стока на территории СССР, принят за средний состав подземных вод выделенных районов и отнесен при картировании к его центру.

Подземный химический сток на приведенных ниже картах изображен в виде изолиний его модуля (в г/с·км²). Эти изолинии построены не путем интерполяции, а на основе анализа гидрогеологических, геоморфологических, климатических и других условий. Площади между соседними изолиниями выделены как зоны, характеризующиеся изменением подземного химического стока в соответствующих пределах. На карте показаны участки, характеризующиеся аномально высокими значениями подземного химического стока. Это долины рек Волги и Оки, в которых происходит интенсивная разгрузка подземных вод более глубоких зон.

Таблица 18
Подземный химический сток

Район дренирования	Основной водоносный комплекс	Площадь, тыс. км ²	Подземный сток, м ³ /с	Ионный сток, 10 ³ г/с						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
I	Девонский, известняки, доломиты	35,2	67,7	3,620	0,783	1,084	12,040	2,140	1,834	21,501
II	Четвертичный, пески, суглинки	69,4	171,1	8,181	2,437	1,429	35,356	2,577	0,851	50,831
III	Девонский, известняки, доломиты	16,5	38,4	1,868	0,356	0,163	6,495	0,586	0,243	9,711
IV	То же	40,9	84,5	6,020	1,996	0,695	25,910	2,495	0,556	37,672
V	Нижнекаменноугольный, известняки, доломиты	93,1	202,6	12,914	2,643	1,578	47,985	5,112	2,823	73,055
VI	Среднекаменноугольный, известняки, доломиты	53,1	102,3	5,187	1,185	0,889	20,835	1,154	0,795	30,045
VII	Верхнекаменноугольный, известняки, доломиты	22,4	44,9	2,672	0,866	0,479	11,372	2,037	0,425	17,851
VIII	Четвертичный, пески, суглинки	2,5	4,4	0,125	0,037	0,075	0,442	0,132	0,074	0,885
IX	Меловой, пески, мергельно-меловая толща	14,0	20,0	0,444	0,158	0,352	2,090	0,416	0,214	3,674
X	Неогеновый, пески	8,4	6,6	0,535	0,155	0,123	1,864	0,384	0,115	3,176
XI	Меловой, пески, мергельно-меловая толща	3,6	4,0	0,281	0,082	0,072	0,947	0,281	0,074	1,737
XII	Четвертичный, пески, суглинки	54,7	95,2	5,951	1,899	1,319	24,186	4,86	0,565	38,780
XIII	Юрско-меловой, песчано-глинистая толща	87,6	1,7	6,067	1,822	1,245	27,335	1,371	1,722	39,552
XIV	Пермо-триасовый, пестроцветная толща	5,4	2,1	1,118	0,199	0,177	0,970	2,730	0,212	5,406
	Всего	466	934,3	54,937	14,618	9,680	217,827	26,275	10,503	333,876

Таблица 19

Полный подземный сток

Бассейн	Подземный сток, м ³ /с			В числителе – среднее содержание ионов, мг/л; в знаменателе – ионный сток, 10 ⁴ г/с						
	верхней зоны	глубинный	всего	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Оз. Ильмень	146	2,7	148,7	<u>53,66</u>	<u>12,64</u>	<u>3,96</u>	<u>166,04</u>	<u>41,63</u>	<u>64,82</u>	<u>342,75</u>
Р. Западной Двины	68,0	0	68,0	<u>7,98</u>	<u>1,88</u>	<u>5,89</u>	<u>24,69</u>	<u>6,19</u>	<u>9,64</u>	<u>56,27</u>
				<u>41,2</u>	<u>11,1</u>	<u>5,1</u>	<u>182,3</u>	<u>7,9</u>	<u>3,4</u>	<u>251</u>
Р. Днепра	135,2	4,1	139,3	<u>2,80</u>	<u>0,75</u>	<u>0,35</u>	<u>12,4</u>	<u>0,54</u>	<u>0,23</u>	<u>17,07</u>
				<u>54,5</u>	<u>13,4</u>	<u>5,8</u>	<u>255,1</u>	<u>12,2</u>	<u>3,7</u>	<u>314,7</u>
Р. Дона	26,9	1,9	28,8	<u>7,59</u>	<u>1,87</u>	<u>0,81</u>	<u>31,36</u>	<u>1,69</u>	<u>0,52</u>	<u>43,84</u>
				<u>78,10</u>	<u>13,05</u>	<u>14,35</u>	<u>278,05</u>	<u>36,0</u>	<u>8,35</u>	<u>427,9</u>
Р. Волги	206,9	159,1	366,0	<u>2,25</u>	<u>0,37</u>	<u>0,43</u>	<u>8,01</u>	<u>1,04</u>	<u>0,24</u>	<u>12,34</u>
				<u>55,9</u>	<u>13,6</u>	<u>6,4</u>	<u>228,1</u>	<u>11,2</u>	<u>6,4</u>	<u>321,6</u>
Р. Оки	351,3	95,8	447,1	<u>32,73</u>	<u>4,98</u>	<u>2,34</u>	<u>83,48</u>	<u>4,10</u>	<u>2,34</u>	<u>129,97</u>
				<u>97,3</u>	<u>17,8</u>	<u>12,8</u>	<u>255,5</u>	<u>85,5</u>	<u>9,3</u>	<u>487,2</u>
Всего	934,3	263,6	1197,9	<u>43,50</u>	<u>7,96</u>	<u>5,72</u>	<u>114,23</u>	<u>38,2</u>	<u>4,16</u>	<u>213,77</u>
				<u>80,85</u>	<u>14,87</u>	<u>12,97</u>	<u>288,87</u>	<u>45,90</u>	<u>14,30</u>	<u>397,76</u>
				<u>96,85</u>	<u>17,81</u>	<u>15,54</u>	<u>274,17</u>	<u>51,76</u>	<u>17,13</u>	<u>473,26</u>

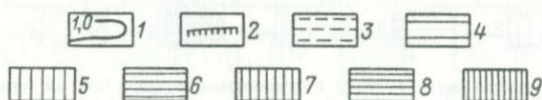
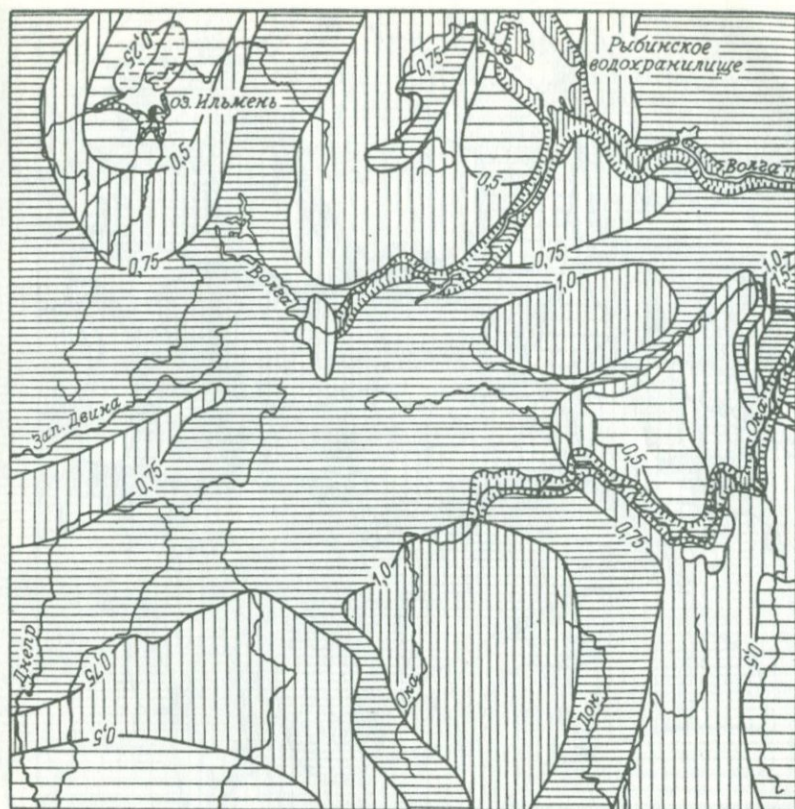


Рис. 9. Схематическая карта подземного химического стока центральной части Русской платформы.

1 — изолинии модуля подземного химического стока; 2 — граница участков с аномальным изменением модуля подземного химического стока; модуль подземного химического стока (в г/с.км²): 3 — < 0,25; 4 — 0,25–0,5; 5 — 0,5–0,75; 6 — 0,75–1; 7 — 1–1,5; 8 — 1,5–2; 9 — > 2

Количественная оценка фонового подземного химического стока верхней гидродинамической зоны для отдельных участков и Московского артезианского бассейна в целом приведена в табл. 18.

Глубокий аномальный подземный химический сток был определен балансовым методом как разность между полным подземным химическим стоком, за который принят меженный расход крупных рек района (Волги, Оки, Дона, Днепра, Западной Двины и рек, впадающих в оз. Ильмень, табл. 19), и суммарным подземным химическим стоком зоны активного водообмена (табл. 20). Эта величина отнесена к площади долин.

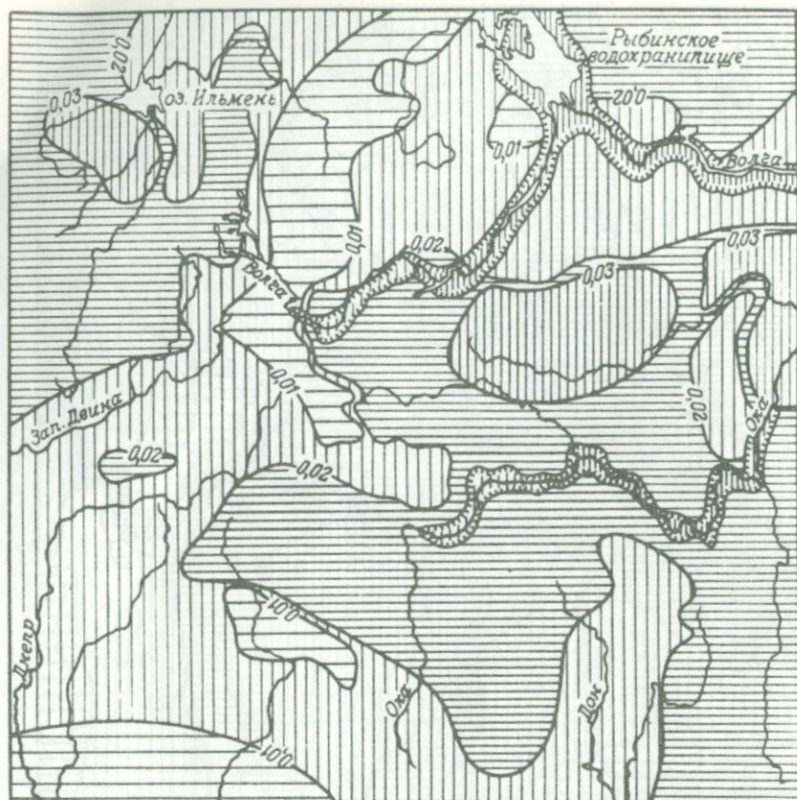


Рис. 10. Схематическая карта выноса подземными водами Na^+ на территории центральной части Русской платформы.

Модуль выноса Na^+ подземными водами (в $\text{г/с}\cdot\text{км}^2$): 1 — $< 0,01$; 2 — $0,01-0,02$; 3 — $0,02-0,03$; 4 — $0,03-0,05$; 5 — $> 0,05$. 6 — изолинии модуля выноса Na^+ подземными водами; 7 — граница участков с аномальным изменением модуля подземного ионного стока

Модуль глубокого подземного химического стока для бассейнов Волги и Оки составляет $3,937 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Глубокий подземный химический сток равен примерно одной трети от полного подземного химического стока.

При картировании использованы суммарные величины модулей подземного химического и ионного стока подземных вод верхней гидродинамической зоны и глубинных вод. В результате построена карта подземного химического стока Московского артезианского бассейна, а также карты выноса Na^+ , Ca^+ и Si — элементов, входящих в состав основных породообразующих минералов.

Для картирования подземного химического стока Московского артези-

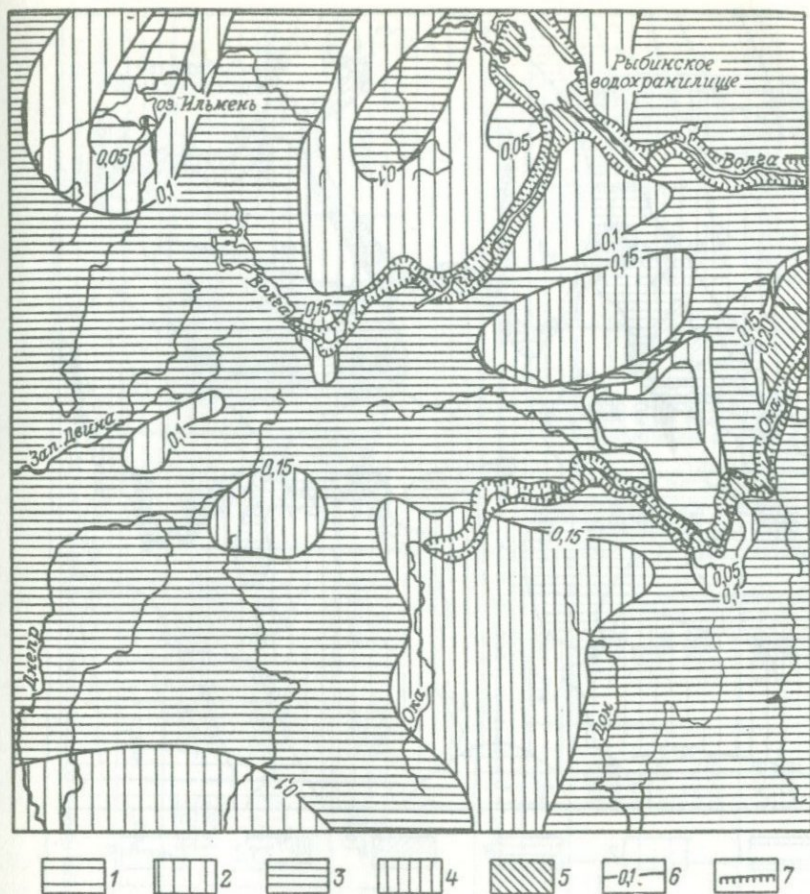


Рис. 11. Схематическая карта выноса подземными водами Ca^{2+} на территории центральной части Русской платформы.

Модуль выноса Ca^{2+} подземными водами (в г/с.км²): 1 — $< 0,05$; 2 — $0,05-0,1$; 3 — $0,1-0,15$; 4 — $0,15-0,2$; 5 — $> 0,2$. 6 — изолинии модуля выноса Ca^{2+} подземными водами; 7 — границы участков с аномальным изменением модуля подземного ионного стока

анского бассейна выбраны следующие градации значений модуля подземного химического стока (в г/с.км²): $< 0,25$, от $0,25$ до $0,5$, от $0,5$ до $0,75$, от $0,75$ до $1,0$, от $1,0$ до $1,5$, от $1,5$ до $2,0$ и $> 2,0$.

Построенная карта подземного химического стока (рис. 9) показывает пространственные закономерности изменения модуля подземного химического стока и его тесную связь с величинами собственно подземного стока и, следовательно, с климатическими, ландшафтными и другими природными факторами, а также в определенной степени с литологическим составом водовмещающих пород.

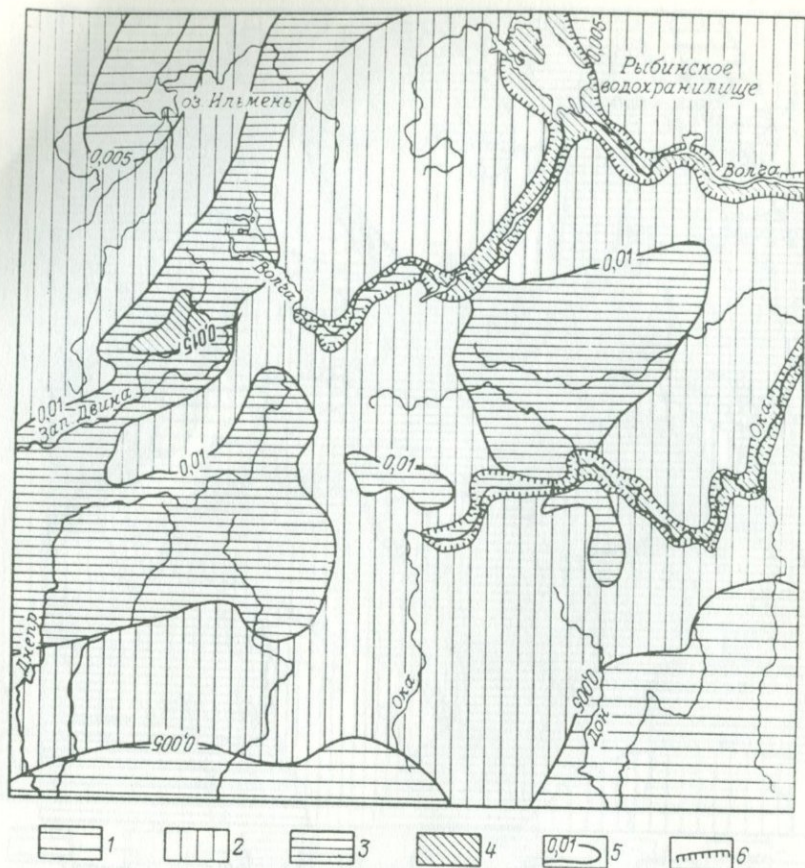


Рис. 12. Схематическая карта выноса подземными водами Si на территории центральной части Русской платформы.

Модуль выноса Si подземными водами (в г/с·км²): 1 – < 0,005; 2 – 0,005–0,01; 3 – 0,01–0,015; 4 – > 0,015; 5 – изолинии модуля выноса Si подземными водами; 6 – границы участков с аномальным изменением модуля выноса подземными водами

Наибольшими значениями модуля подземного химического стока (> 2 г/с·км²) характеризуются долины Волги и Оки, к которым, как отмечено выше, приурочена разгрузка глубоких подземных вод, а также участки выхода на поверхность гипсоносных пермских отложений в нижнем течении Оки. Вверх по течению этих рек с уменьшением глубинной составляющей модули подземного химического стока снижаются до 1 г/с·км², т. е. до фоновых значений. Такие условия, отмечаемые в верховьях Оки и Клязьмы, связаны как со сравнительно высокими значениями собственно подземного стока, так и с относительно высокой минерализацией подземных вод.

Таблица 20
Глубокий химический сток

Характеристика стока	Площадь, 10^3 км^2	Водный сток, $\text{м}^3/\text{с}$	В числителе — среднее содержание ионов, $\text{мг}/\text{л}$; в знаменателе — ионный сток, $10^3 \text{ г}/\text{с}$							Модуль химическо-полного стока, $\text{г}/\text{с}\cdot\text{км}^2$	% от стока
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ		
Подземные воды зоны активного водообмена	466	934,3	$\frac{58,5}{54,97}$	$\frac{15,65}{14,62}$	$\frac{10,36}{9,68}$	$\frac{232,3}{217,83}$	$\frac{28,1}{26,27}$	$\frac{11,25}{10,50}$	$\frac{356,16}{333,87}$	0,716	71,4
Подземные воды нижних зон (глубокий сток)	35,4	263,6	$\frac{159,0}{41,88}$	$\frac{12,1}{3,19}$	$\frac{22,21}{5,86}$	$\frac{214,0}{56,34}$	$\frac{96,5}{25,49}$	$\frac{25,2}{6,63}$	$\frac{528,9}{139,39}$	3,937	28,6
Подземные воды всего бассейна	466	1197,9	$\frac{80,85}{96,85}$	$\frac{14,87}{17,81}$	$\frac{12,97}{15,54}$	$\frac{228,87}{274,17}$	$\frac{45,90}{51,76}$	$\frac{14,30}{17,13}$	$\frac{397,76}{473,26}$	1,016	100

Таблица 21
Поступление солей с атмосферными осадками

Бассейн	Площадь, 10^3 км^2	Водный сток, $\text{м}^3/\text{с}$	В числителе — химический состав, $\text{мг}/\text{л}$; в знаменателе — поступление ионов, $10^3 \text{ г}/\text{с}$						
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ
Оз. Ильмень и р. Волги	170,7	1336	$\frac{0,82}{1,095}$	$\frac{0,46}{0,614}$	$\frac{1,12}{1,496}$	$\frac{2,17}{2,899}$	$\frac{6,55}{8,751}$	$\frac{1,14}{1,523}$	$\frac{12,26}{16,378}$
Рек Днепра и Западной Двины	88,1	536	$\frac{1,205}{0,646}$	$\frac{0,24}{0,129}$	$\frac{1,43}{0,766}$	$\frac{4,65}{2,492}$	$\frac{6,60}{3,537}$	$\frac{1,67}{0,895}$	$\frac{15,790}{8,465}$
Рек Оки и Дона	208,1	1091	$\frac{2,03}{2,214}$	$\frac{0,51}{0,556}$	$\frac{1,350}{7,473}$	$\frac{3,490}{3,807}$	$\frac{8,810}{9,612}$	$\frac{1,28}{1,396}$	$\frac{17,47}{19,058}$
Всего	466,9	2963	$\frac{1,334}{3,955}$	$\frac{0,438}{1,299}$	$\frac{1,260}{3,735}$	$\frac{3,104}{9,198}$	$\frac{7,391}{21,900}$	$\frac{1,287}{3,814}$	$\frac{14,814}{43,901}$

Большая часть территории Московского артезианского бассейна характеризуется величинами модуля подземного химического стока, близкими к средним ($0,75-1,0$ г/с·км²). В орографическом отношении это в основном возвышенные части территории, для которых величины подземного стока выше, чем для низинных участков района.

Таким образом, характеризуя подземный химический сток Московского артезианского бассейна в целом, можно отметить его сравнительную однородность и постепенный плавный переход между зонами с разными значениями модулей подземного химического стока. Лишь для отдельных локальных участков глубоко врезаемых долин крупных рек характерны аномальные значения модулей подземного химического стока.

Для Московского артезианского бассейна проведено также картирование ионного выноса Na, Ca и Si. Оно выполнено в интервалах (в г/с·км²): для Na — < 0,01, от 0,01 до 0,02, от 0,02 до 0,03; от 0,03 до 0,05 и > 0,05 (рис. 10); для Ca — < 0,05, от 0,05 до 0,1, от 0,1 до 0,15, от 0,15 до 0,20 и > 0,20 (рис. 11); для Si — < 0,005, от 0,005 до 0,01, от 0,01 до 0,015 и > 0,015 (рис. 12).

Наибольший вынос Ca приурочен к тем же участкам, где отмечаются максимальные значения полного химического стока (долины Оки и Волги), а также к низовьям Оки. Это связано с тем, что Ca²⁺ в большинстве случаев является преобладающим катионом. Для большей части территории Московского артезианского бассейна вынос Ca составляет 0,1–0,15 г/с·км².

Закономерности выноса Na несколько иные. Максимальные его значения помимо долин Волги и Оки приурочены к центральной, восточной и северо-западной частям бассейна, где на отдельных участках они превышают 0,03 г/с·км². Минимальные значения выноса Na характерны для юго-западных и северных частей бассейна, где они меньше 0,01 г/с·км², а также для Валдайской возвышенности (0,01–0,02 г/с·км²).

Наибольший вынос Si приурочен к северо-восточному склону Валдайской возвышенности, для которого характерен и максимальный подземный сток, а также к зонам разгрузки глубоких подземных вод в долинах Волги и Оки. На остальной территории вынос Si примерно одинаков и находится в пределах 0,005–0,01 г/с·км².

Анализ карт показывает, что подземный химический сток и вынос Ca, Na и Si в платформенных условиях определяются в первую очередь закономерностями собственно подземного стока как верхней, так и нижней гидродинамических зон, а также литологическим составом водовмещающих пород.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Одновременно с картированием подземного химического стока центральной части Русской платформы составлен гидрогеохимический баланс ее территории, уравнение которого имеет следующий вид:

$$Q = Q_{\text{атм}} + Q_{\text{пов}} + Q_{\text{подз}}$$

Таблица 22
Полный ионный сток

Бассейн	Площадь, 10 ³ км ²	Водный сток, м ³ /с	Ионный сток, 10 ³ г/с						
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Оз. Ильмень	66,65	496	11,80	2,23	6,32	37,25	6,34	11,56	75,50
Р. Западной Двины	27,3	209	7,11	1,76	0,39	28,65	1,26	0,48	39,65
Р. Днепра	60,8	327	14,17	1,92	1,00	44,69	2,01	0,59	64,38
Р. Дона	19,05	71	3,55	0,76	0,67	12,20	1,92	0,65	19,75
Р. Оки	189,05	1020	55,62	11,54	6,50	174,42	49,40	4,90	302,38
Р. Волги	104,05	840	24,39	6,95	3,57	100,97	5,60	2,53	114,01
Всего	466,9	2963,0	116,64	25,16	18,45	398,18	66,53	20,71	645,67

Таблица 23
Подземный химический сток

Характеристика стока	Ионный сток, 10 ³ г/с						Химический сток, 10 ³ г/с
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Полный подземный сток	96,85	17,81	15,54	274,17	51,76	17,13	473,26
Атмосферная составляющая подземного стока	1,59	0,52	1,50	3,71	8,84	1,54	17,70
Подземный сток за вычетом атмосферной составляющей	95,26	17,29	14,04	270,46	42,92	15,59	455,56

Таблица 24
Гидрогеохимический баланс

Составляющие баланса	Водный сток, м ³ /с	Ионный сток, 10 ³ г/с						Химический сток, 10 ³ г/с	% от полного химического стока
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		
Атмосферная	2963	3,95	1,30	3,73	9,20	21,90	3,81	43,90	6,9
Собственно поверхностная	1765,1	17,42	6,67	0,68	118,52	1,71	1,31	146,21	22,6
Подземная	1197,9	95,26	17,29	14,04	270,46	42,92	15,59	455,56	70,5
Полный сток	2963,0	116,64	25,16	18,45	398,18	66,53	20,71	645,67	100

Таблица 25
Подземный химический сток юго-западной части Кавказа

Водоносный комплекс	Площадь, км ²	Средний модуль подземного стока, л/с·км ²	Подземный сток, м ³ /с	В числителе — средний химический состав, мг/л; в знаменателе — ионный сток, 10 ³ г/с							
				Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Σ
Трещиноватые интрузивные и метаморфические породы юры и палеозоя	3050	14,20	43,34	4,6	2,0	8,3	1,2	6,1	35,4	3,5	63,4
				0,204	0,089	0,368	0,053	0,271	1,570	0,152	2,707
Сланцевые породы средней и нижней юры	5110	13,7	70,50	12,1	6,6	27,4	3,6	27,0	116,1	4,1	199,2
				0,865	0,466	1,940	0,255	1,910	8,20	0,289	13,925
Морские вулканогенно-осадочные отложения байоса	4210	15,2	64,1	29,2	6,6	23,7	6,4	14,8	142,5	3,9	228,4
				1,870	0,423	1,520	0,410	0,950	9,15	0,250	14,573
Терригенный карбонатный флиш верхней юры	1280	12,0	15,4	13,0	10,4	49,3	1,4	24,4	191,3	3,6	283,4
				0,20	0,16	0,760	0,021	0,376	2,950	0,055	4,322
Карбонатные породы палеогена, мела и верхней юры	4060	23,5	95,4	1,2	10,7	41,2	2,3	11,2	153,7	1,2	221,5
				0,114	1,02	3,92	0,220	1,070	14,65	0,114	21,08
Флиш нижнего эоцена и палеоцена	120	0,2	0,2	13,0	10,4	49,3	1,4	24,4	191,3	3,6	293,4
				0,003	0,002	0,010	0,001	0,005	0,038	0,001	0,080
Среднеэоценовые вулканогенно-осадочные отложения	2160	10,0	21,6	10,0	2,6	14,1	0,6	11,1	42,2	5,3	107,0
				0,216	0,056	0,306	0,013	0,241	0,915	0,115	1,862
Отложения верхнего и среднего миоцена	1800	1,0	1,8	108,7	11,3	49,4	46,5	44,8	261,5	7,7	519,9
				0,193	0,020	0,089	0,084	0,081	0,470	0,014	0,951
Лагунные и морские отложения понта и меотиса	740	1,1	0,8	21,2	11,7	42,3	21,2	18,5	217,8	7,7	340,4
				0,017	0,009	0,034	0,017	0,015	0,174	0,006	0,272
Четвертичные и плиоценовые отложения	4770	9,6	45,7	53,4	12,5	35,6	16,3	3,0	248,0	7,7	371,2
				2,440	0,572	1,630	0,745	0,137	11,35	0,352	17,226
Всего	27300	13,3	358,84	17,05	7,84	29,45	5,07	14,09	137,40	3,76	215,11
				6,122	2,817	10,577	1,819	5,056	49,467	1,348	77,206

где Q — полный химический или ионный сток; $Q_{\text{атм}}$ — атмосферная составляющая химического стока; $Q_{\text{пов}}$ — химический сток собственно поверхностного происхождения; $Q_{\text{подз}}$ — сумма подземного химического стока зоны активного водообмена и глубоких вод.

Определение отдельных составляющих гидрогеохимического баланса центральной части Русской платформы выполнено на основе следующих материалов. Регулярные режимные наблюдения за химическим составом атмосферных осадков в этом регионе проводятся Главной геофизической лабораторией им. А.И. Воейкова на станциях в Валдае, Шокине и Небольсине. Поскольку средней химический состав атмосферных осадков в отдельных районах является геохимической константой, в соответствии с идеями В.И. Вернадского мы приняли химический состав по станциям как среднее для частей региона. Химический состав атмосферных осадков по станции Валдай принят как средний для бассейнов оз. Ильмень и Верхней Волги, по станции Шокино — для бассейнов Западной Двины и Днепра и по станции Небольсина — для бассейнов Оки и Верхнего Дона (табл. 21).

Полный ионный сток с территории центральной части Русской платформы и отдельных речных бассейнов (Верхней Волги, Оки, оз. Ильмень, Западной Двины, Днепра и Дона) взят по данным О.А. Алекина и Л.В. Бражниковой [1] (табл. 22). Данные о подземном химическом стоке приведены в табл. 23. На основании этих данных получен собственно поверхностный сток (табл. 24).

В Московском артезианском бассейне, площадь которого составляет 466 900 км² (см. табл. 24), преобладает подземный химический сток, составляющий ~ 70 % от полного стока, и только 23,6 % приходится на собственно поверхностный сток и 6,4 % — на сток солей атмосферного происхождения. Объем подземного стока в общем водном стоке намного меньше и составляет всего 40 %. С подземным стоком выносятся основная часть Na, Ca и Mg.

Глава VII

ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА ГОРНОСКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАВКАЗА)

Особенности подземного химического стока в горноскладчатых областях во многом связаны с их геологическим строением и морфологией рельефа. Большая разница между абсолютными отметками областей питания и разгрузки, значительная расчлененность территории, густая речная сеть, высокая норма атмосферных осадков и ряд других факторов являются причиной более высоких значений подземного стока в пределах горноскладчатых сооружений по сравнению с платформенными областями [28].

Своеобразен также химизм подземных вод горных районов. Как правило, подземные воды здесь имеют невысокую минерализацию, что обуславливается в основном значительной скоростью фильтрации и соответствен-

но высокой промытостью водовмещающих пород. В то же время для этих районов характерна разгрузка подземных вод глубокой циркуляции, которая обычно приурочена к наиболее глубокооврезанным частям речных долин и тектоническим нарушениям.

Картирование и количественная оценка подземного химического стока в горноскладчатых областях показаны на примере юго-западной части Кавказа. Рассматриваемый регион, относящийся к бассейну Черного моря, ограничен с севера Главным Кавказским хребтом, с юга — Аджаро-Имеретинским хребтом, с востока — Сурамским хребтом, а на западе открыт к Черному морю.

Главным и основным источником питания подземных вод являются атмосферные осадки при подчиненном характере речного и снегового питания. Дренаживание подземных вод осуществляется широко разветвленной и глубокооврезанной эрозионной и речной сетью.

Наиболее благоприятные условия для подземного стока в пределах южного склона Большого Кавказа существуют в зоне распространения карбонатных отложений верхней юры и мела (модуль подземного стока больше $20 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$). Сравнительно благоприятные условия для подземного стока отмечаются также в Аджаро-Имеретинской складчатой зоне, где в вулканогенно-осадочных отложениях широко распространен трещинный водоносный горизонт (модуль подземного стока равен $10 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$). Наименее благоприятные условия для подземного стока наблюдаются в пределах Сурамского хребта, где кристаллические и метаморфические породы характеризуются низкими значениями модуля подземного стока ($2-5 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$).

В пределах Рионского межгорного прогиба наибольшей водоносностью характеризуются мощная толща неоген-четвертичных отложений, с которой связан ряд водоносных комплексов, и горизонты напорных вод. Область питания напорных вод прогиба расположена вдоль подножий юго-западных предгорий Большого Кавказа и юго-восточной части Аджаро-Имеретии. Грунтовые воды Рионского межгорного прогиба имеют мощность до 60 м и высокие коэффициенты фильтрации. Их питание осуществляется за счет атмосферных осадков и поглощения транзитного стока рек. Наибольшие значения подземного стока Рионской впадины характерны для ее предгорной части, где водоносные породы представлены наиболее крупнозернистыми разностями. В среднем подземный сток Рионской впадины составляет $7-12 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$.

По данным И.М. Буачидзе и С.Н. Зедгендзе [2], подземный сток из зоны активного водообмена в Западной Грузии достигает $358,84 \text{ м}^3/\text{с}$, т. е. модуль при площади в 27300 км^2 равен $13,3 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$. Отмечается четкая тенденция, заключающаяся в уменьшении подземного стока с запада на восток, что связано с уменьшением в этом же направлении нормы атмосферных осадков.

Значение модулей подземного стока для отдельных водоносных комплексов, имеющих широкое распространение в Западной Грузии, показано в табл. 25. Средние значения модуля изменяются от $0,2 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$ для флиша нижнего эоцена и палеоцена до $23,5 \text{ л/с}\cdot\text{км}^2$ для карбонатных пород палеогена, мела и верхней юры.

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК

В основу количественной оценки подземного химического стока положены результаты картирования собственно водного подземного стока.

Данные о суммарном подземном стоке отдельных водоносных комплексов в пределах выделенных в юго-западной части Кавказа артезианских бассейнов и водонапорных зон позволили определить средние значения модулей подземного стока в пределах выделенных гидрогеологических структур.

Определение среднего химического состава подземных вод различных водоносных комплексов было выполнено на основе следующих принципов. Для метаморфических и кристаллических пород ядра Большого Кавказа, сланцевых пород средней и нижней юры в пределах южного склона Большого Кавказа, среднеэоценовых вулканогенно-осадочных отложений байоса, терригенного карбонатного флиша нижнего мела и верхней юры, отложений верхнего и среднего миоцена, лагунных и морских отложений понта и местиса средний состав подземных вод определен как среднее арифметическое из химических анализов родников, дренирующих соответствующие отложения. Для подземных вод четвертичных и плиоценовых отложений Рионского межгорного прогиба средний состав определен как среднее арифметическое химических анализов проб грунтовых и напорных вод, отобранных в скважинах. Большая часть анализов, использованных для определения среднего состава выделенных водоносных комплексов, получена нами в результате исследования проб, отобранных во время полевых работ 1971—1977 гг.

Результаты подсчета средних химических анализов основных водоносных комплексов приведены в табл. 29. На их основании даны оценка подземного химического стока для основных водоносных комплексов, суммарная количественная оценка подземного химического стока юго-западной части Кавказа и оценка выноса Na, Mg, Ca, Si и других химических элементов, входящих в состав основных породообразующих минералов.

Значения модуля подземного химического стока для отдельных водоносных комплексов послужили основой для его схематического картирования в пределах выделенных артезианских бассейнов и водонапорных систем. Таким образом, схематическая карта подземного химического стока горноскладчатых областей (в данном случае для юго-западной части Кавказа в масштабе 1:600 000; см. рис. 13) показывает контуры отдельных участков земной коры, характеризующихся тем или иным интервалом суммарного подземного стока растворенных соединений. Подобным образом построены схематические карты подземного выноса Ca, Na и Si.

Для картирования подземного химического стока Западной Грузии приняты следующие градации (в г/с·км²): < 0,25, от 0,25 до 0,5, от 0,5 до 1, от 1 до 2, от 2 до 3, от 3 до 5 и > 5. Они охватывают все возможные интервалы значений модуля подземного стока.

Построенная в этих интервалах карта подземного химического стока (рис. 13) показывает значительную дифференциацию модуля подземного химического стока по площади и его тесную связь с литологическим сос-

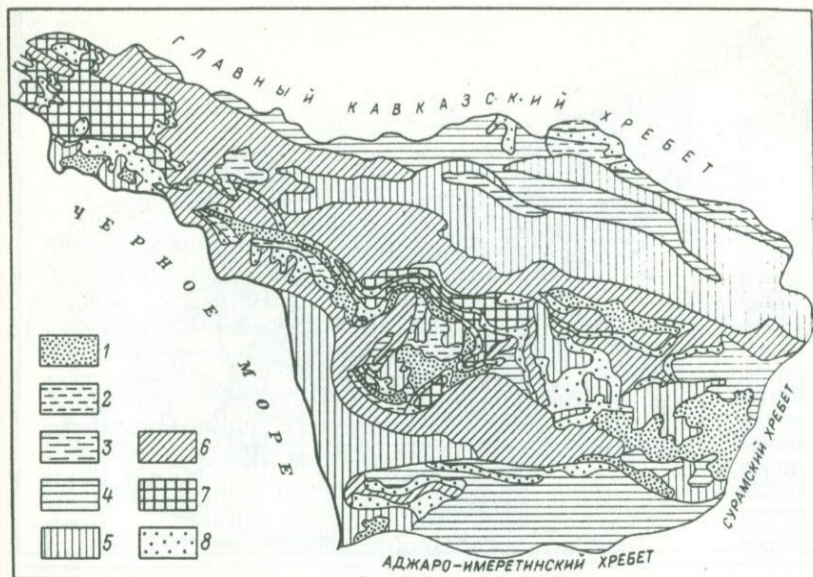


Рис. 13. Схематическая карта подземного химического стока юго-западной части Кавказа.

Модуль подземного химического стока (в г/с·км²): 1 — < 0,25; 2 — 0,25—0,5; 3 — 0,5—1; 4 — 1—2; 5 — 2—3; 6 — 3—5; 7 — > 5. 8 — подземный химический сток практически отсутствует

тавом пород и собственно подземным стоком. Наибольшие значения подземного химического стока (> 5 г/с·км²) характеризуют поля распространения карбонатных отложений нижнего мела и юры в пределах Бзыбского и Мегрельского артезианских бассейнов. Значительными модулями подземного химического стока (4—5 г/с·км²) обладают также карбонатные отложения других артезианских бассейнов южного склона Большого Кавказа.

Несколько меньшими, но все же существенными значениями модуля подземного химического стока характеризуются зоны, протягивающиеся к северу и югу от карбонатных отложений. На севере это в основном область распространения отложений байоса, на юге — четвертично-плиоценовых отложений предгорной части Колхидской низменности. Для этих зон подземный химический сток составляет 3—4 г/с·км². В этих же направлениях отмечается дальнейшее уменьшение величин подземного химического стока до 2—3 г/с·км², что связано с переходом к средне- и нижнеюрским отложениям на севере и четвертично-плиоценовым отложениям приморской части Рионской низменности на юге. И, наконец, крайние северные и южные части района юго-западной части Кавказа, относящиеся к наиболее возвышенным ее частям, имеют сравнительно невысокие значения модуля подземного химического стока, которые находятся здесь в пределах 1—2 г/с·км². К этой же зоне относится и крайняя восточная часть

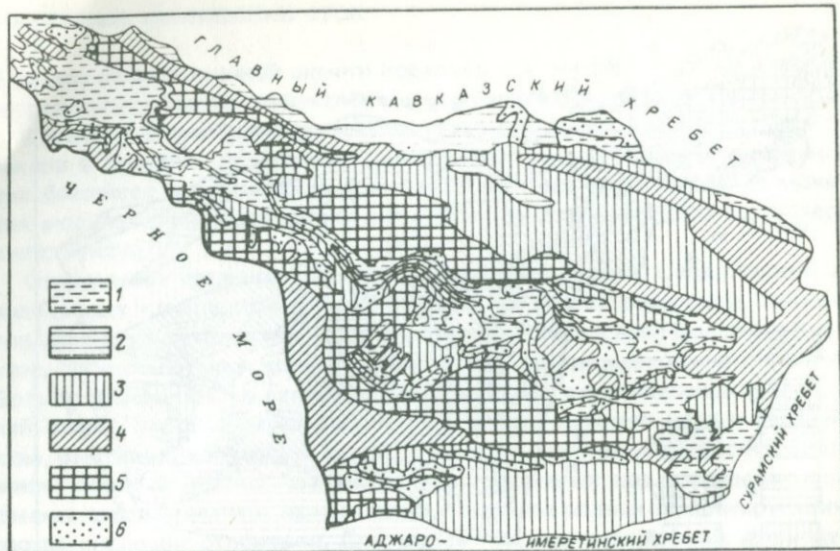


Рис. 14. Схематическая карта выноса подземными водами Na^+ на территории юго-западной части Кавказа.

Модуль выноса Na^+ подземными водами (в $\text{г/с}\cdot\text{км}^2$): 1 - $< 0,05$; 2 - $0,05-0,1$; 3 - $0,1-0,2$; 4 - $0,2-0,5$; 5 - $> 0,5$; 6 - подземный химический сток практически отсутствует

района — Дзирульский массив. Здесь значения модуля подземного химического стока составляют $0,25-1 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$.

Весьма своеобразной чертой горноскладчатых областей являются резкие переходы от зон максимальных значений подземного химического стока к практически безводным участкам. Так, в пределах Западной Грузии, где непосредственно к карбонатным отложениям нижнего мела и юры примыкает зона минимальных значений подземного химического стока, в толще водоупорных глинистых пород киммерия, понта — меотиса, нижнего миоцена и олигоцена, верхнего эоцена, альб — апта и титон — киммериджа подземный химический сток практически полностью отсутствует. Минимальными значениями модуля подземного химического стока характеризуются спорадически обводненные отложения миоцена — плиоцена и комплекс понтических и меотических лагунно-морских отложений ($0,25-0,5 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$). Незначительные величины модуля подземного химического стока в этих отложениях объясняются в основном крайне низкими значениями собственно водного подземного стока, несмотря на сравнительно высокую минерализацию вод этих отложений.

Таким образом, характеризуя подземный химический сток Западной Грузии в целом, можно в первую очередь отметить его большую неоднородность; наблюдаются отдельные участки, где его величина может изменяться от максимальных значений до практически нулевых. Характерной особенностью этого района являются более низкие значения подземного

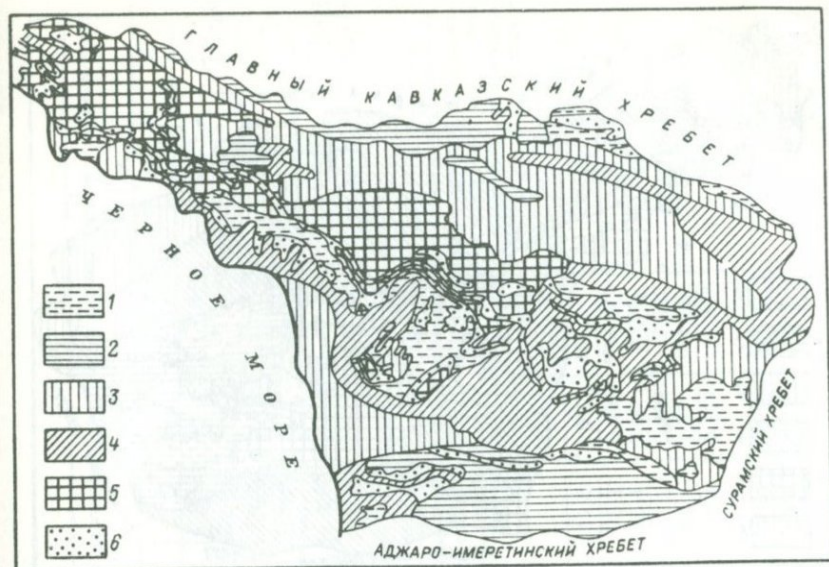


Рис. 15. Схематическая карта выноса подземными водами Ca^{2+} на территории юго-западной части Кавказа.

Модуль выноса Ca^{2+} подземными водами (в $\text{г/с}\cdot\text{км}^2$): 1 — $< 0,1$; 2 — $0,1-0,25$; 3 — $0,25-0,5$; 4 — $0,5-1$; 5 — > 1 ; 6 — подземный химический сток практически отсутствует

химического стока в высокогорной и приморской частях территории по сравнению с предгорной. Уменьшение величины подземного химического стока во всех водоносных комплексах происходит с запада на восток.

Для юго-западной части Кавказа выполнено также картирование ионного стока Na^+ , Ca^{2+} и Si . Для картирования подземного стока выбраны следующие интервалы (в $10^{-1} \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$): для Na^+ — $< 0,5$, от 0,5 до 1, от 2 до 5 и $> 5,0$ (рис. 14); для Ca^{2+} : — < 1 , от 1 до 2,5, от 2,5 до 5, от 5 до 10 и > 10 (рис. 15); для Si — $< 0,25$, от 0,25 до 0,5, от 0,5 до 1, от 1 до 1,5 и $> 1,5$ (рис. 16).

Наибольший вынос кальция связан с карбонатными отложениями нижнего мела и юры, где он больше $10 \cdot 10^{-1} \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Основные особенности его изменения по площади во многом сходны с закономерностями изменения модуля подземного химического стока, так как в большей части типов подземных вод Ca^{2+} является преобладающим ионом.

В отличие от Ca^{2+} подземный вынос Na^+ в общем имеет противоположные закономерности, так как наличие его в подземных водах в значительной мере связано с отложениями байоса и толщей четвертичных и плиоценовых отложений предгорной части Рионской низменности, где вынос Na^+ с подземными водами больше $5 \cdot 10^{-1} \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. Минимальные значения выноса Na^+ связаны с толщей карбонатных отложений нижнего мела и юры и примыкающих к ним отложениям миоцена — плиоцена и понта, которые протягиваются вдоль южного склона Большого Кавказа.

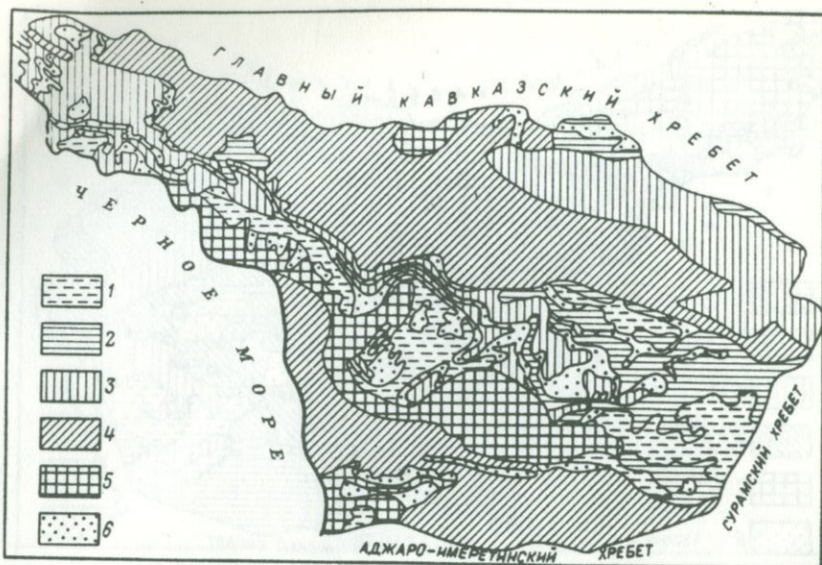


Рис. 16. Схематическая карта выноса подземными водами Si на территории юго-западной части Кавказа.

Модули выноса Si подземными водами (в г/с.км²): 1 — 0,025; 2 — 0,025—0,05; 3 — 0,05—0,1; 4 — 0,1—0,15; 5 — 0,15; 6 — подземный химический сток практически отсутствует

Для Si максимальные объемы выноса подземными водами связаны с терригенными отложениями юры на северном склоне Большого Кавказа, эоцена в Аджаро-Имеретии и четвертичными отложениями Рионской низменности. Минимальный вынос Si характерен для карбонатных отложений предгорий Большого Кавказа.

Рассмотрение карт подземного выноса Ca²⁺, Na⁺ и Si показывает, что он тесным образом связан с литологическими особенностями водовмещающих пород. Так, вулканогенно-осадочные отложения байоса и среднего эоцена, содержащие значительные количества свежих алюмосиликатов и имеющие поровый характер фильтрации, характеризуются более высоким по сравнению с другими типами магматических пород выносом Na⁺ и Si. В свою очередь палеогеновые, меловые и верхнеюрские карбонатные толщи, в которых развит активный современный карстовый процесс, имеют более высокие показатели выноса Ca²⁺.

Приведенные выше данные позволяют судить об интенсивности как химической мобилизации в целом, так и выноса Ca²⁺, Na⁺ и Si из верхней части земной коры.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Для юго-западной части Кавказа определен гидрогеохимический баланс. Вычисление составляющих, входящих в уравнение гидрогеохимического баланса, проводилось следующим образом.

Таблица 26

Ионный сток атмосферного происхождения

Район	Площадь, км ²	Водный сток, м ³ /с	В числителе — среднее содержание компонентов, мг/л; в знаменателе — ионный сток, 10 ³ г/с							
			Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Σ
Предгорная и горная части	24060	1020,5	<u>0,76</u>	<u>0,74</u>	<u>1,1</u>	<u>0,94</u>	<u>3,26</u>	<u>4,50</u>	<u>0,24</u>	<u>11,54</u>
			0,775	0,755	1,122	0,96	3,33	4,60	0,246	11,788
Равнинная часть	4800	114,5	<u>2,47</u>	<u>1,01</u>	<u>1,14</u>	<u>2,32</u>	<u>4,83</u>	<u>4,90</u>	<u>0,24</u>	<u>16,91</u>
			0,283	0,115	0,130	0,266	0,552	0,560	0,027	1,933
Всего	28860	1135	<u>0,940</u>	<u>0,765</u>	<u>1,10</u>	<u>1,08</u>	<u>3,42</u>	<u>4,54</u>	<u>0,24</u>	<u>12,085</u>
			1,058	0,870	1,252	1,226	3,882	5,160	0,273	13,721

Таблица 27

Ионный сток

Бассейн	Площадь, км ²	Вод- ный сток, м ³ /с	В числителе — среднее содержание компонентов, мг/л; в знаменате- ле — ионный и химический сток, 10 ³ г/с								Механический сток (сум- ма взвешен- ных и влеко- мых осад- ков), 10 ³ г/с	Отношение механическо- го стока к химическо- му стоку
			Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Σ		
К северо-западу от бассейна р. Кодори	4320	234	<u>4,96</u>	<u>30,2</u>	<u>3,42</u>	<u>1,62</u>	<u>12,9</u>	<u>112,0</u>	<u>2,23</u>	<u>167,34</u>	29,3	0,76
			1,16	7,05	0,8	0,38	3,03	26,2	0,505	39,125		
То же	2160	130	<u>5,0</u>	<u>16,3</u>	<u>2,69</u>	<u>1,61</u>	<u>12,4</u>	<u>55,4</u>	<u>2,56</u>	<u>95,96</u>	38,9	3,11
			0,65	2,12	0,35	0,21	1,61	7,21	0,332	12,482		
Между бассейнами рек Кодори и Ин- гури	2100	108	<u>6,4</u>	<u>26,1</u>	<u>4,81</u>	<u>2,22</u>	<u>9,35</u>	<u>93,5</u>	<u>2,57</u>	<u>144,75</u>	18,9	1,21
			0,69	2,82	0,52	0,24	1,01	10,1	0,277	15,657		
Р. Ингури	4062	177	<u>7,62</u>	<u>22,0</u>	<u>5,91</u>	<u>2,08</u>	<u>2,19</u>	<u>81,4</u>	<u>2,58</u>	<u>123,78</u>	81,0	3,25
			1,35	3,9	1,05	0,37	3,88	14,4	0,457	25,407		

Продолжение табл. 27

Бассейн	Площадь, км ²	Водный сток, м ³ /с	В числителе — среднее содержание компонентов, мг/л; в знаменателе — ионный и химический сток, 10 ³ г/с								Механический сток (сумма взвешенных и влекомых осадков), 10 ³ г/с	Отношение механического стока к химическому стоку
			Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Σ		
Между бассейнами рек Ингури и Риони	1698	51	<u>5,70</u> 0,29	<u>16,1</u> 0,82	<u>2,55</u> 0,13	<u>2,55</u> 0,13	<u>7,66</u> 0,39	<u>60,4</u> 3,08	<u>1,7</u> 0,087	<u>96,66</u> 4,927	15,3	3,10
Р. Риони	13420	394	<u>9,8</u> 3,86	<u>39,8</u> 15,7	<u>6,1</u> 2,4	<u>4,56</u> 1,8	<u>22,6</u> 8,9	<u>135,0</u> 53,1	<u>2,66</u> 1,050	<u>220,52</u> 86,810	16,5	1,91
Р. Супса	1100	76	<u>1,71</u> 0,13	<u>7,62</u> 0,58	<u>1,32</u> 0,10	<u>0,95</u> 0,08	<u>4,09</u> 0,31	<u>25,5</u> 1,94	<u>3,1</u> 0,235	<u>43,79</u> 3,375	6,9	2,04
Всего	28860	1170	<u>6,95</u> 8,13	<u>28,1</u> 32,99	<u>4,56</u> 5,35	<u>2,74</u> 3,21	<u>18,15</u> 19,13	<u>99,1</u> 116,03	<u>2,51</u> 2,943	<u>162,11</u> 187,783	355,11	1,895

Таблица 28
Гидрогеохимический баланс

Составляющие баланса	Площадь, км ²	Водный сток, м ³ /с	Ионный сток, 10 ³ г/с							
			Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Σ
Атмосферная	28860	1170	1,058	0,870	1,252	1,226	3,882	5,160	0,273	13,721
Подземная	27300	358,8	6,122	2,817	10,577	1,819	5,056	49,467	1,348	77,206
Собственно поверхностная	28860	811,2	0,950	1,663	21,161	0,165	10,192	61,403	1,322	96,856
Полный сток	28860	11,7	8,13	5,35	32,99	3,21	19,13	116,03	2,943	187,783

Регулярные режимные наблюдения за химизмом атмосферных осадков в Западной Грузии ведутся Гидрометеослужбой Грузинской ССР. По ее данным определен средний химический состав для горной и равнинной частей территории (табл. 26).

Полный ионный сток с территории юго-западной части Кавказа получен как сумма ионных стоков бассейнов рек Кодори, Ингури, Риони и Супсы, а также площадей, расположенных между бассейнами этих рек (табл. 27). Данные о водном стоке и химизме этих рек взяты по материалам Гидрометеослужбы Грузинской ССР.

Данные о подземном химическом стоке получены на основании картирования. Величина его для юго-западной части Кавказа вычислена как сумма подземного химического и ионного стока основных водоносных комплексов (см. табл. 25).

Величина собственно поверхностного химического стока получена как разность между полным химическим стоком и другими его составляющими.

Таким образом получен гидрогеохимический баланс юго-западной части Кавказа, в котором (табл. 28) преобладает собственно поверхностный сток, составляющий 50 % от полного стока. Далее идет подземный химический сток (~ 42 %). В то же время среди ионов подобного соотношения не наблюдается. Наибольший вынос Na^+ , Mg^{2+} , Si и Cl^- отмечается для подземного стока, лишь Ca^{2+} и другие анионы преобладают в собственно поверхностном стоке.

Из данных гидрогеохимического баланса следует, что полный химический сток с территории юго-западной части Кавказа составляет $187,78 \times 10^3$ г/с, а подземный 77,206 г/с. Эти цифры сопоставимы с величиной механического стока, рассчитанной по выносу реками взвешенных наносов. Общий механический сток с территории юго-западной части Кавказа составляет $355,3 \cdot 10^3$ г/с. Таким образом, полный химический сток составляет примерно 0,5, а подземный химический сток — 0,2 от механического.

Приведенные соотношения не являются постоянными для всей территории и изменяются в зависимости от литологического состава дренируемых пород. Так, для северной части района, где наибольшее распространение имеют карбонатные породы, полный химический сток превышает механический, а подземный химический приближается к нему. В то же время в высокогорных районах (бассейны рек Кодори и Ингури) механический сток превышает полный химический в 3 раза, а подземный химический более чем в 6 раз. Для остальной территории соотношение между ними близко к среднему.

Глава VIII

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК И ПРОЦЕССЫ СЕДИМЕНТО-
ЛИТОГЕНЕЗА

В речную сеть с подземными водами поступают, как было показано в предыдущих главах, значительные количества растворенных веществ, которые затем выносятся в океан или внутренние бессточные бассейны. С литологической точки зрения этот процесс фактически представляет собой два самостоятельных процесса: с одной стороны, подземный химический сток приводит к разрушению и изменению горных пород верхней части земной коры, т. е. обуславливает процессы подземного химического выветривания, с другой — является первым этапом нового цикла формирования осадочных пород — химической мобилизацией вещества.

ПОДЗЕМНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ

Химическое выветривание — часть общего природного процесса, приводящего к разрушению пород на поверхности земли и к выравниванию рельефа. Особенно широко развито оно в гумидных областях, где представляет собой процессы взаимодействия природных вод (атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков, подземных вод зоны активного водообмена) с горными породами.

Выветривание происходит как в зоне аэрации в условиях трехфазной системы, так и в зоне распространения подземных вод, характеризующихся низкой минерализацией и высокой скоростью движения (10^{-2} — 10^{-3} см/с). Оно заключается в изменении минерального и химического состава породы в новых термодинамических условиях под влиянием водных растворов и биохимической деятельности.

Химическое выветривание осуществляется в результате ряда химических реакций, среди которых преобладают гидратация и гидролитическое разложение основных породообразующих минералов, окисление железосодержащих и имеющих некарбонатный углерод пород, выщелачивание сравнительно хорошо растворимых разностей.

Мощность зоны выветривания сравнительно небольшая. Она изменяется от нескольких метров в сухом климате до десятков и сотен метров во влажном и жарком и зависит от рельефа, неотектонического режима и состава пород.

Интенсивность процессов химического выветривания в значительной

мере определяют темпы водообмена [8], что связано как с активностью выноса продуктов перечисленных реакций, так и с привнесом веществ, являющихся наряду с растворяющей способностью воды движущей силой этих процессов. К ним относятся соединения — донаторы электронов, обуславливающие процессы окисления, и ионы водорода — протоны, контролирующие реакции гидролиза основных породообразующих минералов.

В соответствии с этим можно наметить основные задачи при изучении роли подземного химического стока в развитии процессов подземного химического выветривания.

1. Изучение агрессивности подземных вод по отношению к породообразующим минералам, в результате которого устанавливается наличие или отсутствие равновесия в системе вода — порода.

2. Изучение тенденции преобразования минерального вещества в гидрогеохимических средах различных гидродинамических зон, что позволяет выявить наиболее вероятные характерные реакции и конечные продукты.

3. Оценка количества горной породы, подвергшейся частичному или полному выщелачиванию в результате деятельности подземного химического стока, т. е. переход к количественной оценке процесса.

Термодинамический анализ

Термодинамический анализ процессов взаимодействия природных вод с минеральным веществом на стадии химического выветривания дан на примере изучавшейся в течение 1971—1977 гг. юго-западной части Кавказа.

Хорошо известно, что в результате взаимодействия атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена с минеральным веществом горных пород верхних частей земной коры происходит изменение последних, приводящее к их выветриванию. В гл. II показано, что тенденция преобразования минерального вещества в значительной мере определяется составом контактирующей с ним жидкой фазы.

Горные породы юго-западной части Кавказа представлены широким комплексом различных формаций, включающим гранитоиды Дзирульского массива, в различной степени метаморфизованные породы кристаллического ядра Большого Кавказа, юрскую глинисто-сланцевую серию, вулканогенно-осадочные породы средней юры и эоцена, карбонатные породы мела и палеогена и др. Минералогический анализ основных типов пород, как и следовало ожидать, показал, что набор наиболее распространенных породообразующих минералов сравнительно ограничен: кварц, плагиоклазы, полевые шпаты, биотит, роговая обманка, пироксены (авгит, диопсид), хлорит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит-монтмориллонит, кальцит, доломит и ряд других. Поэтому термодинамический анализ процессов взаимодействия природных вод, контролирующих выветривание и мобилизацию, с минеральным веществом горных пород дан для большего числа перечисленных выше минералов.

Прежде чем перейти к термодинамическому анализу, необходимо отметить, что оценка агрессивности подземных вод и изучение тенденции преобразования минерального вещества при взаимодействии с этими во-

Химический состав природных вод, использованных в термодинамических расчетах

Номер пробы	Место отбора пробы	Характеристика места отбора пробы	Дата отбора							
				Температура, С	pH	Eh				
3	С. Малтаква, атмосферные осадки	В 500 м от береговой линии	29/IX 1971	19	6,05	+440	10,56	0,25	0,92	0,23
10	Временный водоток в долине р. Авадхары	Юрские филлиты	23/IX 1977	4,5	7,6	Не опр.	63,88	0,48	4,4	2,2
13	То же	Палеозойские гранитоиды	9/X 1977	4,5	7,6	Не опр.	68,21	4,8	0,41	2,2
14	Ист. Черная речка	Известняки K ₁	3/X 1972	9,5	8,05	+390	241,53	0,83	8,0	8,5
16	Ист. в бассейне р. Авадхары	Гранодиориты P	17/X 1972	5	6,6	+430	101,3	0,3	4,8	1,4
17	Ист. в бассейне р. Гвандра	То же	3/VII 1973	10	6,8	+455	72,5	0,4	1,6	2,8
22	Ист. Зеленый мыс	Кора выветривания на вулканогенно-осадочных отложениях P _{g2} ²	20/VI 1976	17	6,85	+370	107,0	1,2	5,5	2,9
25	Ист. Набеглави	Вулканогенно-осадочные отложения P _{g2} ²	22/IX 1977	12,5	6,57	Не опр.	108,62	0,62	9,3	2,4
28	Ист. в долине р. Авадхары	Сланцы лейаса	1/X 1977	5,5	7,45	Не опр.	158,75	0,55	4,3	5,1
30	Ист. Меквети	Вулканогенно-осадочные отложения	4/X 1977	12	7,35	Не опр.	281,89	0,69	18,5	9,0
35	Скв. Чаладиди	Аллювиальные отложения с глубины 100–160 м	29/IX 1971	20,5	8,06	+550	398,5	4,1	40,5	14,8
40	Скв. Отапи	Известняки K ₁	22/VI 1973	24,5	8,25	-20	588,3	8,0	140,0	12,4
41	Скв. Охурей	Известняки K ₁	5/X 1972	101	7,18	Не опр.	889,2	32,3	115,2	23,5
42	Скв. Зугдиди	Известняки и доломиты K ₁	13/VI 1973	72	7,04	-75	1148,6	26,0	8,3	49,0
43	Скв. Цаиши 1	Песчаники K ₁	13/X 1972	82	6,75	+15	1836,0	40,0	253,0	39,8
50	Скв. Менджи 19	Известняки K ₂ -P, с глубины 503–652 м	21/VI 1973	29	8,0	Не опр.	14350,5	51,0	5262,0	119,6
51	Скв. Квалони 21	Известняки K ₁ с глубины 3098–3100 м	28/IX 1971	96	6,85	-100	10600,2	219,0	2401,2	295,6
52	Скв. Квалони 20	Известняки K ₂ с глубины 780 м	29/IX 1971	27	7,48	Не опр.	38355,8	297,6	13067,0	603,6
53	Скв. Чаладиди 7	То же, с глубины 1768–1788 м	7/X 1971	Не опр.	7,15	Не опр.	77144,0	158,4	27494,2	406,5
56	Скв. Авадхара 4	Туфопесчаники и порфириды с глубины 215 м	17/X 1972	13,5	6,4	+20	5390,2	24,6	1250,4	66,7
63	Скв. Набеглави	Туфогенная толща P _{g2} с глубины 32–45 м	22/IX 1977	12,5	6,57	Не опр.	5554,2	30,9	1487,3	127,5

Температура, С	pH	Eh	Минерализация, мг/л	Компоненты, мг/л		
				K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
19	6,05	+440	10,56	0,25	0,92	0,23
4,5	7,6	Не опр.	63,88	0,48	4,4	2,2
4,5	7,6	Не опр.	68,21	4,8	0,41	2,2
9,5	8,05	+390	241,53	0,83	8,0	8,5
5	6,6	+430	101,3	0,3	4,8	1,4
10	6,8	+455	72,5	0,4	1,6	2,8
17	6,85	+370	107,0	1,2	5,5	2,9
12,5	6,57	Не опр.	108,62	0,62	9,3	2,4
5,5	7,45	Не опр.	158,75	0,55	4,3	5,1
12	7,35	Не опр.	281,89	0,69	18,5	9,0
20,5	8,06	+550	398,5	4,1	40,5	14,8
24,5	8,25	-20	588,3	8,0	140,0	12,4
101	7,18	Не опр.	889,2	32,3	115,2	23,5
72	7,04	-75	1148,6	26,0	8,3	49,0
82	6,75	+15	1836,0	40,0	253,0	39,8
29	8,0	Не опр.	14350,5	51,0	5262,0	119,6
96	6,85	-100	10600,2	219,0	2401,2	295,6
27	7,48	Не опр.	38355,8	297,6	13067,0	603,6
Не опр.	7,15	Не опр.	77144,0	158,4	27494,2	406,5
13,5	6,4	+20	5390,2	24,6	1250,4	66,7
12,5	6,57	Не опр.	5554,2	30,9	1487,3	127,5

Номер пробы	Место отбора пробы	Компоненты, мг/л				
		Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
3	С. Малтаква, атмосферные осадки	1,15	1,34	2,06	378	0,83
10	Временный водоток в долине р. Авадхары	7,4	3,7	6,0	31,7	8,0
13	То же	10,4	2,3	2,0	38,5	7,6
14	Ист. Черная речка	39,1	2,8	8,0	169,6	4,7
16	Ист. в бассейне р. Авадхары	6,9	2,2	4,0	49,7	32,0
17	Ист. в бассейне р. Гвандра	9,8	6,7	8,6	24,4	19,2
22	Ист. Зеленый мыс	12,3	11,6	1,0	47,6	24,9
25	Ист. Набеглави	12,2	2,8	8,0	61,0	12,3
28	Ист. в долине р. Авадхары	24,0	2,6	4,0	102,0	11,2
30	Ист. Меквети	43,6	6,8	35,0	168,8	9,6
35	Скв. Чаладиди	32,4	9,9	2,0	268,4	26,4
40	Скв. Отапи	8,6	113,4	19,7	268,4	17,8
41	Скв. Охурей	123,4	385,8	79,0	78,1	51,2
42	Скв. Зугдиди	178,0	107,0	543,0	170,8	66,5
43	Скв. Цаиши 1	231,0	282,0	783,5	146,4	60,3
50	Скв. Менджи 19	144,9	8442,1	3,6	305,0	22,3
51	Скв. Квалони 21	901,8	5596,9	942,1	170,8	72,8
52	Скв. Квалони 20	711,6	23452,4	2,0	195,2	26,4
53	Скв. Чаладиди 7	1560,0	45667,9	715,8	1098,0	42,0
56	Скв. Авадхара 4	1,2	72,4	4,0	3928,0	42,7
63	Скв. Набеглави	1,0	114,0	176,0	353,6	81,5

дами даны только в термодинамическом аспекте. В основу оценки агрессивности положены гидрохимические параметры жидкой фазы.

В качестве критерия агрессивности подземных вод по отношению к породообразующим минералам в гл. II предложен показатель агрессивности А. Там же приведен расчет констант равновесия реакций взаимодействия минералов с природными водами, необходимых для вычисления этого показателя. Активность продуктов реакций и исходных веществ в растворенном состоянии рассчитана по данным химических анализов различных типов природных вод, пробы которых были отобраны во время полевых работ (табл. 29).

Расчеты агрессивности природных вод юго-западной части Кавказа по отношению к отдельным минералам выполнены на основании анализа реакций растворения карбонатов и сульфатов кальция и доломита, гидролитического разложения диопсида, каолинитизации калиевого полевого шпата, альбита, анортита, флогопита, хлорита, иллита и Mg-монтмориллонита и гиббситизации каолинита.

Результаты расчетов агрессивности различных типов природных вод юго-западной части Кавказа, контролирующих процессы мобилизации, приведены на рис. 17 и 18, которые дают весьма наглядное представление об агрессивности этих вод. На графиках высота столбика относительно нулевой агрессивности показывает сравнительную агрессивность воды по отношению к перечисленным выше минералам.

Расчеты, как и следовало ожидать, показывают, что наибольшей агрессивностью по отношению ко всем породообразующим минералам обладают атмосферные осадки. Далее следуют воды временных поверхностных водотоков, которые представляют собой измененные в результате взаимодействия с почвенным горизонтом атмосферные осадки.

Подземные воды зоны активного водообмена также агрессивны по отношению к большей части породообразующих минералов. Наибольшую агрессивность по отношению к силикатам и карбонатам имеют подземные воды кристаллических и метаморфических пород Большого Кавказа, далее следуют подземные воды карбонатных и терригенных вулканогенно-осадочных отложений.

Менее агрессивны грунтовые и напорные воды четвертичных отложений Колхидской низменности, циркулирующие ниже местных базисов дренирования и относимые нами к зоне сравнительно активного водообмена.

Подземные воды замедленного водообмена характеризуются наименьшей агрессивностью по отношению к большей части породообразующих минералов, а такие минералы, как альбит, кальцит, а также иллит, монтмориллонит и каолинит, равновесны с подземными водами. Лишь углекислые воды глубокой циркуляции в пределах горных сооружений Большого и Малого Кавказа весьма агрессивны к силикатным минералам.

Рассмотренные типы природных вод соответствуют трем основным этапам гипергенеза: подземные воды зоны замедленного водообмена — глубинному выветриванию (зона регрессивного эпигенеза, по Л.Б. Рухину), подземные воды зоны активного водообмена — явному и собственно гипергенезу и атмосферные осадки и воды временных водотоков — поверхностному выветриванию.

Таким образом устанавливается четкая зависимость снижения агрессивности природных вод с уменьшением интенсивности их водообмена и соответственно с увеличением времени контакта с горными породами. Эта зависимость четко показана на рис. 19, где приведены значения показателя агрессивности подземных вод, характеризующихся различной интенсивностью водообмена по отношению к диопсиду, калиевому полевоому шпату и альбиту. Горные породы по мере подъема к земной поверхности контактируют со все более агрессивными природными водами, что способствует интенсивному их выветриванию в поверхностных условиях.

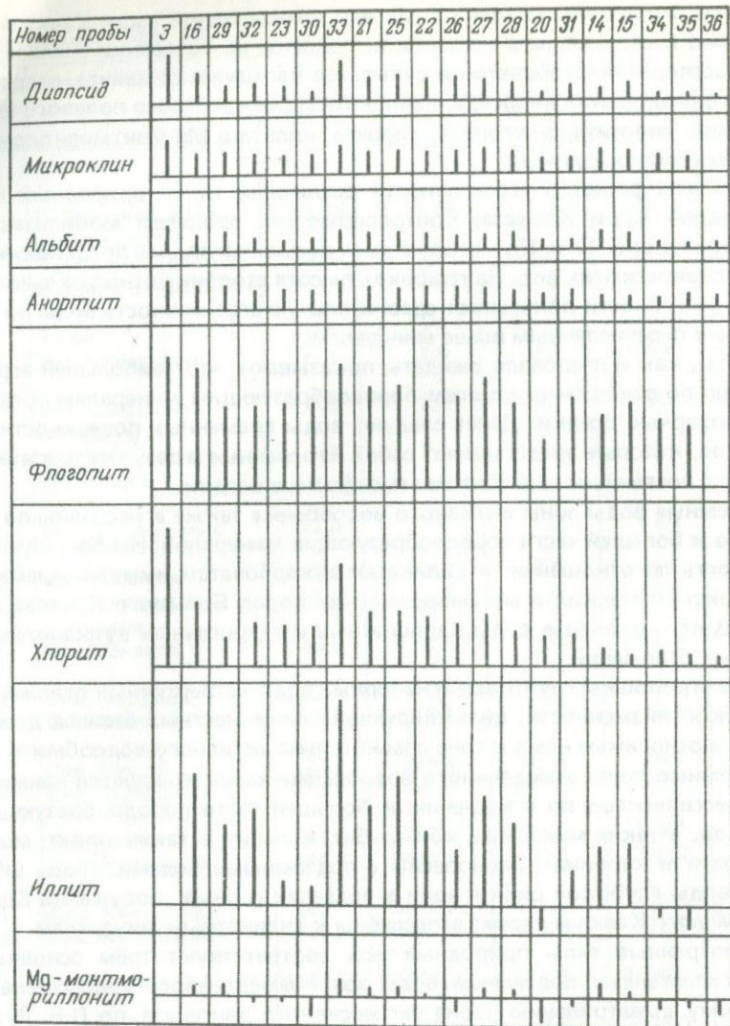


Рис. 17. Сравнительная оценка степени неравновесности между подземными водами зоны активного водообмена и некоторыми породообразующими силикатами.

Номер пробы: 3 — атмосферные осадки; 16 — ист. 1 из гранодиоритов в бассейне р. Авадхара; 29 — ист. 2, там же; 32 — источник из гранитоидов Дзирульского массива; 23 — источник из злювия, там же; 30 — источник из порфириров в бассейне р. Риони; 33 — источник из андезито-базальтов в бассейне р. Бжуджи; 21 — ист. 1 из вулканогенно-осадочных отложений в бассейне р. Бжуджи; 25 — ист. 2, там же; 22 — источник из коры выветривания порфириров в районе Зеленого мыса; 26 — ист. 1 из коры выветривания порфириров в бассейне р. Чаквис-цхали; 27 — ист. 2, там же; 28 — источник из глинистых сланцев в бассейне р. Авадхара; 20 — источник из глинистых сланцев в бассейне р. Риони; 31 — источник из песчано-глинистых отложений в бассейне р. Риони; 14 — ист. Черная речка из известняков; 15 — ист. Речкис-цкали из известняков; 34 — скв. Гулейкари; 35 — скв. Чаладиди; 36 — скв. Оквари

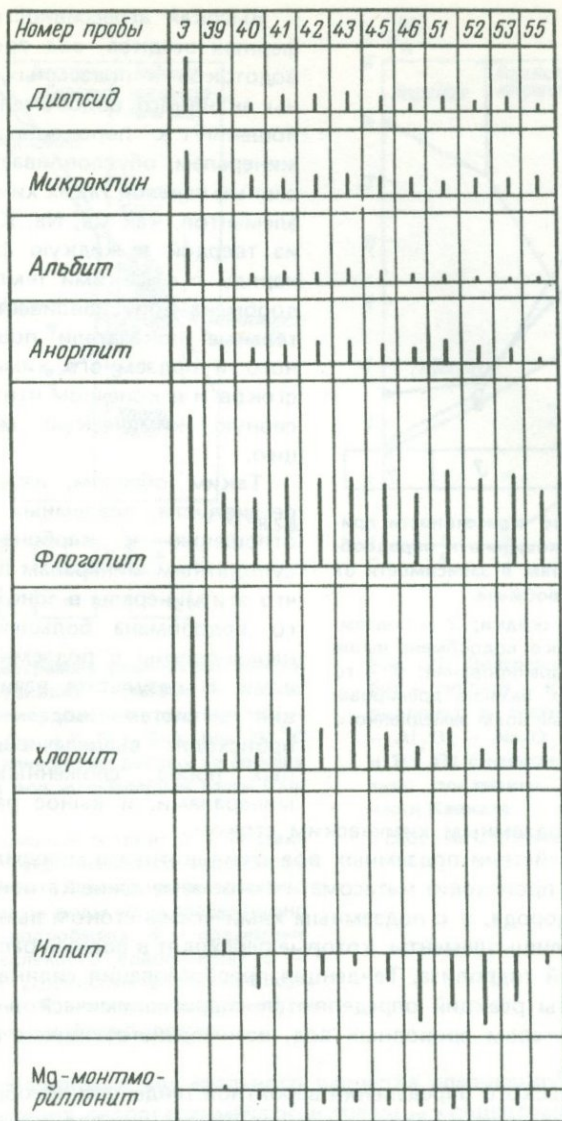


Рис. 18. Сравнительная оценка степени неравновесности между подземными водами зон сравнительно активного и замедленного водообмена и некоторыми породообразующими силикатами.

Номер пробы: 3 — атмосферные осадки; 39 — скв. Садерио; 40 — скв. Отапи; 41 — скв. Охурей; 42 — скв. Зугдиди; 43 — скв. Цаиши 2; 45 — скв. Менджи 2; 46 — скв. Самтредиа 1; 51 — скв. Квалони 21; 52 — скв. Квалони 20; 53 — скв. Чаладиди 7; 55 — ист. Лугела

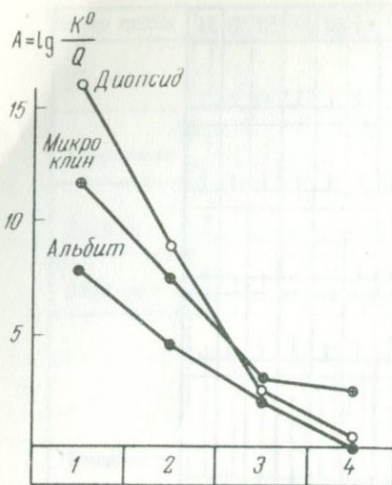


Рис. 19. Изменение агрессивности природных вод по отношению к породообразующим силикатам в зависимости от интенсивности водообмена.

1 — атмосферные осадки; 2 — подземные воды активного водообмена выше местных базисов дренирования; 3 — то же, ниже местных базисов дренирования; 4 — подземные воды замедленного водообмена

ных веществ с подземным химическим стоком.

При взаимодействии подземных вод с силикатными минералами, как отмечено выше, происходит метасоматическое замещение катионов металлов ионами водорода, и с подземным химическим стоком выносятся не все вещества, а лишь элементы, которые переходят в водный раствор в результате реакций гидролиза. Тенденция преобразования силикатов и конечные продукты реакций определяются гидрогеохимической средой — химическим составом природных вод, взаимодействующих с минеральным веществом.

Для теоретического определения вероятной тенденции преобразования минерального вещества в различных типах природных вод, контролирующих процессы мобилизации, использованы диаграммы устойчивости алюмосиликатных минералов в координатах логарифм отношения активности соответствующего металла к водороду — логарифм активности $H_4SiO_4^0$.

Для получения наиболее полного представления о характере преобразования минерального вещества рассмотрены диаграммы (рис. 20–23) для следующих систем: $HCl - H_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$; $HCl - H_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$; $HCl - H_2O - CO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ и $HCl - H_2O - CO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$. Эти диаграммы позволяют оценить влияние на

Высокая агрессивность атмосферных осадков, вод временных водотоков и подземных вод зоны активного водообмена по отношению к породообразующим минералам обуславливает интенсивный переход таких химических элементов, как Ca, Na, K, Mg, Fe из твердой в жидкую фазу, что наряду с высокими темпами водообмена обуславливает значительные показатели поверхностного и подземного химического стоков и в конечном итоге интенсивную химическую мобилизацию.

Таким образом, изучение агрессивности подземных вод по отношению к карбонатным и сульфатным минералам показало, что эти минералы в зоне активного водообмена большей частью неравновесны с подземными водами. В результате взаимодействия в системе вода — порода происходят выщелачивание горных пород, сложенных этими минералами, и вынос растворен-

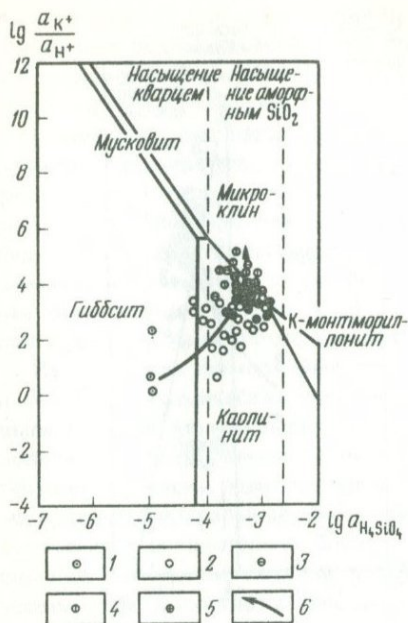


Рис. 20. Диаграмма равновесия микроклин — мусковит — гиббсит — каолинит — монтмориллонит в системе $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при 25°C и 10^5 Па с нанесением данных по составу подземных вод юго-западной части Кавказа.

1 — атмосферные осадки; 2 — подземные воды зоны активного водообмена выше местных базисов дренирования; 3 — подземные воды зоны сравнительно активного водообмена; 4 — подземные воды замедленного водообмена; 5 — подземный углекислые воды глубокой циркуляции; 6 — направление преобразования минерального вещества

характер изменения минерального вещества следующих параметров, характеризующих гидрогеохимические среды — концентрации ионов H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} ; содержание H_4SiO_4^0 , т. е. элементов, входящих в состав основных породообразующих минералов. Они позволяют сделать следующие выводы.

Из диаграммы на рис. 20 следует, что микроклин большей частью является стабильным в водах замедленного водообмена. В водах зон активного водообмена он не устойчив и гидролизуется до гиббсита в средах атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и карстовых подземных вод и до каолинита в других типах подземных вод зоны активного водообмена.

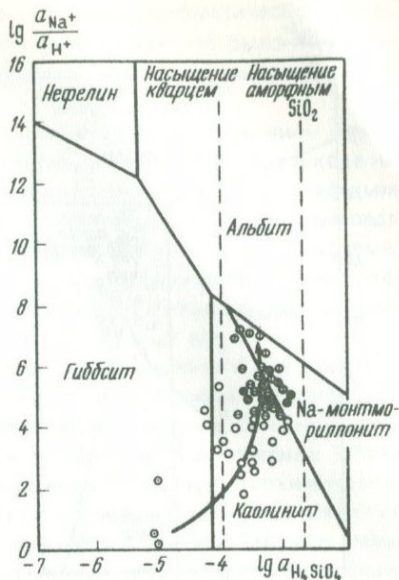


Рис. 21. Диаграмма равновесия альбит — гиббсит — каолинит — монтмориллонит в системе $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при 25°C и 10^5 Па с нанесением данных по составу подземных вод юго-западной части Кавказа.

Условные обозначения см. на рис. 20

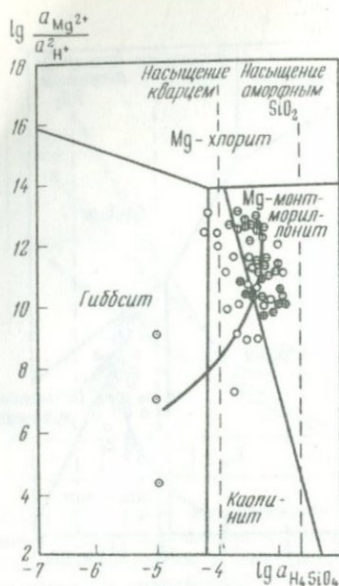


Рис. 22. Диаграмма равновесия хлорит — гиббсит — каолинит — монтмориллонит в системе $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ при 25°C и 10^5 Па с нанесением данных по составу подземных вод юго-западной части Кавказа.

Условные обозначения см. на рис. 20

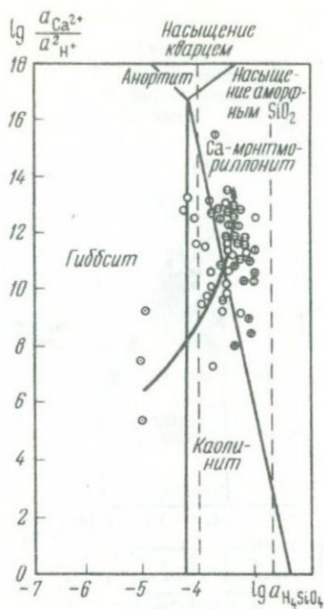


Рис. 23. Диаграмма равновесия анортит — гиббсит — каолинит — монтмориллонит в системе $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ при 25°C и 10^5 Па с нанесением данных по составу подземных вод юго-западной части Кавказа.

Условные обозначения см. на рис. 20

Диаграммы на рис. 21–23 показывают, что плагиоклазы, а также магниевые алюмосиликаты в природных водах Западной Грузии неустойчивы. В средах атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и подземных карстовых вод конечным продуктом гидролиза Na-, Mg- и Ca-алюмосиликатов является гиббсит. В подземных водах зоны активного водообмена, а также в углекислых водах глубокой циркуляции стабильным является каолинит. В подземных водах зон сравнительно активного и замедленного водообмена устойчивы Na-, Mg- и Ca-монтмориллониты.

Подобный характер смены зон вероятной тенденции преобразования минерального вещества в первую очередь объясняется особенностями взаимодействия в системе вода — порода. Маломинерализованные воды атмосферных осадков имеют высокую концентрацию водородных ионов и крайне низкие содержания других химических элементов, присутствующих в горных породах. В подобных условиях происходит наиболее полное преобразование алюмосиликатных минералов, заканчивающееся выносом всех химических элементов и накоплением гидроокиси алюминия. По мере накопления в подземных водах катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), а также

кремнекислоты, поступающих в них в результате метасоматического замещения водородом, агрессивность подземных вод, как это было показано в предыдущем разделе, падает, и преобразование алюмосиликатов становится все менее глубоким.

Таким образом, наблюдается тесная связь между изменением минерального состава пород и химическим составом подземных вод в ходе их фильтрации. В результате взаимодействия подземных вод с минеральным веществом пород изменяется их состав; измененные воды в свою очередь будут взаимодействовать с теми же породами, но уже по другой схеме. В результате подобных последовательных реакций возможно возникновение определенной минеральной зональности породообразующих минералов в зоне действия атмосферных и инфильтрационных вод.

На основании термодинамического анализа, проведенного для выделенных гидрогеохимических сред, контролирующих процессы современного выветривания, можно выделить теоретически равновесные, близкие к равновесию и неравновесные минеральные ассоциации. Равновесные — это термодинамически равновесные с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами минеральные ассоциации. Под близкими к равновесным нами понимаются сравнительно близкие к равновесию метастабильные минеральные ассоциации, которые в силу низкой агрессивности гидрогеохимических сред к соответствующим минералам могут существовать в этих средах длительное время без изменения. Неравновесные минеральные ассоциации — совокупность высоконеравновесных минералов с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами. Результаты такого анализа приведены в табл. 30. Данные таблицы показывают, что для гидрогеохимических сред атмосферных осадков равновесным минералом является гиббсит, метастабильным — каолинит, а остальные рассмотренные выше породообразующие минералы неравновесны. В гидрогеохимических средах, характеризующих подземные воды зоны активного водообмена, равновесным минералом является каолинит, а метастабильным — монтмориллонит. Большая часть породообразующих минералов в средах подземных вод зоны активного водообмена неравновесна.

Более сложные минеральные ассоциации прогнозируются для зоны регрессивного эпигенеза (по Л.Б. Рухину) или глубинного выветривания (по Н.Б. Вассоевичу). Равновесными в гидрогеохимических средах подземных вод сравнительно активного и замедленного водообмена, контролирующих этот этап преобразования минерального вещества, являются каолинит, монтмориллонит и иллит, т. е. большая часть глинистых минералов. Метастабильные — мусковит и альбит, неравновесные — анортит, микроклин, биотит, форстерит, диопсид и хлорит.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что неравновесные минералы могут сохраняться в земной коре весьма значительные с геологической точки зрения отрезки времени. С одной стороны, это объясняется особенностями фильтрации подземных вод, обусловленными тем, что она осуществляется по локальным, хорошо проницаемым зонам, в результате чего значительные массы пород с подземными водами не контактируют, с другой, — уже рассмотренными выше условиями взаимодействия воды и породы,

Таблица 30

Теоретические соотношения между гидрогеохимическими средами атмосферных осадков, подземных вод и минеральными ассоциациями юго-западной части Кавказа

Гидрогеохимическая среда	Время взаимодействия воды и минерального вещества	Минеральная ассоциация (теоретически)		
		равновесная	близка к равновесию	неравновесная
Атмосферные осадки	Часы	<i>Gb</i>	<i>Klt</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fo, Di, En, Q, Ant, Trm, Mu, Phl, Mnt, Cal</i>
Подземные воды зоны активного водообмена	От десятков до сотен лет	<i>Klt</i>	<i>Mnt, Q</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fo, Di, En, Ant, Trm</i>
Подземные воды зоны сравнительно активного водообмена	Тысячи лет	<i>Mnt, Il, Q</i>	<i>Klt, Trm, Mu</i>	<i>Ab, An, Fo, Di, En, Ant, Phl, Clt, Cal</i>
Подземные воды зоны замедленного водообмена	Десятки тысяч лет	<i>Mnt, Il, Q</i>	<i>Klt, Mcr, Mu, Ab, Trm, Cal</i>	<i>An, Phl, Clt, Fo, Di, En, Ant</i>
Подземные углекислые воды глубокой циркуляции	?	<i>Klt, Q</i>	<i>Mnt, Cal</i>	<i>Il, Ab, An, Mcr, Mu, Phl, Clt, Fo, Di, En, Ant</i>

при которых начальное преобразование на границе раздела твердой и жидкой фаз происходит весьма быстро, а затем существенно замедляется в связи с образованием вторичной равновесной с жидкой фазой минеральной пленкой, наличие которой лимитирует дальнейшее изменение твердой фазы диффузионной кинетикой.

Выполненные построения следует рассматривать как своеобразные теоретические гидрогеохимические модели природного минералообразования на различных этапах выветривания в зависимости от состава контролирующих их гидрогеохимических сред. Возникает вопрос, как соответствуют эти теоретические модели реальным природным условиям.

Образование гиббсита в гидрогеохимических средах атмосферных осадков хорошо подтверждается наличием в юго-западной части Кавказа широко известных кор выветривания с высоким содержанием гиббсита. Его происхождение объясняется высокой нормой атмосферных осадков на Батумском побережье и в прилегающих к нему районах, которая обуславливает промывкой режим почв и характер гидрогеохимической среды, способствующей гиббситообразованию. В других районах юго-западной части Кавказа, где норма осадков меньше, образования гиббсита не происходит.

В свою очередь гидрогеохимические среды подземных вод, профильт-

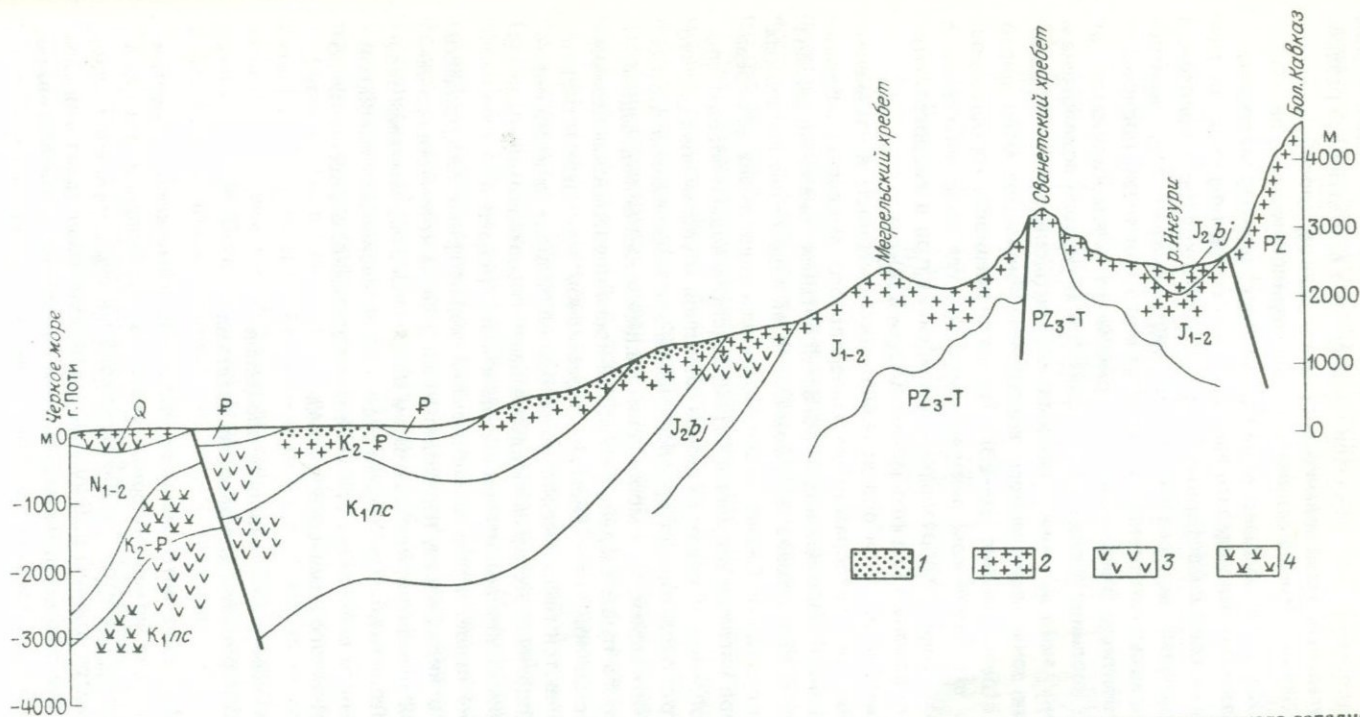


Рис. 24. Схема вероятных тенденций преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод юго-западной части Кавказа.

1 — гидролитическое разложение в подземных водах зоны активного водообмена в карбонатных отложениях; 2 — каолинитообразование в подземных водах зоны активного водообмена в магматических и терригенных образованиях; 3 — образование Mg- и Ca-монтмориллонитов в подземных водах зон сравнительно активного и замедленного водообмена; 4 — хлоритообразование в подземных водах зоны замедленного водообмена

ровавшихся через достаточный слой породы и относимых нами к зоне активного водообмена, как показали приведенные в следующем разделе результаты детальных исследований опорных участков, способствуют образованию минералов типа каолинита и монтмориллонита, что подтверждается формированием смешанослойного каолинит-монтмориллонита.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при переходе от гидрогеохимических сред атмосферных осадков и поверхностных водотоков к средам подземных вод различных гидродинамических зон, контролирующих процессы гипергенеза и регрессивного эпигенеза, происходит изменение вероятных тенденций преобразования алюмосиликатов от гиббсита через каолинит в подземных водах зон активного водообмена и глубокой циркуляции в горных районах до монтмориллонита и гидрослюд в водах зоны замедленного водообмена Рионского межгорного прогиба (см. стрелки на рис. 20–23). Эта закономерность хорошо прослеживается на схематическом разрезе (рис. 24), где выделены зоны с вероятной тенденцией преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод юго-западной части Кавказа.

Следовательно, отмечается определенная закономерность в изменении вероятных тенденций преобразования минерального вещества, наблюдаемая при движении подземных вод от областей питания; она тесно связана с интенсивностью водообмена и временем взаимодействия подземных вод с горными породами. Снижение интенсивности водообмена до определенных пределов увеличивает время взаимодействия воды и породы, способствует накоплению в водах катионов металлов и увеличению рН, что в конечном итоге ограничивает преобразование алюмосиликатов соответственно каолинитизацией, монтмориллонитизацией и гидрослюдизацией.

Из изложенного выше следует, что особенности преобразования минерального вещества при гипергенезе и регрессивном эпигенезе в первую очередь определяются такой скоростью движения природных вод и интенсивностью водообмена, которые поддерживают гидрогеохимические условия, необходимые для реализации определенных процессов.

Как отмечено выше, в результате реакций, характерных для процесса выветривания, в жидкую фазу переходят значительные количества различных химических элементов, которые затем выносятся с подземными водами. Эта масса вещества, позволяющая судить об интенсивности преобразования минерального вещества в процессе выветривания, определяется показателями подземного химического стока.

Количественная оценка интенсивности процессов химического выветривания для опорных участков

Количественная оценка интенсивности процессов химического выветривания выполнена для четырех опорных участков юго-западной части Кавказа: палеозойских гранитоидов Дзирульского массива, нижнеплиоценовых сиенит-диоритов долины р. Бжуджи, среднезоценовых авгит-лабрадоровых порфиринов долины р. Чаквис-цхали и нижнемеловых известняков южного склона Большого Кавказа. Выбор участков определялся как на-

Таблица 31

Химический состав горных пород и продуктов их выветривания, %

Окислы	Гранитоиды Дзирульского массива		Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджа		Авгит-лабрадоровые порфириды долины р. Чаквис-цхали	
	свежие	выветрелые	свежие	выветрелые	свежие	выветрелые
SiO ₂	71,37	66,64	62,22	57,47	46,63	33,2
TiO ₂	0,34	0,72	0,34	0,47	0,68	1,36
Al ₂ O ₃	13,71	15,96	18,67	21,73	17,86	26,30
Fe ₂ O ₃	0,88	4,09	2,46	5,62	3,54	19,30
FeO	1,88	0,71	1,35	0,57	5,77	Нет
MnO	0,03	0,03	0,04	0,09	0,15	0,40
CaO	1,71	1,23	0,85	0,61	10,06	0,49
Na ₂ O	3,13	3,04	5,60	2,62	2,15	0,16
K ₂ O	4,77	2,44	7,73	7,55	2,11	0,18
H ₂ O	1,33	4,12	0,84	3,69	3,09	16,48
P ₂ O ₅	0,08	0,18	0,07	0,07	—	0,09
MgO	0,60	0,42	0,57	0,52	7,77	1,89

личием хорошо выраженных продуктов выветривания, так и возможностью отбора проб подземных вод, дренирующих выветриваемые массивы горных пород.

Для каждого типа пород выполнен микроскопический и химический анализ твердой фазы, рентгеноструктурный анализ глинистой фракции и рассчитаны процентные содержания основных породообразующих и акцессорных минералов свежих и выветрелых разностей. Проведен химический анализ подземных вод, дренирующих изучаемые массивы.

Гранитоиды Дзирульского массива. В пределах Дзирульского кристаллического массива, представляющего собой обнаженную часть Грузинской глыбы, широко распространены палеозойские гранитоиды, обнажающиеся на правом берегу р. Дзирула. Макроскопически — это полнокристаллические розовые граниты. Микроскопическое изучение показало, что они содержат все характерные для гранитов минералы: микроклин, кислый плагиоклаз, кварц, биотит и рудные. По полному химическому анализу (табл. 31)* рассчитано процентное содержание основных породообразующих минералов и примесей.

Пересчет выполнен следующим образом. TiO₂ включен в состав ильменита, P₂O₅ — в апатит и Fe₂O₃ — в магнетит. Содержание биотита определено при условии, что Mg, Mn и остаток Fe²⁺ идут на построение октаэдрического слоя. Остаток калия входит в состав микроклина, а Na и Ca — в плагиоклаз, общая формула которого Na_{0,65}Ca_{0,35}Al_{0,71}Si_{3,29}O₈. Ос-

* Химический анализ пород выполнен в химической лаборатории ГИН, рентгеноструктурный — в лаборатории физических методов ГИН, химический анализ природных вод — в химической лаборатории Института курортологии, неустойчивые компоненты и геохимические показатели среды природных вод (рН и Eh) определялись на месте автором.

Таблица 32

Минеральный состав горных пород и продуктов выветривания, рассчитанный по данным полного химического анализа

Порода	Гранитоиды Дзирульского массива		Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджа		Авгит-лабрадоровые порфириды бассейна р. Чаквис-цхали	
	Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Свежая	Кварц	34,3	Анортоклаз	74,2	Плагиоклаз	51,0
	Микроклин	26,8	Олигоклаз	19,9	Пироксен	35,1
	Плагиоклаз	35,3	Биотит	3,3	Хлорит	9,6
	Биотит	3,3	Магнетит	7,0	Магнетит	2,9
	Магнетит	0,7	Анализ	0,3	Ильменит	1,2
	Ильменит	0,5	Апатит	0,2	Апатит	0,26
	Апатит	0,3				
Выветрелая	Кварц	30,1	Анортоклаз	42,4	Плагиоклаз	4,1
	Микроклин	3,9	Олигоклаз	14,0	Хлорит	7,5
	Плагиоклаз	28,2	Магнетит	1,1	Апатит	0,18
	Магнетит	1,1	Апатит	0,2	Каолинит-монтмориллонит	71,7
	Ильменит	0,1	Анализ	0,4	Гетит	14,6
	Апатит	0,2	Гидрослюда	36,3	Окислы	1,7
	Гидрослюда	24,1	Каолинит-монтмориллонит	6,0		
	Монтмориллонит	2,2				
Аморфные окислы	9,9					

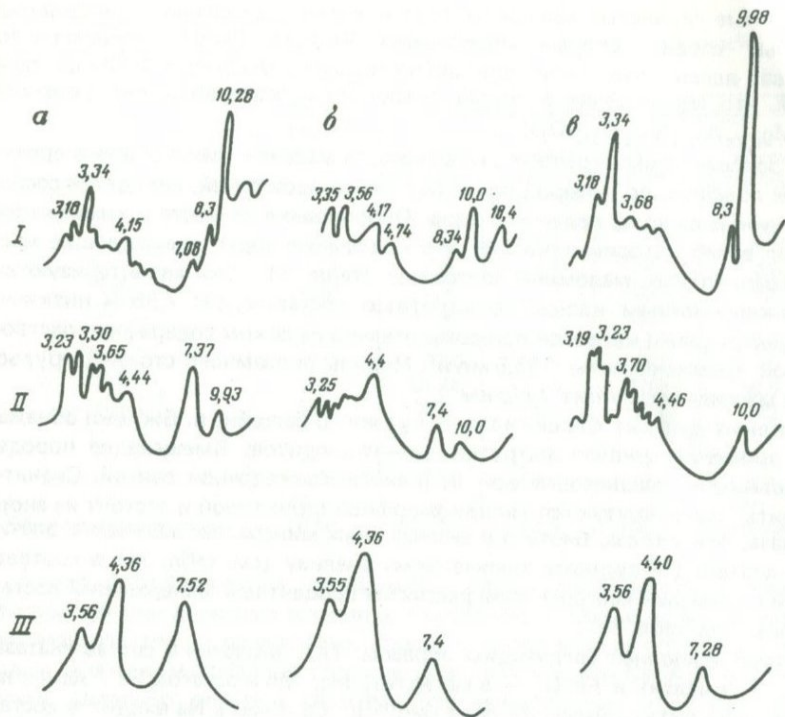


Рис. 25. Рентгенодифрактограммы фракции $< 0,001 \text{ мм}$ из выветрелых пород юго-западной части Кавказа.

а — природный образец в воздушно-сухом состоянии; б — в глицерине; в — после прокаливании до 550°C . I — гранитоиды Дзирульского массива; II — сиенит-диорит бассейна р. Бжуджа; III — авгит-лабрадоровый порфирит бассейна р. Чаквис-цхали

тавшая часть SiO_2 соответствует содержанию кварца. Полученный минеральный состав гранита, близко соответствующий микроскопическому составу, приведен в табл. 32.

Гранитоиды Дзирульского массива подвергаются интенсивным процессам физической дезинтеграции и химического выветривания. Для элювия гранитоидов характерно наличие сильно серицитизированных плагиоклазов, калиевого полевого шпата и биотита. Рентгеноструктурный анализ (рис. 25) показал, что основным продуктом выветривания гранитов является гидрослюда с небольшой примесью монтмориллонита.

Сравнение полных химических анализов свежего и выветрелого гранитов (см. табл. 31) свидетельствует о выносе катионов и накоплении железа и алюминия. Процентное содержание минералов в продуктах выветривания, рассчитанное, как и для свежих гранитов, по микроскопическим данным и результатам полного химического анализа, приведено в табл. 32. Оно показывает, что более 35 % выветрелого гранита составляют новооб-

разованные глинистые минералы (в основном гидрослюда) и амфорные окислы, среди которых преобладает FeOON . Расчет минерального состава велся, как и в описанном выше случае, с той лишь разницей, что Mg включен в состав гидрослюды, которая имеет формулу $\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

В основании выветрелого с поверхности массива гранитоидов в эрозионной ложбине, по которой протекает небольшой ручей, находятся сосредоточенные выходы подземных вод. Опробование на месте и химический анализ в лаборатории показали, что подземные воды, дренирующие массив гранитоидов, маломинерализованы (табл. 33). Они характеризуются гидрокарбонатным кальциево-натриевым составом, pH 7,55 и низкими концентрациями катионов при сравнительно высоком содержании растворенной кремнекислоты (35,5 мг/л). Модуль подземного стока Дзиркульского массива составляет 9 л/с·км²).

Сиенит-диорит бассейна р. Бжуджи. В бассейне р. Бжуджи обнажается нижнемиоценовая интрузия сиенит-диоритов. Вмещающие породы представлены среднезоценовой вулканогенно-осадочной свитой. Сиенит-диориты характеризуются гипидиоморфной структурой и состоят из анортоклаза, олигоклаза, биотита и акцессорных минералов: магнетита, апатита и анатаза. По полному химическому анализу (см. табл. 31) в соответствии с данными микроскопии рассчитан процентный минеральный состав породы (см. табл. 32).

Расчет выполнен следующим образом. TiO_2 включен в состав анатаза, P_2O_5 — в апатит и Fe_2O_3 — в магнетит; Mg , Mn и остаток Fe^{2+} идет на построение октаэдрического слоя биотита; Ca и часть Na входят в состав олигоклаза, имеющего формулу $\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Al}_{1,3}\text{Si}_{3,7}\text{O}_8$ и, наконец, остаток Na и K идет на образование анортоклаза, формула которого, согласно расчету, $\text{K}_{0,57}\text{Na}_{0,43}\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Продукты выветривания сиенит-диоритов, как показывают данные рентгеноструктурного анализа, содержат гидрослюду и неупорядоченный смешанослойный каолинит-монтмориллонит (см. рис. 25). Сравнение результатов химического анализа свежей породы и продуктов ее выветривания показывает, что наиболее интенсивно происходит вынос Na и значительно слабее Ca и K . В продуктах выветривания накапливается Al и Fe^{3+} . Процентное содержание минералов в продуктах выветривания рассчитано по данным химического анализа (см. табл. 31). Кальций и эквивалентное ему количество Na входят в состав олигоклаза. Остаток Na и эквивалентное количество K отнесены к анортоклазу. Остаток K и Mg входят в состав гидрослюды. Остаток SiO_2 и Al_2O_3 образуют смешанослойный каолинит-монтмориллонит (см. табл. 32).

Рассматриваемая интрузия сиенит-диоритов дренируется рядом источников, приуроченных к основанию коренного склона правого берега р. Бжуджи. Они характеризуются весьма низкой минерализацией и гидрокарбонатным натриево-кальциевым составом с невысоким содержанием катионов; pH воды в источниках составляет 5,7 (см. табл. 33).

Количество атмосферных осадков в бассейне р. Бжуджи превышает 2000 мм, а показатель подземного стока достигает 32 л/с·км².

Таблица 33

Химический состав природных вод, использованных в расчетах интенсивности и энергетического эффекта химического выветривания, мг/л

Компоненты	Атмосферные осадки	Подземные воды, дренирующие			
		массив гранитоидов	массив сиенит-диоритов	массив порфиритов	массив известняков
K ⁺	0,25	2,8	0,3	1,8	0,55
Na ⁺	0,92	9,5	4,4	4,1	2,5
Mg ²⁺	0,23	1,4	1,0	15,3	5,9
Ca ²⁺	1,15	10,3	3,2	32,7	51,6
Cl ⁻	1,34	1,6	3,9	1,2	8,6
SO ₄ ²⁻	2,06	3,00	4,0	3,8	16,0
HCO ₃ ⁻	3,78	61,4	11,5	183,0	158,6
H ₄ SiO ₄ ⁰	0,83	35,2	16,0	53,3	5,2
T, °C	19	12	9,5	12	11,3
pH	6,05	7,55	5,7	6,7	8,1
Eh	+440	—	—	—	+440
Общая минерализация	10,56	125,2	44,3	295,2	248,95

Авгит-лабрадоровые порфириды среднезоценового возраста распространены в нижнем течении р. Чаквис-цхали. Они залегают в основании мощной толщи выветрелых пород, а также в виде останцов в этой толще. Коры выветривания этого региона, как и всего Батумского побережья, детально описаны многими исследователями (Н.А. Лисицына, А.Г. Черняховский и др.). В составе порфирита присутствуют вкрапленники авгита, лабрадора и магнетита. Основная масса плагиоклаз-пироксеновая, кристаллическая.

Результаты химического анализа авгит-лабрадоровых порфиритов приведены в табл. 31. По этим данным и результатам микроскопических исследований рассчитано процентное содержание породообразующих минералов. Расчет проводился по следующей схеме. TiO₂ включен в состав ильменита, Fe₂O₃ — магнетита и P₂O₅ — апатита. Весь Na и часть Ca содержатся в плагиоклазе (Na_{0,4}Ca_{0,6}Al_{1,6}Si_{2,4}O₈). Остаток Ca и эквивалентное количество Mg отнесены к авгиту [CaMgAl_{0,4}Si_{1,6}O₈(Fe²⁺Mn)], эквивалентное количество Mg входит в пироксен, по составу соответствующий пикониту, присутствие которого вместе с авгитом и лабрадором возможно в основной массе. Остаток Mg отнесен к хлориту. Результаты расчета минерального состава породы приведены в табл. 32.

Основным продуктом выветривания в рассмотренном разрезе, по данным рентгеноструктурного анализа (см. рис. 25), являются смешанно-слойные каолинит-монтмориллонитовые глины с примесью гидроокиси железа, окрашивающей их в темно-бурый и красный цвета.

Сравнение химического состава свежих пород и конечных продуктов выветривания показывает, что в процессе химического выветривания происходит полный вынос Ca, Na и K. Остается лишь Mg в небольшом количестве. В конечных продуктах выветривания накапливаются Fe³⁺ и Al.

Таблица 34

Химический и минеральный состав известняков нижнего мела

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Окислы		Минералы	
М.Н.о.	2,18	CaCO ₃	93,57
R ₂ O ₃	0,48	CO ₂ (избыт.)	0,52
CaO	52,42	CaMg(CO ₃) ₂	1,40
MgO	0,67		
CO ₂	42,40		

Расчет минерального состава конечных продуктов выветривания по данным химического анализа выполнен следующим образом: Ca, Na и K включены в состав небольших количеств невыветрелых плагиоклазов, Mg — в хлорит; оставшиеся большие части Al₂O₃ и SiO₂ входят в состав смешаннослойного каолинит-монтмориллонита, а Fe³⁺ — гидроокиси железа.

Из толщи коры выветривания на контакте ее с порфиритами выходят источники, химический анализ воды которых приведен в табл. 33. Это гидрокарбонатные кальциево-магнєвые воды со сравнительно высоким для зоны активного водообмена содержанием кальция и магния и высокой концентрацией H₄SiO₄⁰ (55,3, мг/л). pH воды составляет 6,7.

Нижняя часть долины р. Чаквис-цхали характеризуется очень высокой нормой атмосферных осадков (2500 мм) и значительными величинами подземного стока (25 л/с·км²).

Известняки Южного склона Большого Кавказа. На Южном склоне Большого Кавказа широко распространены толстослоистые известняки нижнего мела. Химический анализ, приведенный в табл. 34, показывает, что большая часть этих пород состоит из карбоната кальция.

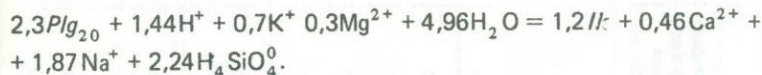
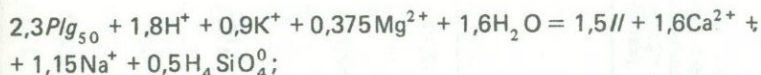
К известнякам приурочен мощный водоносный горизонт неокома. Большая мощность горизонта, хорошая проницаемость по трещинам и обильное атмосферное питание (1300–1500 мм осадков) обуславливают высокую водообильность горизонта. Почти на всей площади распространения обнаженных известняков неокома широко развиты карстовые процессы. Большая часть просачивающейся воды дренируется на уровне местного базиса эрозии, формируя мощные источники. Один из них образует карстовую речку Речкис-цхали. Химический анализ его воды приведен в табл. 40. Это сравнительно маломинерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды с pH 8,1.

Таким образом, процессы химического выветривания гранитов, сиенит-диоритов и авгит-лабрадорных порфиритов характеризуются реакциями гидрослюдизации плагиоклазов и биотита, каолинитизации плагиоклазов и гидрослюды, гидrolитического разложения прироксенов и амфиболов, монтмориллонитизации гидрослюды и т. п. В соответствии с этим термодинамический анализ проведен для реакций, выбор которых помимо геологических предпосылок определялся термодинамическими параметрами.

Гидролиз пироксенов и амфиболов рассмотрен на примере реакций гидrolитического разложения диопсида, энстатита, гиперстена и антофи-

лита 3, 5, 6, 8 (см. табл. 7). Каолинитизация плагиоклазов, калиевого полевого шпата и слюд характеризуется следующими реакциями: 3, 4, 5, 7, 9, 11 и 14 (см. табл. 9). Преобразование хлорита и иллита в монтмориллонит описывается реакциями 5 и 6 (см. табл. 19).

Гидрослюдизация калиевого полевого шпата, плагиоклазов и биотита выражается реакциями 1, 2, 3, 4 (см. табл. 11), а также



Термодинамические параметры основных породообразующих минералов, нейтральных молекул и ионов в водных растворах, использованные для расчета констант устойчивости, приведены в гл. II. Результаты расчета констант равновесия реакций взаимодействия воды и породы приведены в табл. 7—11.

По данным химического анализа атмосферных осадков и подземных вод рассчитаны quotанты реакций взаимодействия между ними и основными породообразующими минералами гранитов Дзирульского массива, сиенит-диоритов долины р. Бжуджа и авгит-лабрадоровых порфиритов долины р. Чаквис-цхали, приводящие к образованию выявленных продуктов выветривания. Их сравнение с константами равновесия соответствующих реакций (табл. 35) выявляет, что во всех случаях показатель неравновесности значительно меньше единицы. Таким образом, из термодинамического анализа следует, что приведенные выше реакции гидролитического разложения, каолинитизации, монтмориллонитизации и гидрослюдизации пироксенов, плагиоклазов, слюд и других силикатов могут происходить в природных условиях.

Сравнение показателей неравновесности для атмосферных осадков и подземных вод, профильтровавшихся через граниты, сиенит-диориты и порфириты, показывает, что атмосферные осадки более агрессивны по отношению к породообразующим минералам, т. е. по мере фильтрации в толще кристаллических пород агрессивность природных вод уменьшается. Одновременно происходит изменение вероятных теоретических тенденций преобразования минерального вещества при взаимодействии его с жидкой фазой, что связано с изменением концентрации водородного иона и катионов K, Na, Ca, Mg и SiO₂ (см. рис. 31).

В среде атмосферных осадков теоретически наиболее вероятно образование гиббсита. По мере увеличения концентрации катионов и особенно SiO₂ конечные продукты выветривания, рассчитанные теоретически, будут сменяться каолинитом, а затем и монтмориллонитом (рис. 26). Подобная смена конечных продуктов выветривания при фильтрации воды в кристаллических породах получена также в результате физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на ЭВМ [14].

Таблица 35

Оценка степени неравновесности основных породообразующих минералов выветриваемых пород с изученными типами природных вод

Процесс	Минерал	Уравнение кватантов реакций	lg K _{реак}	lg Q _{реак}				
				Атмосферные осадки	Источник из гранитов Дзирульского массива	Источник из сиенит-диоритов бассейна р. Бжуджи	Источник из порфиритов долины р. Чаквисцхали	Источник из карбонатного массива Речкис-цхали
Растворение	Кальцит	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	-8,36	-11,63	-	-	-	-7,36
	Доломит	$[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2$	-14,7	-23,73	-	-	-	-15,72
Гидролитическое разложение	Диопсид	$\frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^4}$	20,6	4,395	15,370	6,724	12,79	-
	Тремолит	$\frac{[Ca^{2+}]^2[Mg^{2+}]^2[H_4SiO_4^0]^6}{[H^+]^{14}}$	69,0	25,02	62,296	32,464	52,752	-
Тизация	Микроклин	$\frac{[K^+][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$	2,63	-9,599	-3,494	-6,989	-4,186	-
	Альбит	$\frac{[Na^+][H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$	0,26	-7,475	-2,82	-5,613	-3,60	-
	Анортит	$\frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2}$	16,7	1,486	11,448	7,303	9,212	-
Каолини	Флогопит	$\frac{[K^+][Mg^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^7}$	56,0	11,62	28,888	14,050	26,126	-
	Иллит	$\frac{[K^+]^{12}[Mg^{2+}]^3[H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^+]^{22}}$	19,0	-79,823	12,042	-48,803	0,288	-
Гидрослюдизация	Микроклин	$\frac{[K^+]^{1,7}[H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2}[Mg^{2+}]^{0,25}}$	-7,37	-18,086	-8,638	-13,641	-9,642	-
	Альбит	$\frac{[Na^+]^{2,3}[H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2}[K^+]^{0,6}[Mg^{2+}]^{0,25}}$	-0,69	-12,949	-7,088	-10,477	-8,295	-
	Анортит	$\frac{[Ca^{2+}]^{1,15}}{[H^+]^{1,2}[K^+]^{0,6}[Mg^{2+}]^{0,25}[H_4SiO_4^0]^{1,2}}$	17,82	12,657	12,505	10,838	10,579	-
	Флогопит	$\frac{[K^+]^{1,7}[Mg^{2+}]^{6,65}[H_4SiO_4^0]^{0,5}}{[H^+]^{1,5}}$	76,72	30,72	65,84	34,75	60,07	-
	Плагиоклаз №50	$\frac{[Ca^{2+}]^{1,15}[Na^+]^{1,15}[H_4SiO_4^0]^{0,5}}{[H^+]^{1,8}[K^+]^{0,9}[Mg^{2+}]^{0,375}}$	17,38	6,057	9,019	5,604	6,432	-
	Плагиоклаз №20	$\frac{[Ca^{2+}]^{0,4}[Na^+]^{1,8}[H_4SiO_4^0]^{2,24}}{[K^+]^{0,72}[H^+]^{1,44}[Mg^{2+}]^{0,3}}$	18,45	-5,222	0,110	-3,794	-2,153	-

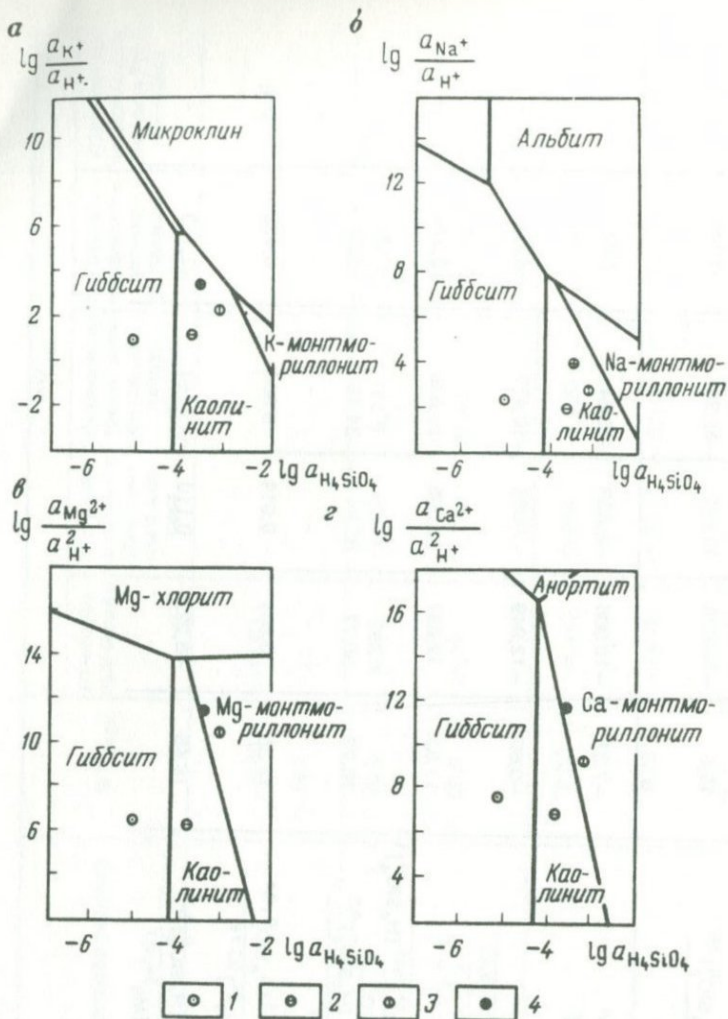


Рис. 26. Стабильные минеральные фазы при 25°C и 10^5 Па и данные по составу природных вод, контролирующих химическое выветривание в системах:

а — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; б — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
 в — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$; г — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. 1 — атмосферные осадки; 2 — подземные воды, дренирующие гранитоиды Дзиркульского массива; 3 — подземные воды, дренирующие сиенит-диориты бассейна р. Бжуджа; 4 — подземные воды, дренирующие авгит-лабрадоровые порфириды бассейна р. Чаквис-цхали

Сравним результаты термодинамических расчетов с фактическими данными. В среде подземных вод, дренирующих массив гранитоидов, в соответствии с термодинамическим анализом конечным продуктом преобразования является монтмориллонит, присутствие которого подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. В среде подземных вод, дренирую-

щих сиенит-диориты бассейна р. Бжуджи, преобразование минерального вещества теоретически должно заканчиваться формированием каолинита, что подтверждается присутствием смешаннослойного каолинит-монтмориллонита в продуктах выветривания. Такая же тенденция преобразования характерна и для порфиритов в гидрогеохимической среде дренирующих их подземных вод. Термодинамически конечными продуктами их преобразования могут быть как каолинит, так и монтмориллонит. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают присутствие смешаннослойного каолинит-монтмориллонита (в ассоциации с гётитом).

Таким образом, минералогический, химический и рентгеноструктурный анализы свежих пород и продуктов их выветривания, химический анализ атмосферных осадков и подземных вод, контролирующих химическое выветривание, а также термодинамический анализ возможных реакций преобразования минерального вещества позволили построить геохимические модели химического выветривания.

Выветривание гранитов Дзирульского массива описывается реакциями гидрослюдизации плагиоклаза, микроклина и биотита, а также частично преобразования гидрослюд в монтмориллонит (табл. 36). Приблизительно по такой же схеме происходит выветривание сиенит-диоритов: плагиоклаз, анортозит и биотит преобразуются в гидрослюду. Отличие состоит в том, что последняя каолинитизируется (табл. 37). Конечным продуктом выветривания авгит-лабрадоровых порфиритов является каолинит, образующийся за счет лабрадора и авгита. Пироксен (пижонит?) претерпевает гидролитическое разложение. Освобождающееся при этом двухвалентное железо окисляется и образует гётит (табл. 38).

Главным источником формирования химического состава подземных вод, дренирующих массив выветриваемой породы, как отмечено выше, являются процессы взаимодействия между газовой, жидкой и твердой фазами. Поэтому для количественной оценки интенсивности процессов химического выветривания целесообразно использовать метод стехиометрического баланса масс, который заключается в том, что концентрации отдельных химических компонентов, содержащихся в подземных водах, дренирующих массив известного минерального состава, балансируются с массой химических элементов, поступающих в жидкую фазу в результате реакций преобразования исходного минерального вещества до продуктов выветривания [5].

Рассмотрим его на примере количественной оценки интенсивности химического выветривания гранитов Дзирульского массива (см. табл. 36). Все концентрации химических элементов даны в молях на литр. В первую очередь из концентраций ионов и нейтральных молекул $H_4SiO_4^0$ в подземных водах, дренирующих массив гранитов, вычитаются концентрации этих компонентов в атмосферных осадках. Последние являются единственным источником сульфата и хлора, Na и Ca поступают в подземные воды в результате гидрослюдизации плагиоклаза. Это весь Na, оставшийся в жидкой фазе после вычитания атмосферной составляющей, и эквивалентное ему в соответствии с составом выветриваемого плагиоклаза $(Na_{0,65}Ca_{0,35}Al_{1,3}Si_{2,7}O_8)$ количество кальция. В свою очередь для обра-

Таблица 36
 Стехиометрический баланс масс модели химического выветривания гранитов
 Дзиркульского массива

Составляющие баланса и реакции химического выветривания	Компоненты,			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
Подземные воды, дренирующие массив гранитов		0,070	0,414	0,057
Атмосферные осадки		0,006	0,014	0,031
0,615Na _{0,65} Ca _{0,35} Al _{1,3} Si _{2,7} O ₈ + 0,64H ⁺ + + 0,160K ⁺ + 1,08H ₂ O = = 0,320K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,400Na ⁺ + 0,215Ca ²⁺ + 0,540H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,640	-0,160	0,400	-
0,009KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,062H ⁺ = = 0,0036K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,0072H ₂ O + 0,0072K ⁺ + 0,026Mg ²⁺ + + 0,0144H ₂ SiO ₄ ⁰	-0,062	0,0072	-0,026	-
0,249KAlSi ₃ O ₈ + 0,199H ⁺ + + 0,798H ₂ O = 0,099K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,199K ⁺ + 0,399H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,199	0,199	-	-
0,036K _{0,5} Al _{2,5} Si _{2,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,018H ⁺ + 0,054H ₄ SiO ₄ ⁰ = = 0,045Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,018K ⁺ + + 0,108H ₂ O	-0,018	0,018	-	-
0,919CO ₂ + 0,919H ₂ O = 0,919HCO ₃ ⁻ + + 0,919H ⁺	0,919	-	-	-
0,5404H ₄ SiO ₄ = 0,5404SiO ₂ + + 0,5404H ₂ O	-	-	-	-
Разность показателей подземных вод и других источников вещества	0,0	0,0	0,0	0,0

ммоль/л					Количество измененной горной породы, моль/л	Количество новообразованной горной породы, моль/л
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
0,258	1,006	0,031	0,046	0,367	-	-
0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	-	-
0,215	-	-	-	0,540	0,615	0,320
-	-	-	-	0,144	0,009	0,0036
-	-	-	-	0,399	0,249	0,00995
-	-	-	-	-0,054	0,036	0,045
-	0,919	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,5404	-	-
0,016	0,013	0,003	0,019	0,0	-	-

Таблица 37
 Стехиометрический баланс масс модели химического выветривания сиенит-диоритов
 бассейна р. Бжуджа

Составляющие баланса и реакции химического выветривания	Компоненты,			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
Подземные воды, дренирующие массив сиенит-диоритов	—	0,008	0,191	0,041
Атмосферные осадки	—	0,006	0,014	0,081
0,0033K Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,022H ⁺ = = 0,0013K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,002K ⁺ + 0,010Mg ²⁺ + 0,00535H ₄ SiO ₄ ⁰ + + 0,0026H ₂ O	-0,022	0,002	—	0,010
0,183Na _{0,7} Ca _{0,3} Al _{1,3} Si _{2,7} O ₈ + 0,19H ⁺ + + 0,0475K ⁺ + 0,324H ₂ O = = 0,095K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,128Na ⁺ + 0,055Ca ²⁺ + 0,162H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,190	-0,0475	0,128	—
0,114K _{0,5} Na _{0,43} AlSi ₃ O ₈ + 0,090H ⁺ + + 0,362H ₂ O = = 0,046K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,042K ⁺ + 0,049Na ⁺ + 0,181H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,090	0,042	0,049	—
0,011K _{0,5} Al _{2,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,005H ⁺ + 0,036H ₂ O = = 0,014Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,0055K ⁺ + + 0,0105H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,005	0,0055	—	—
0,179CO ₂ + 0,179H ₂ O = = 0,179HCO ₃ ⁻ + 0,179H ⁺	0,179	—	—	—
0,207H ₄ SiO ₄ = 0,207SiO ₂ + 0,207H ₂ O	—	—	—	—
Разность показателей подземных вод и других источников вещества	-0,128	0,0	0,0	0,0

ммоль/л					Количество измененной по- роды, моль/л	Количество новообразо- ванных про- дуктов вывет- ривания, моль/л
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
0,082	0,253	0,041	0,110	0,160	—	—
0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	—	—
—	—	—	—	0,00535	0,0033	0,0013
0,055	—	—	—	0,162	0,183	0,095
—	—	—	—	0,181	0,114	0,046
—	—	—	—	0,0105	0,011	0,014
—	0,179	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,207	—	—
0,0	0,0	0,007	0,083	0,0	—	—

Стехиометрический баланс масс модели химического выветривания авгит-лабрадро

Составляющие баланса и термодинамические реакции	Компоненты,			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
Подземные воды, дренирующие массив порфириров	—	0,046	0,178	0,630
Атмосферные осадки	—	0,006	0,022	0,031
0,04 KAlSi ₃ O ₈ + 0,04 H ⁺ + 0,18 H ₂ O = = 0,02 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,04 K ⁺ + + 0,08 H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,04	0,040	—	—
0,196 NaAlSi ₃ O ₈ + 0,156 H ⁺ + + 0,702 H ₂ O = 0,078 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 0,156 Na ⁺ + 0,312 H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,156	—	0,156	—
0,374 CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + 0,748 H ⁺ + + 0,374 H ₂ O = 0,374 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 0,374 Ca ²⁺	0,748	—	—	—
0,414 CaMgAl _{0,4} Si _{1,6} O ₆ + 1,821 H ⁺ + + 0,2484 H ₂ O = = 6,0828 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,414 Ca ²⁺ + + 0,414 Mg ²⁺ + 0,4968 H ₄ SiO ₄ ⁰	-1,821	—	—	0,414
0,1655 Mg _{0,9} Fe _{1,1} Si ₂ O ₆ + 0,662 H ⁺ + + 0,331 H ₂ O = 0,149 Mn ²⁺ + 0,185 Fe ²⁺ + + 0,331 H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,662	—	—	0,149
0,0072 Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ + + 0,072 H ⁺ = 0,0072 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 0,036 Mg ²⁺ + 0,072 H ₄ SiO ₄ ⁰ + 0,036 H ₂ O	-0,072	—	—	0,036
0,185 Fe ²⁺ + 0,0925 O ₂ + 0,185 H ₂ O = = 0,185 FeOOH + 0,185 H ⁺	0,185	—	—	—
3,04 CO ₂ + H ₂ O = HCO ₃ ⁻ + H ⁺	2,925	—	—	—
0,609 H ₄ SiO ₄ ⁰ = 0,0669 SiO ₂ + 0,669 H ₂ O	—	—	—	—
Разность показателей подземных вод и других источников вещества	0,389	0,0	0,0	0,0

вых порфириров долины р. Чаквис-цхали

ммоль/л					Количество измененной породы, моль/л	Количество новообразованных продуктов выветривания, моль/л
Ca ²⁺	гг HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
0,815	2,999	0,040	0,035	0,550	—	—
0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	—	—
—	—	—	—	0,080	0,04	0,02
—	—	—	—	0,312	0,196	0,078
0,374	—	—	—	0,374	0,374	0,374
0,414	—	—	—	0,4968	0,414	0,0828
—	—	—	—	0,331	0,1655	—
—	—	—	—	0,0072	0,0072	0,0072
—	—	—	—	—	—	0,185
—	2,925	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,669	—
0,0	0,0	0,006	0,008	—	0,0	—

зования гидрослюды из раствора в новообразованную твердую фазу переходит соответствующее количество К.

При выветривании биотита (с образованием гидрослюды) в жидкую фазу переходят весь магний и эквивалентное количество К.

Все перечисленные реакции гидрослюдизации происходят в результате гидролиза алюмосиликатов, заключающегося в метасоматическом замещении ионов металла водородом, концентрация которого поддерживается карбонатным равновесием за счет растворения углекислоты атмосферного происхождения. Следовательно, количество иона H^+ , израсходованного на метасоматическое замещение ионов металлов в кристаллической решетке алюмосиликатов, должно быть равно его количеству, образовавшемуся в результате растворения атмосферной CO_2 . При этом происходит образование иона HCO_3^- в количестве, равном их содержанию в подземных водах.

Учитывая это, а также то, что сумма калия, перешедшего в жидкую фазу при разложении биотита, микроклина и части новообразованной гидрослюды, равна сумме калия, содержащегося в подземных водах (за вычетом атмосферных осадков) и израсходованного при образовании гидрослюды из плагиоклаза, можно определить количество калия, перешедшего в раствор в результате разложения микроклина и части гидрослюды.

При гидролизе алюмосиликатов в жидкую фазу переходит также избыточное количество кремнекислоты, часть которой расходуется на образование аморфной SiO_2 .

Таким образом, стехиометрический баланс К, Na, Mg, Ca, SiO_2 , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , мобилизуемых в процессе химического выветривания гранитов и накапливающихся в подземных водах, позволил установить, что при фильтрации 1 л атмосферных осадков через толщу гранитов происходит разрушение 0,167 г плагиоклаза, 0,069 г микроклина и 0,0037 г биотита и образование 0,159 г гидрослюды и 0,016 г монтмориллонита (табл. 39).

Модуль подземного стока в пределах западной части Дзирульского массива составляет $28 \cdot 10^7$ л/год·км² [2]. Исходя из этого, находим, что интенсивность химического выветривания составляет 67 г/м²·год, а скорость накопления продуктов выветривания — 49,6 г/м²·год.

Подобным образом составлены стехиометрические балансы между исходной породой, продуктами выветривания и подземными водами, дренирующими эти породы, для геохимических моделей химического выветривания сиенит-диоритов долины р. Бжуджи (см. табл. 37) и авгит-лабрадорых порфиритов долины р. Чаквис-цхали (см. табл. 38).

Расчетные показывают, что при фильтрации 1 л воды через толщу сиенит-диоритов разрушается 0,049 г плагиоклаза, 0,030 г анортоклаза, 0,0014 г биотита и образуется 0,050 г гидрослюды и 0,008 г каолинит-монтмориллонита, а при фильтрации 1 л воды через авгит-лабрадоровые порфириты — 0,166 г плагиоклаза, 0,128 г пироксена и 0,003 г хлорита с образованием 0,145 г каолинит-монтмориллонита и 0,016 г гетита (см. табл. 39).

Подземный сток в долинах рек Бжуджа и Чаквис-цхали соответственно равен $99,8 \cdot 10^7$ и $78 \cdot 10^7$ л/год·км². Отсюда находим, что интенсивность хи-

Интенсивность химического выветривания

Порода	Минерал	Масса измененного или новообразованного минерального вещества					
		Граниты Дзирульско-го массива		Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджи		Авгит-лабрадоровые порфириты бассейна р. Чаквис-цхали	
		г/л	10^{-3} г/см ² .год	г/л	10^{-3} г/см ² .год	г/л	10^{-3} г/см ² .год
Свежая	Плагиоклаз	0,164	4,649	0,049	4,877	0,155	12,090
	Микроклин	0,069	1,956	—	—	0,011	0,858
	Анортоклаз	—	—	0,030	3,005	—	—
	Пироксен	—	—	—	—	0,128	9,984
	Биотит	0,0037	0,105	0,0014	0,137	—	—
	Хлорит	—	—	—	*	0,033	2,534
	Всего	0,2367	6,71	0,0804	8,014	0,327	25,504
Выветрелая	Гидрослюда	0,159	4,507	0,0498	4,972	—	—
	Монтмориллонит	0,016	0,454	—	—	—	—
	Смешаннослойный каолинит-монтмориллонит	—	—	0,0081	0,809	0,145	11,310
	Гетит	—	—	—	—	0,016	1,248
	Всего	0,175	4,961	0,579	5,781	0,161	12,558

Таблица 40

Стехиометрический баланс масс модели выщелачивания меловых известняков юго-

Составляющие баланса и термодинамические реакции	Концентрация,			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
Подземные воды	—	0,014	0,108	0,240
Атмосферные осадки	—	0,006	0,014	0,031
0,209CaMg/CO ₃ / ₂ + 0,118H ₂ O = = 0,209Ca ²⁺ + 0,209Mg ²⁺ + + 0,418HCO ₃ + 0,418HO ⁻	0,418	—	—	0,209
1,054CaCO ₃ + 1,054H ₂ O = + 1,054Ca ²⁺ + 1,054HCO ₃ ⁻ + + 1,054OH ⁻	1,054	—	—	—
1,054CO ₂ + 1,054H ₂ O = 1,0548CO ₃ ⁻ + + 1,059H ⁺	1,054	—	—	—
Разность показателей подземных вод и других источников вещества	-0,418 (OH ⁻)	—	0,008	0,094

Таблица 41

Баланс минерального вещества в районе дренирования морских вулканогенно-оса

Составление баланса	Среднее содержание компонентов,				
	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Подземные воды	1,098	0,272	0,592	0,181	0,354
Атмосферные осадки	0,033	0,031	0,026	0,024	0,034
Окисление сульфидов	—	—	—	—	0,320
Выщелачивание NaCl	0,157	—	—	0,157	—
Выщелачивание CaSO ₄	—	—	0,0	—	0,0
Выщелачивание CaCO ₃	—	—	0,046	—	—
Выветривание и плагиоклазов и полевых шпатов	0,908	—	0,518	—	—
Выветривание пироксенов, амфиболов, хлоритов	—	0,241	—	—	—
Разность показателей подземных вод и других источников вещества	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

западной части Кавказа

ммоль/л					Количество выщелоченной породы, моль/л	Масса выщелоченной породы, в числителе г/л в знаменателе г/год·км ²
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
1,29 0,027	2,60 0,074	0,165 0,034	0,240 0,027	— 0,008	— —	— —
0,209	0,418	—	—	—	0,418	0,057 5,301
1,054	1,054	—	—	—	1,054	0,105 9,765
—	1,054	—	—	—	—	—
0,0	0,0	0,131	0,213	—	—	0,162 15,066

дочных отложений байоса юго-западной части Кавказа

ммоль/л			Количество выветрелой породы, ммоль/л	Масса выветрелой породы, 10 ⁻³ г/л	Интенсивность выветривания, г/с	Модуль подземного химического выветривания, г/с·км ²
HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Σ				
1,935	0,139	4,571	—	—	—	—
0,064	0,008	0,220	—	—	—	—
—	—	0,320	0,160	19,2	1230,7	0,29
—	—	0,314	0,157	9,0	57,6	0,14
—	—	0,0	—	—	—	0,0
0,046	—	0,092	0,046	4,6	294,9	0,07
1,426	1,426	4,278	1,426	385,0	24679,8	5,86
0,241	0,241	0,723	0,048	26,7	1711,5	0,406
0,158	0,153	—	—	—	—	—

мического выветривания сиенит-диоритов характеризуется величиной $80 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$, а авгит-лабрадоровых порфиров 255 $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$.

Стехиометрический баланс между известняками и подземными водами более прост, так как в этом случае происходит в основном лишь полное выщелачивание карбонатов (остальные процессы не рассматриваются) (табл. 40).

При фильтрации 1 л подземных вод через массив известняков происходит выщелачивание 0,105 г CaCO_3 и 0,057 г $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Интенсивность составляет 41,1 $\text{г/год} \cdot \text{м}^2$.

Таким образом, балансовые расчеты свидетельствуют о том, что при взаимодействии природных водных растворов с горными породами осуществляется преобразование последних, в результате чего в раствор переходит строго определенное для каждого случая количество химических элементов, которые в конечном итоге формируют подземный химический сток.

Региональная количественная оценка

В предыдущих разделах показана возможность количественной оценки формирования химического состава подземных вод верхних частей земной коры путем изучения баланса масс между жидкой и твердыми фазами. Эти исследования дали возможность оценить интенсивность химического выветривания в изучаемых районах.

Подобный подход возможен и для региональной количественной оценки процессов подземного химического выветривания, под которой мы понимаем определение массы пород, измененных или полностью выщелоченных в результате деятельности подземных вод. Такой подход не ограничивается вычислением валового объема выветриваемой породы. Он открывает возможность дифференцированной оценки количеств измененных и выщелоченных следующих наиболее распространенных в земной коре типов минералов: сульфидов, галогенов, сульфатов, карбонатов и силикатов.

В основу количественной оценки интенсивности подземного химического выветривания положены результаты изучения подземного химического стока в двух характерных регионах (см. гл. VI и VII) — Центральной части Русской платформы и юго-западной части Кавказа, а также данные о литологическом и минеральном составе основных формаций, дренируемых подземными водами зоны активного водообмена. Последние данные, в частности, определили выбор балансовой схемы.

Вначале из показателей подземного выноса отдельных ионов вычитаются величины, соответствующие их поступлению с атмосферными осадками. Дальнейшие расчеты ведутся с концентрациями, формирующимися в результате взаимодействия природных вод с горными породами в соответствии со следующими принципами.

В водоносных комплексах, водовмещающие породы которых имеют морское или лагунное происхождение, весь хлор и эквивалентное ему количество натрия поступают в подземные воды в результате выщелачивания галита.

Таблица 42

Интенсивность химического выветривания в юго-западной части Кавказа

Дренаруемая толща	Площадь, км ²	Подземный сток, м ³ /с	Окисление сульфидов		Выщелачивание			
					NaCl		CaSO ₄	
			г/с	г/с.км ²	г/с	г/с.км ²	г/с	г/с.км ²
Интрузивные и метаморфические породы юры и палеозоя	3050	43,3	75,0	0,024	—	—	—	—
Сланцевые породы средней и нижней юры	5110	70,5	1734,3	0,34	310	0,061	—	—
Морские вулканогенно-осадочные отложения байоса	4210	64,1	1230,7	0,29	576	0,14	—	—
Карбонатный флиш нижнего мела и верхней юры	1280	15,4	—	—	108	0,08	461	0,36
Карбонатные породы палеогена, мела и верхней юры	4060	95,4	—	—	210	0,05	1070	0,26
Вулканогенно-осадочные отложения среднего зоеца	3460	64,0	155,1	0,045	—	—	—	—
Морские отложения верхнего и среднего миоцена	1800	1,8	—	—	135,5	0,075	105	0,06
Лагунные и морские отложения понта и меотиса	740	0,8	—	—	26,7	0,04	17,2	0,025
Четвертичные и плиоценовые отложения	4770	45,7	—	—	1060	0,222	—	—
Всего	28600	401,0	3195,1	0,11	2426,7	0,08	1653,2	0,055

Продолжение табл. 42

Дренируемая толща	Выщелачивание		Выветривание				Всего, г/с
	CaCO ₃		плагиоклазов, калиевых полевых шпатов		пироксенов, амфиболов, хлоритов		
	г/с	г/с.км ²	г/с	г/с.км ²	г/с	г/с.км ²	
Интрузивные и метаморфические породы юры и палеозоя	606,7	0,20	2761,6	0,905	253,0	0,08	3696,3
Сланцевые породы средней и нижней юры	2664,9	0,52	13248,4	2,59	1881,5	0,37	19839,1
Морские вулканогенно-осадочные отложения байоса	294,9	0,07	24679,8	5,86	1711,5	0,406	28492,9
Карбонатный флиш нижнего мела и верхней юры	1580,5	123	3600,8	2,81	—	—	5750,3
Карбонатные породы палеогена, мела и верхней юры	14305,2	353	448,4	0,11	—	—	16033,6
Вулканогенно-осадочные отложения среднего эоцена	230,4	0,066	12441,6	3,59	569,3	0,16	13396,4
Морские отложения верхнего и среднего миоцена	139,7	0,08	877,2	0,48	86,8	0,04	1344,2
Лагунные и морские отложения понта и меотиса	52,6	0,07	114,5	0,15	40,05	0,055	251,05
Четвертичные и плиоценовые отложения	2696	0,06	24678,0	5,17	2896,1	0,50	28903,7
Всего	20144,5	0,704	82850,3	2,89	7438,25	0,26	117707,55

Для водоносных комплексов вулканогенно-осадочных и магматических пород, имеющих более или менее высокую сульфидную минерализацию, принимается, что сульфаты образуются в результате окисления сульфидов. Это характерно для вулканогенно-осадочных отложений байоса и сланцевых пород средней и нижней юры юго-западной части Кавказа. В других водоносных комплексах основным источником сульфатов являются гипсы и ангидриты. С такими сульфатами балансируется эквивалентное количество кальция. Подобные балансовые схемы происхождения сульфатов приняты для остальных водоносных комплексов юго-западной части Кавказа и центральной части Русской платформы.

Весь калий, остаток натрия или все его количество и часть кальция переходят в подземные воды при выветривании калиевых полевых шпатов и плагиоклазов. На основе минералогических данных для интрузивных и метаморфических пород юры и палеозоя принят плагиоклаз №30, а для остальных формаций — №40.

В водоносных комплексах, водовмещающими породами которых являются известняки и доломиты, весь кальций и магний переходят в жидкую фазу в результате выщелачивания карбонатов. Для других типов пород этот процесс определяет переход в жидкую фазу остатка кальция. Весь магний, содержащийся в подземных водах, дренирующих некарбонатные породы, генерируется при изменении пироксенов, амфиболов, хлоритов и других магнийсодержащих минералов.

В качестве примера подобной оценки приведен баланс выноса минерального вещества в районе дренирования морских вулканогенно-осадочных отложений байоса юго-западной части Кавказа (табл. 41). Подобным образом балансовые расчеты выполнены и для других районов юго-западной части Кавказа и всей территории центральной части Русской платформы (табл. 42 и 43).

Балансовые расчеты дифференцированных показателей подземного химического выветривания для отдельных районов, характеризующихся общими геолого-структурными, литологическими и гидрогеологическими условиями, легли в основу картирования интенсивности подземного химического выветривания двух наиболее распространенных для центральной части Русской платформы и юго-западной части Кавказа типов пород — карбонатов и силикатов. Интенсивность выветривания силикатов определялась по сумме интенсивности выветривания плагиоклазов, полевых шпатов и магниевых силикатов (амфиболов, пироксенов, хлоритов).

Карты подземного химического выщелачивания представляют собой совокупность полей, характеризующихся определенным интервалом модулей подземного химического выщелачивания карбонатов и выветривания силикатов (рис. 27—30).

В пределах центральной части Русской платформы для картирования интенсивности выщелачивания карбонатов и выветривания силикатов выбраны соответственно следующие интервалы (в $г/с \cdot км^2$): $< 0,2$; $0,2-0,3$; $0,3-0,4$; $0,4-0,5$; $> 0,5$; $< 0,05$; $0,05-0,1$; $0,1-0,15$; $0,15-0,2$; $> 0,2$.

В пределах юго-западной части Кавказа соответственно для выщела-

Таблица 43

Интенсивность химического выветривания в центральной части Русской платформы

Дренажируемая толща (в скобках номер)	Площадь, км ²	Подземный сток, м ³ /с	Выщелачивание	
			NaCl	
			г/с	г/с·км ²
Девонские известняки и доломиты (I)	35200	67,7	2880	0,08
Четвертичные пески, суглинки (II)	69400	5,86	1010	0,014
Девонские известняки, доломиты (III)	16500	38,4	318	0,02
То же (IV)	40900	84,5	810	0,019
Нижнекаменноугольные известняки, доломиты (V)	93100	202,6	4210	0,045
Среднекаменноугольные известняки, доломиты (VI)	53100	102,3	1100	0,02
Верхнекаменноугольные известняки, доломиты (VII)	22400	44,9	606	0,027
Четвертичные пески, суглинки (VIII)	2500	4,4	115	0,046
Меловые пески, мергельно-меловая толща (IX)	14000	20,0	310	0,022
Неогеновые пески (X)	8400	6,6	183	0,02
Меловые пески, мергельно-меловая толща (XI)	3600	4,0	112	0,036
Четвертичные пески, суглинки (XII)	54700	95,2	715	0,013
Юрско-меловая песчано-глинистая толща (XIII)	50500	87,6	2650	0,05
Пермско-триасовая пестроцветная толща (XIV)	2600	5,4	340	0,13
Всего	466900	934,2	15359	0,033

выветривания карбонатов и выветривания силикатов выбраны интервалы (в г/с·км²): < 0,1; 0,1–0,25; 0,25–0,5; 0,5–1,0; 1,0–3,0; > 3,0 и < 0,1; 0,1–0,25; 0,25–0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,0; 2,0–5,0; > 5,0 г/с·км².

Количественная оценка и картирование интенсивности подземного химического выветривания позволяют сделать следующие выводы. В первую очередь полученные результаты показывают, что интенсивность подземного химического выветривания в горноскладчатых областях намного выше, чем на платформе. Причем если для галита и гипсов это величины одного порядка, то для карбонатов интенсивность подземного химического выветривания в горноскладчатых областях на порядок выше, а для силикатов в 30 раз больше, чем в платформенных условиях.

Эти результаты нетрудно объяснить. Во-первых, в горноскладчатых областях величина подземного стока, обуславливающего процессы химического выветривания, намного выше, чем на платформе, во-вторых, в горноскладчатых областях значительно более мощная зона активного водооб-

Выщелачивание				Выветривание силикатов		Всего, г/с
CaSO ₄		CaCO ₃		г/с	г/с·км ²	
г/с	г/с·км ²	г/с	г/с·км ²			
3263	0,09	10013	0,28	2200	0,06	18356
3200	0,046	27598	0,4	9060	0,13	40868
730	0,04	5506	0,033	1105	0,067	7659
1847	0,045	9975	0,244	3380	0,083	16012
7456	0,08	37197	0,4	9640	0,103	58503
1207	0,023	16593	0,31	4190	0,08	23090
3273	0,14	8100	0,36	2100	0,094	14079
199	0,08	327	0,13	291	0,12	932
576	0,04	1320	0,09	2340	0,17	4546
628	0,07	1575	0,19	508	0,06	2894
468	0,13	742	0,21	258	0,071	1580
7902	0,14	17583	0,32	10400	0,19	36600
1717	0,034	21112	0,42	4650	0,092	30129
4859	1,87	759	0,29	423	0,16	6381
37325	0,08	158400	0,338	50545	0,108	261629

мена (от сотен до тысячи метров, тогда как на платформах от десятков и до сотен метров) и, в-третьих, в горноскладчатых областях подавляющая часть силикатных минералов представлена плагиоклазами, амфиболитами и другими минералами, которые значительно более интенсивно выветриваются, чем глинистые, доля которых в платформенных областях значительно больше, чем в горноскладчатых.

Для центральной части Русской платформы модуль подземного химического выветривания карбонатов и силикатов в значительной мере выдержан по площади. Максимальные значения модуля подземного выщелачивания карбонатов связаны с участками распространения девона и карбона. Возрастание подземного химического выветривания силикатов связано с увеличением собственно подземного стока, с максимальными значениями которого связано наиболее интенсивное преобразование силикатных минералов.

В юго-западной части Кавказа наибольшие показатели подземного химического выветривания силикатов связаны с участками распространения



Рис. 27. Схематическая карта интенсивности подземного химического выщелачивания карбонатов в пределах центральной части Русской платформы.

Модуль интенсивности подземного химического выщелачивания карбонатов (в г/с.км²): 1 — < 0,2; 2 — 0,2—0,3; 3 — 0,3—0,4; 4 — 0,4—0,5; 5 — > 0,5

вулканогенно-осадочных пород, что обусловлено поровым характером фильтрации подземных вод, так как в этом случае возрастает поверхность взаимодействия подземных вод с силикатными минералами и увеличивается интенсивность изменения последних. В районах распространения изверженных и метаморфических пород, характеризующихся трещинной фильтрацией подземных вод, площадь взаимодействия в системе вода — порода уменьшается и, несмотря на высокие показатели подземного стока, модуль подземного химического выветривания силикатов несколько меньше.

Минимальные значения показателей выветривания силикатов связаны

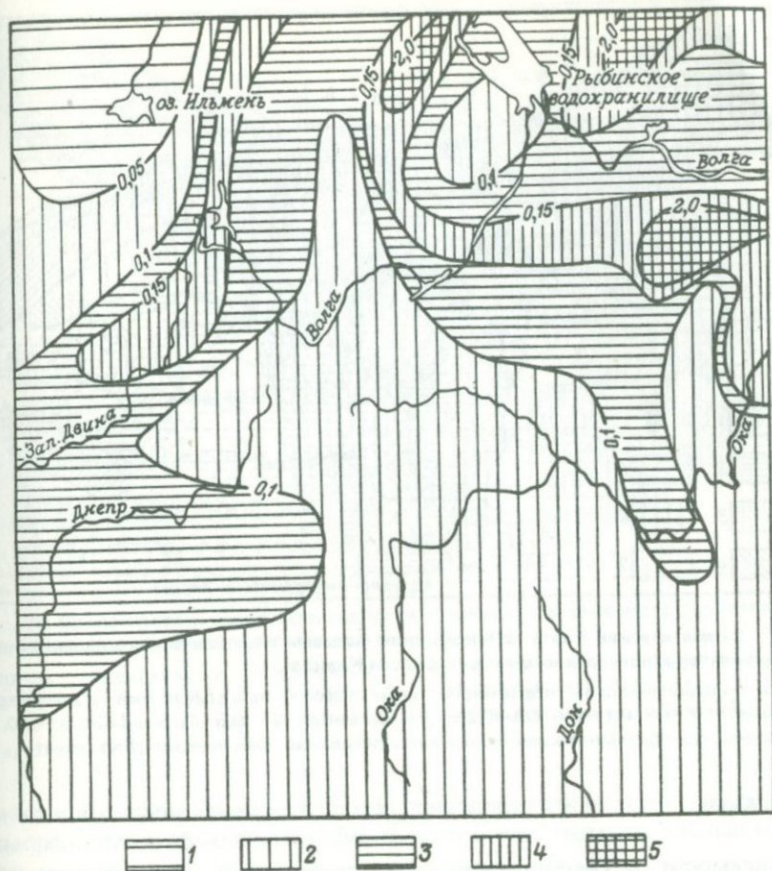


Рис. 28. Схематическая карта интенсивности подземного химического выветривания силикатов в пределах центральной части Русской платформы.

Модуль интенсивности подземного химического выветривания силикатов (в г/с·км²): 1 — < 0,05; 2 — 0,05—0,1; 3 — 0,1—0,15; 4 — 0,15—0,2; 5 — > 0,2

с участками распространения карбонатных пород, для которых в свою очередь характерны максимальные величины модуля подземного химического выветривания карбонатов. Следует отметить тесную зависимость между содержанием карбонатных минералов в горных породах и величиной модуля подземного химического выветривания карбонатов.

Таким образом, хотя дифференцированная оценка интенсивности подземного химического выветривания является весьма приближенной, она впервые дала возможность показать на количественной основе роль подземного химического стока в мобилизации и изменении минерального вещества зоны выветривания и составить карты интенсивности начального этапа современного седименто-литогенеза.

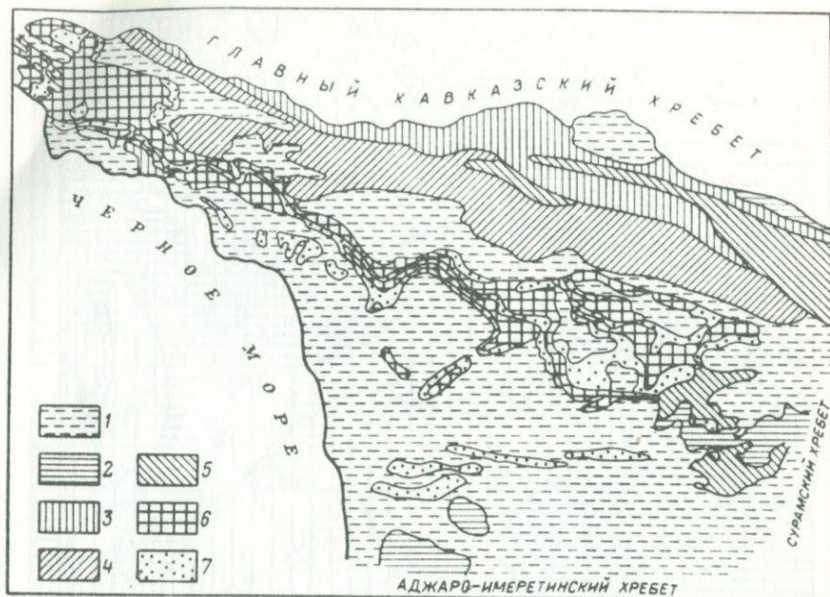


Рис. 29. Схематическая карта интенсивности подземного химического выщелачивания карбонатов в пределах юго-западной части Кавказа.

Модуль интенсивности подземного химического выщелачивания карбонатов (в г/с.км²): 1 — < 0,1; 2 — 0,1–0,25; 3 — 0,25–0,5; 4 — 0,5–1; 5 — 1–3; 6 — > 0,3. 7 — районы, где подземное химическое выщелачивание практически отсутствует

КАТАГЕНЕЗ

В зависимости от гидрогеохимических особенностей среды и характера преобразования вещества [35] процессы изменения пород при взаимодействии с подземными водами обычно подразделяются на гипергенез, катагенез и метагенез (Н.Б. Вассоевич, А.Г. Коссовская, В.Д. Шутов, Н.М. Страхов, Н.В. Логвиненко, Л.Б. Рухин).

Рассмотренные выше процессы химического выветривания относятся к гипергенезу, который заключается в изменении минерального и химического состава породы в новых термодинамических условиях под влиянием органических и неорганических кислот, образующихся в результате разложения органических веществ или растворения углекислого газа.

Широкое развитие имеют также процессы взаимодействия подземных вод с породами ниже зоны гипергенеза. Происходящие здесь изменения можно рассматривать как начальный этап двух противоположных процессов. В случае подъема территории взаимодействие подземных вод с горными породами (регрессивный эпигенез в понимании Л.Б. Рухина) следует оценивать как начальный этап гипергенеза, во время которого происходят мобилизация и вынос значительной части находящихся в породе растворимых солей. При опускании территории эти процессы следует относить к

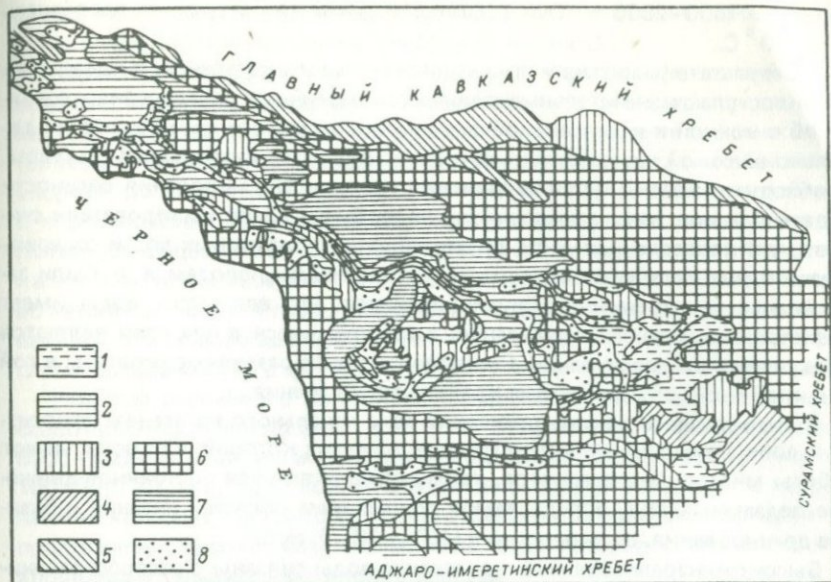


Рис. 30. Схематическая карта интенсивности подземного химического выветривания силикатов в пределах юго-западной части Кавказа.

Модуль интенсивности подземного химического выветривания силикатов (в г/с·км²): 1 — < 0,1; 2 — 0,1–0,25; 3 — 0,25–0,5; 4 — 0,5–1; 5 — 1–2; 6 — 2–5; 7 — > 5. 8 — районы, где подземное химическое выветривание практически отсутствует

начальному этапу изменения пород, приводящего к их последующему метаморфизму, и объединять такие процессы понятием "начальный катагенез, или эпигенез".

Н.В. Логвиненко отмечает, что процесс катагенеза является по своей природе как физико-механическим, так и физико-химическим. На стадии катагенеза происходит уплотнение породы, отжим поровых вод и разнообразные процессы коррозии и растворения обломочных зерен и образования новых минералов из растворов или при взаимодействии растворов с твердой фазой.

На этапе начального катагенеза в осадочных породах происходят различные химические и физико-химические преобразования минералов: коррозия и растворение пироксенов, амфиболов, основных плагиоклазов. Изменения минерального вещества, происходящие на стадии начального катагенеза, близки к процессам диагенеза и являются их продолжением.

Как отмечает А.Г. Коссовская, характерной особенностью этой зоны является пестрота минерального состава глинистого вещества цемента песчаников и основной массы глин. Зона, где проявляется начальный катагенез, может быть названа зоной "неизменного глинистого вещества". Процессы начального катагенеза развиты в отложениях платформ и в верхних горизонтах областей, переходных от платформ к геосинклиналиям, на глу-

бинах до 1500–2000 м. Они протекают при температурах, не превышающих 100 °С.

В результате реализации процессов начального катагенеза в подземные воды поступают значительные количества различных растворенных соединений в ионной и комплексной форме. При этом формируются воды с довольно высокой минерализацией и разнообразным химическим составом. Необходимо кратко остановиться на условиях формирования солёности подземных вод зоны замедленного водообмена. Одни исследователи считают, что определенная часть гравитационных подземных вод и содержащиеся в них соли сингенетичны водовмещающим породам, т. е. были захоронены одновременно. Другие полагают, что вся масса воды имеет инфильтрационное происхождение, а содержащиеся в них соли являются продуктами выщелачивания. Существуют также различные гипотезы в той или иной мере, объединяющие крайние точки зрения.

В гидрогеологическом отношении зона начального катагенеза относится к зоне замедленного водообмена, в пределах которой, как показывают работы многих гидрогеологов, также осуществляется постоянное движение подземных вод, определяемое положением областей питания и базисов дренирования, со скоростью n (10^{-5} – 10^{-7}) см/с.

Высокоминерализованные подземные воды связаны с распространением галогенных формаций. Растворение в этой зоне происходит по механизму конвективной диффузии. Оно характеризуется значительно меньшими скоростями, чем в зоне активного водообмена. Поэтому в пределах замедленного водообмена солёносные и гипсоносные породы могут сохраняться значительно более длительное время, чем в зоне активного водообмена. В то же время длительный контакт подземных вод с водовмещающими породами создает условия для формирования минерализованных подземных вод. Зона подземных вод начального катагенеза, или замедленного водообмена, имеет широкое распространение, проникая на глубину 2–3 км.

В глинистых толщах фильтрация подземных вод осуществляется со скоростями на несколько порядков ниже, чем в других породах, выщелачивание в этом случае идет по диффузионному механизму. Определенная часть подземных вод глубоких горизонтов и находящиеся в них соли образуются в результате отжима поровых растворов при уплотнении пород и в первую очередь глинистых.

Таким образом, гравитационные подземные воды зоны замедленного водообмена (начального катагенеза) вовлечены в общую систему круговорота природных вод. В конечном итоге их разгрузка, как и вод зоны гипергенеза, осуществляется в пределах долин крупных рек. Она может проявляться как в виде отдельных сосредоточенных источников, так и в скрытом виде. В этом случае в поперечном профиле речных долин характерно наличие купола минерализованных пород.

Некоторую долю в подземный химический сток вносят воды нижней гидродинамической зоны крайне замедленного водообмена, которая характеризуется температурой 100–150 °С и давлением (1000–2000) 10^5 Па, а также уменьшением пористости до 10–15 %. Подобные ус-

ловия имеют место на глубинах до 4000 м. Изменения пород на этом этапе объединяются понятием "глубинный катагенез".

Характерной особенностью глубинного катагенеза, по мнению А.Г. Косовской, является минеральное преобразование и раскristализация глинистого вещества. Каолинит как в глинах, так и в цементе песчаников претерпевает интенсивную гидрослюдизацию. Характерно также образование хлорита по биотиту. Калиевые полевые шпаты, довольно устойчивые в поверхностных условиях, в обстановке повышающихся температур испытывают существенное разложение, сопровождающееся освобождением калия. Глубокую переработку в пределах этой зоны испытывают кальциево-натриевые плагиоклазы, разложение которых сопровождается образованием кальциевого цеолита-ломонтита. На стадии глубинного катагенеза глины превращаются в аргиллиты, пески — в плотные крепкие песчаники.

Развитие глубинного катагенеза приурочено к нижним частям разреза осадочного чехла платформы, а также к краевым прогибам на глубине до 5000—6000 м. Она характеризуется высокими температурами (порядка 100—200 °С), а с гидрогеологической точки зрения относится к гидродинамической зоне застойного водного режима, в пределах которой распространены высокоминерализованные воды хлоридного натриевого и хлоридного кальциево-натриевого состава.

Скорость движения подземных вод этой зоны крайне мала и составляет менее 10^{-8} см/с. Большое значение в подобных условиях начинает приобретать молекулярная диффузия, под влиянием которой происходит перераспределение значительных количеств растворенного веществ. Все же и в этой зоне вследствие геостатического давления происходит перемещение подземных вод, проявляющееся в виде отдельных концентрированных источников (Иркутский амфитеатр) или в подпитывании вышележащих водоносных горизонтов. На этом же этапе происходит отжим огромных масс поровых вод, являющихся источником пополнения гравитационных вод водоносных горизонтов.

Если верхняя гидродинамическая зона имеет более или менее однородное строение, то две нижние характеризуются тенденцией к сложному чередованию сильно- и слабопроницаемых пород. Первые содержат гравитационные воды, вторые — поровые и полусвязанные. Массоперенос в пределах сильнопроницаемых пород осуществляется по механизму конвективной диффузией, а в слабопроницаемых — молекулярной диффузией. В условиях сравнительно интенсивной циркуляции подземных вод в верхних частях разреза происходит расслоение глинистых пород. В условиях застойного водного режима должна наблюдаться противоположная картина. Более высокоминерализованные гравитационные воды являются источником солей, поступающих из них в поровые воды глинистых пород.

Как отмечал Н.М. Страхов [34], большая часть осадочных пород претерпевает переходы из твердой в жидкую фазу и обратно. Таким образом, подземная гидросфера является главным агентом земной коры, который перераспределяет вещество внутри нее и выносит его на поверхность земли для нового цикла седиментогенеза.

Поскольку величина подземного химического стока учитывает дрена-

рование всей массы подземных вод, то несомненный интерес представляет оценка количества вещества, поступающего в речные системы из зоны гипергенеза и начального катагенеза.

Массу воды, перемещающуюся в пределах каждой зоны, можно оценить по известному уравнению

$$Q = hvn,$$

где h — мощность зоны; v — действительная скорость движения подземных вод; n — пористость; Q — расход подземных вод в каждом сечении.

С большой условностью можно принять следующие значения этих параметров: для зоны гипергенеза, или зоны активного водообмена, $h = 100$ м, $v = 10^{-2} - 10^{-3}$ см/с, $n = 0,20$; для зоны начального катагенеза, или замедленного водообмена, $h = 1000 - 3000$ м (~ 2000 м), $v = 10^{-5} - 10^{-7}$ см/с, $n = 0,10$.

Таким образом

$$\frac{Q_{\text{хим, выв.}}}{Q_{\text{нач. кат}}} \approx 100,$$

т. е. фактически подземный сток в верхней гидродинамической зоне на два порядка выше, чем в нижней. Подобные цифры приводит и Ф.А. Макаренко [21], считающий, что на долю подземного стока зоны активного водообмена приходится 99 % всего подземного стока.

Вторым параметром, определяющим величину подземного химического стока является соленость подземных вод. В пределах зоны гипергенеза она обычно очень низка и не превышает 1 г/л. В среднем ее можно принять равной 0,5 г/л для платформ и 0,1 г/л — для горноскладчатых областей. В зоне начального катагенеза, соответствующей зоне замедленного водообмена, соленость подземных вод намного выше. Она изменяется от нескольких граммов на литр до 300 г/л и более в местах распространения галогенных формаций. В среднем для платформ ее можно принять равной 5-10 г/л, а для горноскладчатых областей 5 г/л. На основе такого сугубо приближенного вывода, который, несомненно, близок к истине, мы получим, что общая соленость подземных вод зоны замедленного водообмена на два порядка выше, чем в зоне активного водообмена. Таким образом, между величиной солености и скоростью водообмена подземной гидросферы существует обратно пропорциональная зависимость. Подобное соотношение между рассматриваемыми параметрами вытекает и из уравнения конвективно-диффузионного растворения. О справедливости этого положения свидетельствуют также данные И.С. Зекцера и Л.В. Месхетели, которые, изучая подземный химический сток в Каспийское море, установили, что поступление солей непосредственно в акваторию через дно составляет 21 % от общего поступления солей с поверхностными водами.

Следовательно, величины подземного химического стока в верхней и нижней гидродинамических зонах в пределах гумидной зоны имеют один порядок. В свою очередь в аридных районах, где подземный сток в зоне активного водообмена практически отсутствует, основным агентом под-

земного химического стока являются воды нижних гидродинамических зон.

Для зоны катагенеза наиболее характерным является выщелачивание галита и гипса, а также вовлечение в круговорот Cl и Na, содержащихся в седиментационных водах. В зоне гипергенеза преобладает химическое выветривание силикатов, а также выщелачивание карбонатов.

Таким образом, параметры, характеризующие выщелачивание галита и гипса, приведенные в табл. 42 и 43, следует относить к зоне катагенеза, выщелачивание известняков и выветривание силикатов — к зоне гипергенеза.

МОБИЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА

В результате деятельности подземного химического стока из толщи земной коры в океаны и внутренние моря выносятся значительные количества растворенных соединений, основную массу которых составляет Na, K, Ca, Mg, SiO_2 ионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Они аккумулируются в океанической воде и в дальнейшем при наличии определенных биохимических и физико-химических условий выпадают из нее в донные отложения, являясь источником ряда осадочных пород нового цикла седиментогенеза.

В связи с этим несомненный интерес представляет сопоставление масс подземного химического стока и компонентов, аккумулированных в океане, осадочной оболочке и во всей земной коре.

К сожалению, в нашем распоряжении имеются надежные данные лишь о подземном химическом стоке с территории СССР, которая составляет одну седьмую часть современной суши. Поэтому мы распространяем приведенные в предыдущих главах результаты на площадь современных континентов. Полученная таким образом масса вещества, участвующего в подземном химическом стоке, приведена в табл. 44 и 45.

Вторым необходимым допущением при подобных сравнениях является условие выдержанности подземного химического стока во времени. В табл. 44 приведены массы K, Na, Ca, Mg, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- и SiO_2 , содержащиеся в современном океане. Для накопления их в результате деятельности подземного химического стока необходимо время от 106 и 67 миллионов лет соответственно для Cl и Na, до 0,196 и 0,071 миллионов лет для HCO_3^- и SiO_2 , т. е. в среднем масса солей, сосредоточенная в современном океане, может образоваться в результате подземного химического стока в течение 50–100 млн. лет.

Еще более интересные результаты дает сравнение массы тех же компонентов, содержащихся в породах осадочной оболочке земной коры континентального типа (по данным А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [29]), и подземного химического стока с площади современных континентов за 500 млн. лет, т. е. с начала палеозоя. Такое сравнение показывает (см. табл. 45), что подземный химический сток за это время даже больше. Так, натрий, содержащийся в осадочной оболочке земной коры, может быть вынесен с подземным химическим стоком за 166 млн. лет, Ca — за 365 млн. лет, а Mg — за 280 млн. лет.

Таблица 44

Сравнение масс растворенных веществ, содержащихся в океане и поступающих в него с подземным химическим стоком

Ионы и молекулы	Масса вещества в океанах, 10^{20} г	Масса вещества, поступающего ежегодно в океаны в результате подземного химического стока, 10^{14} г	Время, необходимое для накопления растворенных веществ в океане за счет подземного химического стока, 10^6 лет
K^+	5	2,216	67,2
Na^+	144		
Ca^{2+}	6	2,95	2,04
Mg^{2+}	19	0,86	22,1
HCO_3^-	1,9	9,7	0,196
SO_4^{2-}	37	3,53	10,5
Cl^-	261	2,445	106,5
SiO_2	0,08	1,12	0,071
H_2O	13550	75400	0,18

Таблица 45

Сравнение масс вещества подземного химического стока и осадочной оболочки континентальной земной коры

Компонент	Содержание компонентов в породах осадочной оболочки [29], 10^{24} г	Подземный химический сток с континентов, 10^{14} г/год	Время, необходимое для выноса компонентов с подземным химическим стоком из осадочной оболочки, 10^6 лет	Масса вещества, вынесенного подземным химическим стоком с континентов с начала палеозоя (за 500 млн. лет), 10^{24} г	Интенсивность выноса вещества с подземным химическим стоком из осадочной оболочки, $\frac{П.Х.С}{П.О}$
K^+	0,022	2,216*	166,5	0,111	3,02
Na^+	0,0148				
Ca^{2+}	0,108	2,95	365	0,147	1,36
Mg^{2+}	0,0241	0,86	280	0,043	1,78
HCO_3^-	0,146	9,7	150	0,485	3,32
SO_4^{2-}	0,0061	3,53	17,2	0,176	28,8
Cl^-	0,025	2,445	102	0,122	4,9
SiO_2	0,645	1,12	5750	0,048	0,075

* Сумма K^+ и Na^+ .

Данные табл. 45 показывают, что в результате деятельности подземного химического стока за 500 млн. лет, т. е. начиная с кембрия, с территории континентов в океан было вынесено несколько большее количество вещества, чем в настоящее время аккумуляровано в осадочной оболочке земной коры в виде карбонатных (известняки, доломиты) и галогенных (гипсы и соли) пород.

В начальные этапы развития земной коры осадочные породы были распространены значительно меньше, чем в настоящее время, а хемогенные

Таблица 46

Содержание Na, Ca и Mg в земной коре и их масса, вынесенная с подземным химическим стоком за $3 \cdot 10^9$ лет

Компонент	Подземный химический сток, 10^{14} г/год	Масса вещества, вынесенного подземным химическим стоком за $3 \cdot 10^9$ лет, 10^{24} г	Содержание компонентов в земной коре континентального типа [29], 10^{24} г	Содержание компонентов в земной коре в целом [29], 10^{24} г
Na	0,190	0,570	0,401	0,609
Ca	0,332	0,995	0,715	1,429
Mg	0,124	0,372	0,335	0,664

и биогенные — до определенного времени полностью отсутствовали. Образование известняков (CaCO_3) связано с началом органической деятельности, а гипсы и ангидриты (CaSO_4) стали отлагаться лишь при определенном содержании в атмосфере кислорода, необходимого для формирования окислительной обстановки и перехода H_2S в сульфаты. Таким образом, в докембрийское и особенно в доархейское время подземный химический сток на территории континентов формировался в результате взаимодействия подземных вод с изверженными и метаморфическими породами. В подобных условиях соленость подземных вод должна была быть ниже, чем в настоящее время.

Если принять, что подземный химический сток в то время был равен подземному химическому стоку в пределах современных щитов (за эталон выбрана площадь Балтийского щита), то можно примерно оценить массу вещества, вынесенного с подземным химическим стоком за 3 млрд. лет, т. е. от начала протархей до начала палеозоя (табл. 46). Сравнение показывает, что масса Na, Ca и Mg, содержащихся в земной коре континентального типа, примерно равна массе этих компонентов в подземном химическом стоке за $3 \cdot 10^9$ лет с территории щитов, равной площади современных континентов, и лишь содержание этих компонентов в земной коре в целом несколько больше, чем приведенные величины подземного химического стока.

Как видно, роль подземного химического стока в развитии процессов седиментации и литогенеза велика. Несомненно, что основная масса современных осадочных и древних метаморфизованных карбонатных и галогенных пород была мобилизована и вынесена в океан в результате деятельности подземного химического стока, который является важнейшим механизмом перераспределения вещества в земной коре. Поскольку с подземным химическим стоком из верхних частей земной коры выносятся значительные массы растворенных веществ, его следует рассматривать как один из процессов, изменяющих современную поверхность Земли, т. е. как подземную химическую денудацию.

Количественной мерой денудации земной поверхности обычно служит величина, характеризующая скорость ее понижения в единицу времени. Если для механической эрозии, являющейся чисто поверхностным процессом, это действительно прямая величина, то для химической денудации — косвенный показатель. Выше было отмечено, что подземное химическое выветривание не ограничивается лишь приповерхностной зоной, а охватывает значительные толщи пород зоны эпигенеза и катагенеза. Подземный химический сток вызывает первичное выветривание пород, которое заключается в выносе воднорастворимых соединений, часто являющихся цементом пород, увеличении порового пространства и т. п. Все это приводит к уменьшению прочности и плотности породы, подготавливает ее к последующему механическому разрушению под влиянием физических поверхностных факторов. Химическая и механическая денудация взаимосвязаны, поскольку представляют собой разные стороны одного процесса. Интенсивной механической денудации должно предшествовать увеличение химического выноса цементирующихся веществ, что имеет место в горных областях. Активное механическое разрушение породы невозможно без разрушения прочных в основном с физико-химической основой, связей между отдельными ее кристаллическими элементами. Физические параметры и факторы (температура, вода, ветер) имеют большое значение, но без химической подготовки механическая эрозия, несомненно, протекала бы медленнее.

Таким образом, оба вида денудации — механическая и химическая — тесно взаимосвязаны и способствуют выносу с территории континентов огромных количеств растворенных и твердых веществ, что приводит к значительным преобразованиям лика земной поверхности. Исходя из этого при количественной оценке обоих процессов целесообразно пользоваться одинаковыми единицами. В геологии общепринято оценивать денудацию мощностью слоя породы, выносимой в единицу времени. Подземную химическую денудацию условно можно также выразить слоем породы, выносимой подземными водами в растворенном состоянии в единицу времени.

ПОДЗЕМНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДЕНУДАЦИЯ НА ТЕРРИТОРИИ СССР

Основой для определения показателя подземной химической денудации является изменяющийся в пространстве модуль подземного химического стока, который берется по "Карте подземного химического стока на территории СССР" (см. рис. 6). Показатель подземной химической денудации вычисляется по формуле

$$h = \frac{M_{\text{п.х.с}} - M_{\text{HCO}_3^- \text{орг}}}{\delta_T} \cdot 3,15 \cdot 10^{10},$$

где h — показатель подземной химической денудации, см/1000 лет;

$M_{п.х.с}$ — модуль подземного химического стока, г/с·км²; $M_{HCO_3^-}$ — модуль выноса иона HCO_3^- , имеющего органическое происхождение, г/с·км²; δ_T — средняя плотность осадочных пород верхней части земной коры (2,4 г/см³).

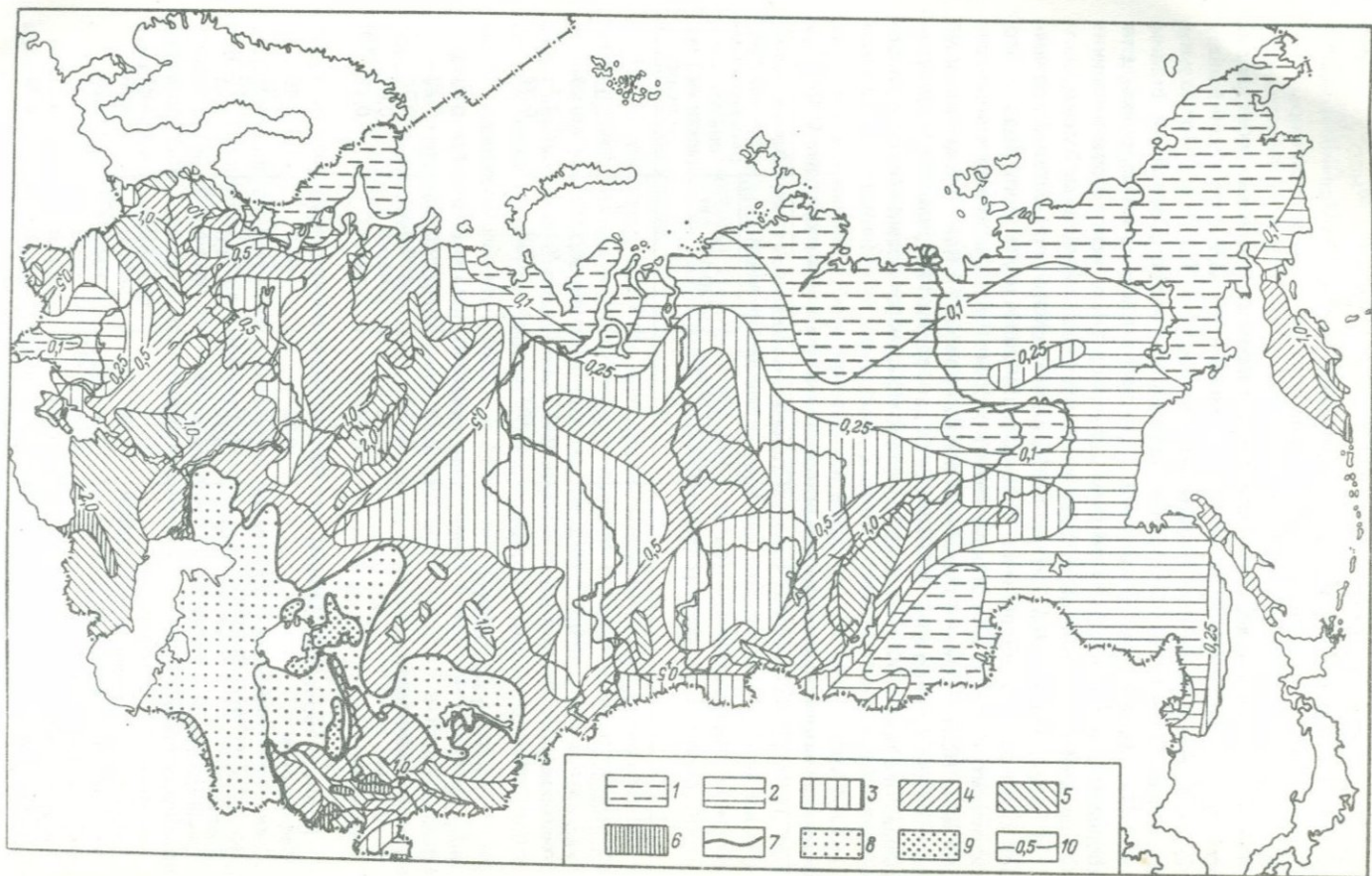
Плотность пород верхней части земной коры для плотных консолидированных неветрелых разностей составляет 2,5–2,8 г/см³, для выветрелых рыхлых пород она значительно меньше: 1,6–1,8 г/см³. Поскольку химическая денудация, особенно первичное преобразование на стадии эпигенеза или начального катагенеза, связана с коренными породами, для последующих расчетов мы считаем целесообразным использовать величину плотности известняков — сравнительно хорошо растворимой породы.

В предыдущих публикациях [23] для вычисления показателей подземной химической денудации мы использовали величину модуля подземного химического стока, для определения которого бралась полная концентрация иона HCO_3^- . Однако подобный метод приводит к некоторому завышению показателя подземной химической денудации [38], так как часть учитываемого при этом гидрокарбонатного иона имеет органическое и атмосферное происхождение.

Таблица 47

Подземная химическая денудация в различных тектонических структурах СССР

Структура	Показатель подземной химической денудации		Время, необходимое для снижения земной поверхности на 1 м, млн. лет
	см/1000 лет	м/30·10 ⁶ лет	
Щиты			
Балтийский	0,033	9,9	3,3
Украинский	0,101	30,3	0,95
Анабарский	0,027	8,1	3,7
Алданский	0,253	75,9	0,39
Платформы, плиты			
Русская	0,587	176,1	0,17
Сибирская	0,43	129,0	0,23
Западно-Сибирская	0,353	106,0	0,28
Скифская	1,38	415,0	0,07
Туранская	0,648	194,4	0,15
Горноскладчатые области			
Байкальская	0,22	66,0	0,45
Саяно-Алтайская	0,32	96,0	0,31
Центрально-Казахстанская	0,43	129,0	0,23
Уральская	0,38	114,0	0,26
Джунгаро-Тянь-Шаньская	2,04	612,0	0,049
Верхояно-Чукотская	0,076	22,8	1,32
Амурская и Сихоте-Алиньская	0,11	33,0	0,91
Альпийская, европейская часть СССР	1,56	468,0	0,064
Альпийская, азиатская часть СССР	0,34	102,0	0,29
Охотско-Чукотская	0,093	27,9	1,07
Курило-Камчатская	0,461	138,3	0,217
Таймырская	0,047	14,1	2,12



ферное происхождение. Поэтому в настоящей работе при вычислении показателей подземной химической денудации суммирован не весь HCO_3^- , а только его часть, переходящая в подземные воды в процессе преобразования и выщелачивания пород.

Детальные балансовые исследования процессов взаимодействия подземных вод и пород и формирования в результате его подземного химического стока, выполненные в различных районах страны, позволили принять следующие пропорции при определении величины HCO_3^- , имеющей органическое и атмосферное происхождение: для платформенных областей $\sim 0,5$ и для горноскладчатых областей и щитов — $\sim 0,75$ от всей массы HCO_3^- , участвующей в стоке.

Определение показателя подземной химической денудации, средние величины которой для отдельных тектонических структур приведены в табл. 47, позволило установить пространственное распределение этого параметра и составить новый вариант карты подземной химической денудации на территории СССР (рис. 31). На карте представлены зоны различной интенсивности подземной химической денудации с границами в виде изолинии ее равных значений. Для картирования выбраны интервалы (в см/1000 лет): $< 0,1$; $0,1-0,25$; $0,25-0,5$; $0,5-1$; $1-2$ и > 2 .

Выбранные градации охватывают практически все колебания показателя подземной химической денудации на территории СССР и позволяют с достаточной степенью детальности установить его пространственное изменение. Для бессточных районов, где подземный сток сильно изменчив, выделены участки, охарактеризованные средними значениями модуля подземного химического стока.

Пространственное распределение показателя подземной химической денудации на территории СССР довольно изменчиво, однако весьма четко устанавливается его связь с рядом природных факторов, и прежде всего с климатической широтной и высотной зональностью и тектоническим строением. Подземная химическая денудация контролируется собственно подземным водным стоком и величиной солености подземных вод, в связи с чем выделяются два типа изменений подземной химической денудации.

Подземный сток на территории СССР возрастает, как правило, от засушливых южных районов к зонам достаточного и избыточного увлажнения, а также с увеличением абсолютных отметок местности. Он значительно снижается в районах распространения многолетнемерзлых пород. Высокие значения подземного стока свойственны также мощным аллювиальным долинам и конусам выноса.

Общая минерализация подземных вод увеличивается от зон избыточ-

Рис. 31. Карта подземной химической денудации на территории СССР (1980 г.).

Показатель подземной химической денудации (в см/1000 лет): 1 — $< 0,1$; 2 — $0,1-0,25$; 3 — $0,25-0,5$; 4 — $0,5-1$; 5 — $1-2$; 6 — > 2 . 7 — граница участков со сложными изменениями модуля подземного химического стока, охарактеризованные его средним значением (в г/с.км²): 8 — $0,75$; 9 — $1,5$. 10 — изолинии равных значений показателя подземной химической денудации

ного увлажнения на севере страны к южным засушливым районам. Минимальные ее значения свойственны хорошо промытым кристаллическим докембрийским породам, а максимальные связаны с участками распространения галогенных формаций, характеризующихся высоким содержанием воднорастворимых солей. Высокая соленость подземных вод отмечается также в местах разгрузки глубоких водоносных горизонтов, что характерно для ряда районов Русской и Сибирской платформ. Таким образом, основные закономерности изменения подземного химического стока контролируют и величину подземной химической денудации. Ее максимальные значения ($> 2\text{ см}/1000\text{ лет}$) характерны для высокогорных районов и предгорий Кавказа, участков распространения галогенных формаций в Камском Предуралье, межгорных, выполненных кластическим материалом впадин и конусов выноса Тянь-Шаня и других горных систем Средней Азии, а также для сложенного вулканогенными породами восточного побережья Камчатки и карстового Силурийского плато в Прибалтике.

Минимальные значения подземной химической денудации ($< 0,25\text{ см}/1000\text{ лет}$) отмечаются на Балтийском щите, крайних северных и юго-западных районах европейской части страны и в обширных северных и восточных районах азиатской части.

Остальная часть территории Советского Союза характеризуется средними показателями подземной химической денудации, находящимися в пределах $0,25\text{--}1\text{ см}/1000\text{ лет}$. Эта территория разделена на четыре зоны, контуры которых проведены в зависимости от сочетания ряда климатических, геологических и других факторов, обычно не вызывающих высоких или низких аномалий.

Более сложные закономерности наблюдаются в бессточных районах Казахстана и Средней Азии. Во-первых, сложная изменчивость величин собственно подземного водного стока не позволила выявить его пространственных вариаций [28] и, во-вторых, подземный химический сток здесь является не только фактором подземной химической денудации, но и источником аккумуляции солей. В этих районах разгрузка подземных вод происходит в локальных депрессионных понижениях путем испарения. В результате в приповерхностных частях депрессий происходит накопление огромных масс солей. Они постепенно развеваются ветром и уносимые на значительные расстояния служат одним из источников формирования солевого состава атмосферных осадков, с которыми возвращаются на земную поверхность.

О количестве солей, накапливающихся в этих районах, можно судить по приведенным выше балансовым расчетам. Все же поскольку соли, принимающие участие в засолении приповерхностных зон, поступают в результате деятельности подземного химического стока, мы считаем, что в более глубоких зонах здесь также происходит подземная химическая денудация. Однако мобилизованное в этих районах вещество будет принимать участие не в морской, а в континентальной седиментации.

Количественная оценка подземного химического стока позволила оценить подземную химическую денудацию для отдельных тектонических

Таблица 48

Подземная химическая денудация

Бассейны морей и бессточные районы	Площадь, 10^3 км^2	Показатель подземной химической денудации		Время, необходимое для снижения земной поверхности на 1 м, тыс. лет
		$\text{см}/10^3 \text{ лет}$	$\text{м}/30 \cdot 10^6 \text{ лет}$	
Баренцева и Белого Балтийского	1062	0,36	108	276
Черного и Азовского	596	0,32	96	312
Каспийского	1324	0,42	126	238
Карского	2226	0,77	231	130
Лапетвых, Восточно-Сибирского и Чукотского	5796	0,33	99	303
Берингова и Охотского	4659	0,225	67,5	444
Бессточные районы Казахстана и Средней Азии, включая Аральское море	2260	0,16	48	625
Территория СССР в целом	2837	0,785	235,5	127
Территория СССР в целом	20760	0,405	121,5	247

структур. Минимальные ее значения характерны для щитов, где показатель подземной химической денудации составляет 0,027—0,25 см/1000 лет. Примерно одинаковые величины показателя подземной химической денудации свойственны платформам (0,43—0,65 см/1000 лет). Исключение составляет Скифская плита (1,38 см/1000 лет), которая характеризуется как высокими модулями подземного стока, так и высокой минерализацией подземных вод. Значительные колебания показателя подземной химической денудации отмечены для горноскладчатых областей, где он изменяется от 0,047 до 1,56 см/1000 лет.

Наиболее высокие значения показателя подземной химической денудации свойственны зоне альпийской складчатости европейской части СССР (Кавказ и др.) и омоложенной в кайнозое Джунгаро-Тянь-Шаньской горноскладчатой области. Средними значениями подземной химической денудации характеризуются герцинские и каледонские структуры Урала, Центрального Казахстана и Саяно-Алтайской области. В горноскладчатых областях, находящихся в районах широкого развития многолетнемерзлых пород, отмечены невысокие значения показателя подземной химической денудации (Байкальская, Верхояно-Чукотская, Таймырская и др.).

Резкие отличия в величинах подземной химической денудации отмечены для районов распространения многолетней мерзлоты и районов ее отсутствия (соответственно 0,273 см/1000 лет и 0,550 см/1000 лет), а также для равнинных и горных районов (0,348 см/1000 лет и 0,445 см/1000 лет).

Величины показателя подземной химической денудации для бассейнов отдельных морей приведены в табл. 48. В целом для территории Со-

ветского Союза средний показатель химической денудации составляет 0,40 см/1000 лет.

СОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ВИДАМИ ДЕНУДАЦИИ

Как отмечено выше, основными экзогенными процессами преобразования земной коры являются механическая и химическая денудация. Рассмотрим соотношение между ними. В среднем величина механической эрозии для территории СССР, если ее оценивать стоком взвешенных наносов, равна 472 млн. т/год. Общий вынос растворенных веществ с подземными водами, по нашим данным, составляет 301 млн. т/год. Таким образом, хотя механическая денудация для территории СССР более чем в 1,5 раза превышает подземную химическую денудацию, эти величины довольно близки. Как отмечает О.А. Алекин, в целом для земной поверхности это соотношение значительно больше и составляет 4,98. Увеличение механического стока происходит за счет рек экваториальной зоны и примыкающей к ней зон.

Для выявления региональных соотношений между механической и подземной химической видами денудации на карте территории СССР методом совмещения соответствующих карт выделены зоны доминирования того или иного процесса [26].

Области, где подземная химическая денудация превышает механическую, охватывают большую часть территории страны. Механическая денудация преобладает лишь в районах интенсивного проявления новейшей тектоники, соответствующих в основном современным горным системам, хотя здесь абсолютные значения подземной химической денудации значительно больше, чем на остальной территории. Преобладание в этих районах механической денудации объясняется более резко выраженной ее зависимостью от положения базиса дренирования по сравнению с химической. К ним относятся горные районы зоны альпийской складчатости европейской части СССР и прилегающие к ним территории, Джунгаро-Тянь-Шаньская и Саяно-Алтайская горные системы, районы крайнего севера, включая Балтийский щит, а также обширные территории к востоку от Байкала и Лены. Как правило, механическая эрозия доминирует в районах с высокой нормой атмосферных осадков. Кроме того, механическая денудация преобладает над подземной химической в отдельных районах европейской части СССР, что связано здесь, очевидно, с интенсивной сельскохозяйственной деятельностью.

Таким образом, в пределах практически всех стабильных структур (платформ и плит), а также сильноэродированных горноскладчатых сооружений Урала и Центрального Казахстана подземная химическая денудация преобладает над механической. Эта область составляет от общей территории Советского Союза около 60 %.

В результате анализа данных по выносу реками растворенных и взвешенных материалов Н.М. Страхов [34] пришел к выводу, что механическая и химическая денудация возрастают в условиях горного рельефа.

По абсолютной величине механическая денудация в горных районах намного больше химической. При выравнивании рельефа химическая денудация сокращается, но вследствие значительно большего спада механической денудации она начинает играть главенствующую роль.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОДЗЕМНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕНУДАЦИИ С НЕОТЕКТОНИЧЕСКИМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ

Механическая и химическая денудация относятся к негативным процессам формирования основных черт современного рельефообразования. Формируется он, как известно, в результате новейших тектонических движений земной коры. Средняя амплитуда современных движений, оцениваемая инструментальными методами, весьма велика и составляет, по данным Н.И. Николаева, 2—4 см/год и даже больше, что на два порядка выше скорости денудационных процессов.

Однако суммарное поднятие земной коры за более длительный срок, а именно за неоген-четвертичное время, значительно меньше, так как неотектонические движения характеризуются постоянной сменой знака, что в конечном итоге приводит к цифрам, сопоставимым с результатами денудационных процессов.

На территории СССР выделяются материковые платформы, характеризующиеся суммарными деформациями донеогеновой поверхности порядка нескольких сотен метров, и области слабого горообразования в зонах домезозойской и альпийской складчатости с суммарными деформациями, достигающими нескольких тысяч метров. В пределах этих зон выделяются участки, характеризующиеся положительными и отрицательными значениями суммарных деформаций.

В отличие от неотектонических движений, процессы денудации протекают практически постоянно с одинаковой скоростью, особенно в районах стабильного тектонического режима. За неоген-четвертичное время геологические структуры прошли сложный цикл развития, включающий и морской этап. Поэтому сравнение неотектонических деформаций и денудационных процессов носит условный характер, который все же позволяет оценить роль последних в развитии земной коры. В результате сопоставления величин деформации земной поверхности за неотектонический этап развития с показателем подземной химической денудации выделены области преобладания того или иного процесса [26].

Области преобладания подземной химической денудации над неотектоническими деформациями земной коры занимают обширные пространства к западу от Сибирской платформы, за исключением крайних северных районов и зон активного горообразования на юге в тектонической активной области альпийской складчатости. К ним относятся наиболее стабильные структуры: Русская, Западно-Сибирская и Туранская плиты, а также районы древнего горообразования (Урал и Центральный Казахстан). В климатическом отношении это районы достаточного и недостаточного увлажнения. В пределах этой обширной территории выделяются отдельные участки, где преобладают неотектонические деформации. Они

связаны как с более интенсивным проявлением неотектоники, так и с невысокими значениями подземной химической денудации.

Область преобладания подземной химической денудации составляет примерно 30 % от общей площади территории СССР. Она почти полностью находится в пределах выделенной выше области преобладания химической денудации над механической. В пределах этой области выделены также участки, где рассмотренные процессы имеют одинаковые или противоположные тенденции. Величина подземной химической денудации всегда имеет отрицательное значение, т. е. этот процесс способствует снижению дневной поверхности. Неотектонические движения могут иметь как положительное, так и отрицательное значения. Отрицательные значения их, как правило, приурочены к периферийным участкам, которые обычно совпадают с переходными зонами от платформ к современным горноскладчатым областям, где формируются краевые прогибы.

Таким образом, в районах, где подземная химическая денудация и неотектонические деформации земной коры разнонаправлены, собственно деформации земной поверхности за неотектонический этап развития должны быть несколько больше, а где они однонаправлены — наоборот, меньше, чем это предполагается при неотектонических реконструкциях.

Приведенные данные показывают, что подземный химический сток в целом ряде обширных районов Советского Союза является весьма мощным денудационным фактором, превышающим по эффективности другие эндогенные и экзогенные процессы. Его необходимо учитывать при различных геологических построениях как регионального, так и глобального характера.

Глава X

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК И ПРОЦЕССЫ КАРСТООБРАЗОВАНИЯ

Карст — процесс взаимодействия природных вод с растворимыми горными породами, происходящий на границе их раздела и заключающийся в растворении и выносе воднорастворимых пород с подземным химическим стоком и образовании специфических форм карстового рельефа и пустот в толще породы.

Как и всякая гетерогенная реакция, в развитии карста прослеживаются три стадии: поступление растворителя к поверхности породы, собственно растворение, или фазовый переход, и удаление растворенных в воде продуктов от поверхности растворения. Поскольку интенсивные параметры системы, в пределах которой происходит карстообразование, практически неизменны, растворение прежде всего обуславливается величиной градиента концентрации между жидкой фазой и насыщенным пограничным слоем на поверхности растворяющегося тела.

Основными карстующимися породами являются известняки, гипсы и каменная соль. Следовательно, величина максимально возможных градиентов концентрации в природных системах будет определяться макси-

мальными величинами растворимости этих соединений в водных растворах. Растворимость CaCO_3 в природных водах обуславливается в основном давлением CO_2 и не превышает первых сотен миллиграммов на литр; CaSO_4 имеет большую растворимость — от 2,1 г/л в маломинерализованных водах до 7,3 г/л в растворах NaCl ; наибольшие градиенты концентрации могут возникать при карстообразовании галита, растворимость которого достигает 318 г/л. В действительности подобные градиенты концентрации возможны лишь в отдельных случаях; обычно они намного меньше и в процессе карстообразования, экспоненциально уменьшаясь, стремятся к нулю.

Анализ механизма массопереноса растворенного вещества (см. гл. III), показал, что процесс карстообразования, приводящий к возникновению подземных полостей и ходов, возможен при наличии конвективного массопереноса, способного в сравнительно короткие отрезки времени перераспределять значительное количество растворенного вещества.

Из уравнения растворения поверхности пласта карстующейся породы

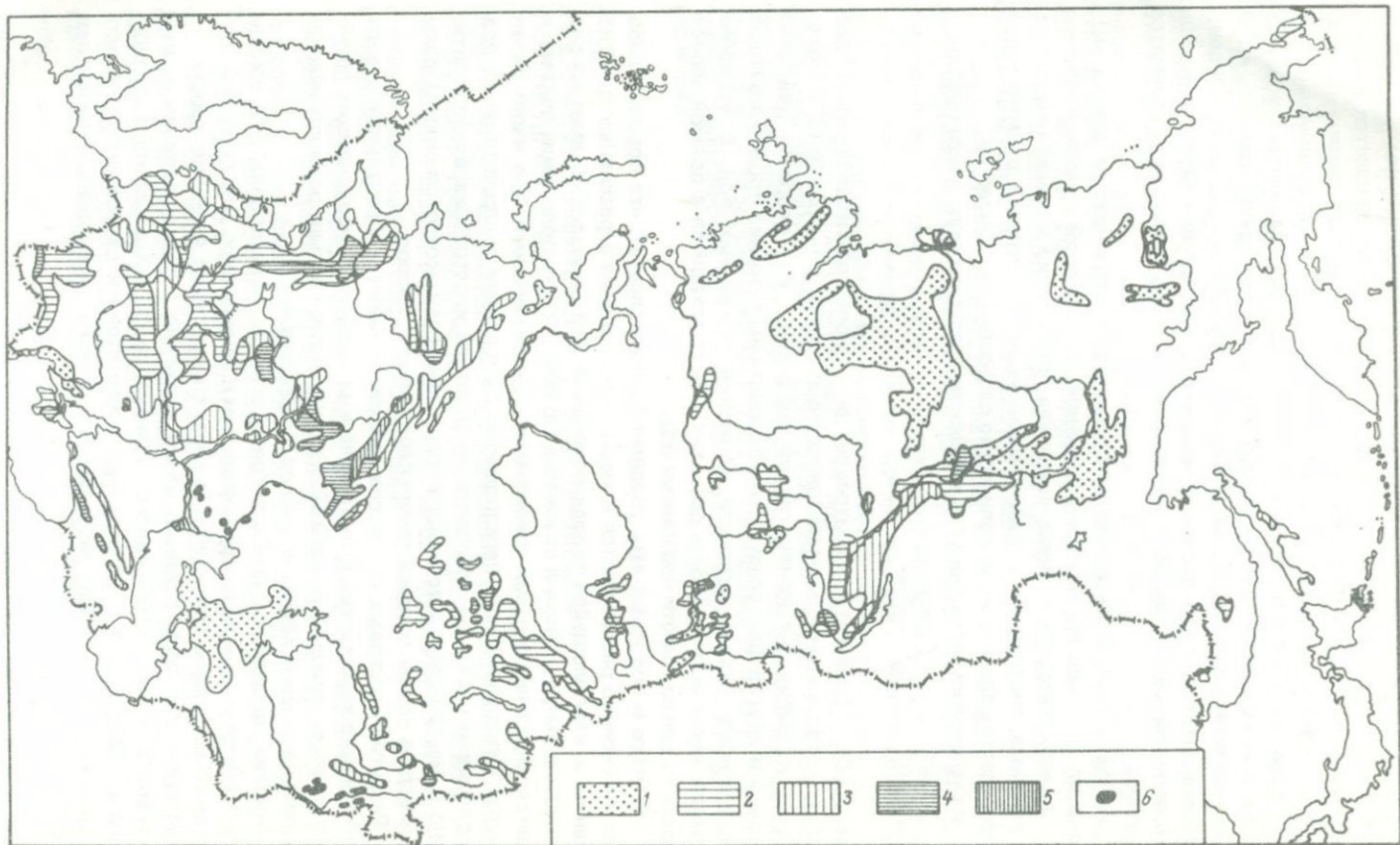
$$Q = bL(C_s - C_0) \sqrt{\frac{4D_k v}{\pi L}},$$

где $C_s - C_0$ — градиент концентрации; b — ширина растворяющегося пласта; L — протяженность растворяющегося пласта в направлении потока; D_k — коэффициент конвективной диффузии; v — скорость движения водной и других фаз, следует, что скорость растворения пропорциональна квадратному корню скорости движения подземных вод. В условиях земной коры интенсивность развития карста находится в прямой зависимости от динамичности подземных вод.

Из этого и подобных ему уравнений также следует, что породы наиболее интенсивно растворяются в местах поступления агрессивных по отношению к карстующейся породе природных вод; процесс убывает по экспоненте по мере удаления от начального сечения. Это положение подтверждается многочисленными примерами, показывающими, что карст развивается повсеместно и неравномерно на площади распространения воднорастворимых пород. Наиболее интенсивное карстообразование приурочено к местам сосредоточенного поступления высокоагрессивных подземных вод на контакте или в толще карстующихся пород.

Развитие карстовых процессов возможно также и в результате отдельных физико-химических и биологических процессов, нарушающих равновесие между твердой и жидкой фазами, таких как микробиологическая деятельность, окисление сульфидов, адсорбция и т. п.

Анализ подземного стока в толще земной коры показал его зональность в вертикальном и горизонтальном направлениях. Для суши Ф.А. Макаренко выделены три наиболее характерные зоны развития карста, соответствующие трем главным зонам подземного стока: верхняя — зона активного стока и интенсивного развития карста выше местного эрозионного вреза, средняя — зона замедленного стока и своеобразного карста и нижняя — зона весьма замедленного стока с очень слабым развитием карста.



Карст верхней зоны, частый и мелкий в начальный период, развивается по многочисленным направлениям скважности и имеет в основном нисходящее направление, ориентированное к ближайшим дренам. Карст средней зоны, более редкий и преимущественно горизонтальный, приурочен главным образом к основным тектоническим нарушениям. Карст нижней зоны выражен крайне слабо, локально, и большей частью может быть связан с различными биологическими и физико-химическими процессами.

Карстовые районы, как известно, характеризуются резким преобладанием подземного стока над поверхностным. Так, в карстовых районах Западной Грузии, где широко развиты закарстованные известняки мелового и палеогенового возраста, доля подземного стока в общем изменяется от 100 % в районах распространения карстующихся пород до 45 % в бассейнах рек, имеющих более пестрый литологический состав дренируемых пород.

Масса мигрирующих в подземных водах в растворенном состоянии химических элементов определяет подземный химический сток, который в карстовых районах составляет $0,71 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$, что значительно больше, чем установлено для территории СССР в целом ($0,45 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$). Картирование подземного химического стока (см. гл. IV), а также картирование карста на территории СССР [30] послужили основой для оценки интенсивности карстовой эрозии.

Величина карстовой эрозии H в наших расчетах выражена следующим уравнением:

$$H = \frac{M_{\text{п.с}}(C_{\text{н}} - C_{\text{к}})}{\rho},$$

где $M_{\text{п.с}}$ — модуль подземного стока; $C_{\text{н}}$, $C_{\text{к}}$ — соответственно начальное и конечное содержание ионов, образующихся при растворении тех или иных карстующихся пород (начальное содержание обычно соответствует их концентрации в атмосферных осадках, конечное — в подземных водах, дренирующих рассматриваемый массив пород); ρ — плотность карстующихся пород, которая для каменной соли составляет $2,2 \text{ г/см}^3$, для гипсов и мела — $2,3 \text{ г/см}^3$ и для известняков и доломитов — $2,4 \text{ г/см}^3$.

Использование данных о подземном химическом стоке для определения интенсивности карстовой эрозии дает более точные результаты, чем при учете всего химического стока, и позволяет более объективно оценивать скорость развития современных карстовых процессов.

Границы районов развития карста на территории СССР приняты по данной схеме районирования карста, составленной И.А. Саваренским, В.А. Зверевой и В.Д. Скалабан [30], на которой выделены участки распространения карбонатного, мелового, гипсового и соляного карста.

На основании изложенных выше данных совместно с В.А. Зверевой [9] впервые составлена схематическая карта интенсивности карстовой эрозии на территории СССР в масштабе 1:10 000 000. (рис. 32). Для карти-

Рис. 32. Схематическая карта интенсивности карстовой эрозии на территории СССР.

Интенсивность карстовой эрозии (условное снижение дневной поверхности, в мкм/год): 1 — <5; 2 — 5–10; 3 — 10–20; 4 — 20–50; 5 — 50–100; 6 — >100

рования выбраны следующие градации интенсивности карстовой эрозии (условного снижения земной поверхности в мкм в год): < 5, от 5 до 10, от 10 до 20, от 20 до 50, от 50 до 100 и > 100. Они с достаточной полнотой характеризуют вариации интенсивности карстовой эрозии на территории СССР.

Процессы карстообразования имеют локальное распространение, развиваясь на участках выхода на поверхность карстующихся пород или в местах расположения этих пород в зоне активного водообмена. Для таких участков модули подземного химического стока имеют большие величины, чем установленные при мелкомасштабном картировании.

Модули подземного стока в районах развития карста в значительной степени зависят от состава карстующихся пород и положения последних относительно базисов дренирования. Наибольшими значениями модулей подземного химического стока, естественно, обладают участки выщелачивания галогенных пород. Они обычно приурочены к местам значительного проявления соляной тектоники, где выжатые штоки каменной соли образуют соляные купола. Последние широко развиты в Прикаспии, Средней Азии и других районах. В отдельных случаях они могут образовывать формы наподобие гор, например, г. Ходжа-Мумын в Таджикистане.

По данным Г.В. Короткевича [18], г. Ходжа-Мумын занимает в основном площадь примерно 48 км^2 , возвышаясь на западе до 800 м и на востоке до 600 м над местным базисом дренирования при абсолютной отметке вершины 1382 м. Исследования этого автора показали, что выщелачиванию подвергается лишь верхняя часть соляного массива мощностью до 100–150 м. Ниже залегает водоупорная монолитная каменная соль. Суммарный расход источников, дренирующих г. Ходжа-Мумын, составляет приблизительно 50 л/с. При минерализации примерно 150 г/л они выносят ежегодно около $240 \cdot 10^3 \text{ т/год}$. Модуль подземного химического стока в пределах г. Ходжа-Мумын достигает $156 \text{ г/с} \cdot \text{км}^2$, являясь максимальным из известных значений подземного химического стока на территории СССР, а интенсивность карстовой эрозии достигает $\sim 1700 \text{ мкм/год}$.

Значительно меньшей интенсивностью измеряется выщелачивание каменной соли, находящейся ниже местных базисов дренирования. Примером подобного случая может служить Индерский купол, где растворяется поверхность соляного массива, выше которого находятся закарстованная глина и глинистые породы кепрока. Общая площадь выщелачивающегося соляного тела составляет около 250 км^2 . Индерский купол дренируется рядом источников, общий вынос растворенного натрия, хлора и других компонентов составляет примерно $2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$ [18]. Таким образом, модуль подземного химического стока для Индерского купола составляет около $25 \text{ г/с} \cdot \text{км}^2$ (интенсивность карстовой эрозии 350 мкм/год).

В связи с этим большой интерес представляет интенсивность подземной химической денудации в пределах соляных куполов, которая составляет по данным о выносе растворенного вещества подземными водами значительные величины — от 0,3 до 1,7 мм/год. В тех случаях, когда интенсивность поднятия соляного тела превышает темпы подземной химичес-

кой денудации, происходит образование в рельефе характерных поднятий. Когда интенсивность поднятия становится равной темпам подземной химической денудации, происходит его стабилизация. Затем темпы подземной химической денудации начинают превышать интенсивность поднятия и постепенно происходит нивелировка поверхности соляного тела до уровня местных базисов дренирования. Таким образом, интенсивность поднятия и темпы подземного химического стока определяют существование соляных куполов. Как отмечает Г.В. Короткевич, в данные повторных нивелировок интенсивности роста соляных куполов следует вносить поправки на величину подземной химической денудации, которая имеет тот же порядок, что и интенсивность поднятия.

Сравнительно интенсивным подземным химическим стоком характеризуются участки выщелачивания гипсоносных пород. Весьма характерным примером может служить участок долины р. Уфы в Башкирии, где происходит выщелачивание гипсов кунгурского яруса пермских отложений [32]. В этом районе гипсы слагают нижнюю часть склона долины на высоту 30—40 м над уровнем поверхности пойменной террасы. Модуль подземного химического стока в этом районе равен $6,4 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$. На участке выщелачивания гипсов, по данным Г.Г. Скворцова [32], протяженность 4 км и шириной 0,25 км, подземный химический сток составляет $25,6 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$, т. е. интенсивность карстовой эрозии равна 300 мкм/год.

Значительно меньшие величины модуля подземного химического стока имеют районы развития карста, где сульфатные породы расположены ниже местных базисов дренирования. Например, в районе г. Дзержинска в долине р. Оки гипсы и ангидриты кунгурского яруса залегают под мощной толщей водонасыщенных аллювиальных отложений. Гипсы выщелачиваются подземными водами из аллювиальных отложений. Движение подземных вод трещинно-карстового горизонта происходит по трещинам и каналам в гипсах и ангидритах, а также в сильноразрушенных и трещиноватых известняках и доломитах казанского яруса. Общий вынос растворенного подземными водами сульфата кальция с площади $89,6 \text{ км}^2$ составляет $0,358 \cdot 10^3 \text{ г/с}$, модуль подземного химического стока $4,05 \text{ г/с}\cdot\text{км}^2$ [7], а интенсивность карстовой эрозии 55 мкм/год.

Таким образом, как и в случае с каменной солью, модуль подземного химического стока при выщелачивании растворимых гипсоносных пород, залегающих ниже местных базисов дренирования, меньше, чем при залегании их выше базисов. Наименьшими модулями подземного химического стока обладают районы карстообразования в карбонатных породах, в основном вследствие низкой растворимости карбонатов кальция и магния.

Химический сток с площади распространения карстующихся карбонатных пород, расположенных выше базисов дренирования, рассмотрен на примере Горного Крыма, являющегося частью антиклинальной структуры, южное крыло которой погружено под уровнем Черного моря. Карстообразованию подвергается верхний этаж, сложенный карбонатными породами верхней юры, к которым приурочен мощный горизонт подземных вод. Его питание осуществляется за счет атмосферных осадков, а разгруз-

Таблица 49

Подземный химический сток в районах распространения различных карстующихся пород

Карстующиеся породы	Площадь распространения, 10^6 км ²	Подземный химический сток		Максимальные значения подземного стока на отдельных участках распространения карстующихся пород, г/с·км ²	Интенсивность карстовой эрозии, мкм/год	
		10^6 т/год	г/с·км ²		средняя	максимальная
Известняки и доломиты	2,45	40,75	0,53	3,02	6,96	40
Мел	0,24	5,14	0,68	—	9,30	—
Гипсы	0,28	13,83	1,44	25,6	19,9	350
Каменная соль	0,03	7,14	6,75	156	97,5	1700
Территория СССР в целом	3,00	66,86	0,71	—	9,7	—

ка происходит в многочисленных карстовых источниках. Модуль подземного химического стока для Горного Крыма составляет $3,02$ г/с·км² (интенсивность карстовой эрозии 40 мкм/год).

Данные о величине подземного химического стока в районах развития карбонатного карста ниже местных базисов дренирования отсутствуют. Однако характер изменения модулей подземного химического стока и ориентировочные расчеты показывают, что подземный химический сток в подобных районах находится в пределах фоновых значений, свойственных платформенным структурам (без учета глубинной составляющей стока), т. е. порядка $n \cdot 10^{-1}$ г/с·км².

Таким образом, общие закономерности изменения модулей подземного химического стока в районах распространения хорошо растворимых пород (табл. 49) показывают, что максимальные значения подземного химического стока на участках, расположенных выше местных базисов дренирования, на порядок и более выше, чем для остальных площадей распространения карстующихся пород и участков, где они залегают ниже местных базисов дренирования.

Необходимо отметить, что приведенные выше значения интенсивности карстовой эрозии характерны лишь для отдельных участков, имеющих наиболее благоприятные условия. В целом интенсивность карстовой эрозии намного меньше и составляет в среднем для территории СССР $9,7$ мкм/год.

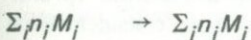
Масса химических элементов, участвуя в подземном химическом стоке, как показано выше, поступает в подземные воды в результате их взаимодействия с горными породами. Все эти реакции обладают тем или иным энергетическим эффектом, учет которого может в какой-то мере дополнить сведения о балансе тепла в верхних частях земной коры.

Правильные представления о принципиальной роли гидрогеохимических преобразований важны и потому, что отдельные геологи еще придерживаются взглядов В.И. Лебедева и Н.И. Белова, которые считают их главной движущей силой глубинных процессов, преобразующих поглощенную кристаллическим веществом Земли солнечную энергию при выветривании алюмосиликатов. Поскольку Д.С. Коржинский в 1955 г. убедительно показал ошибочность этих взглядов, останавливаться на их критике мы не будем.

Физико-химические изменения вещества земной коры, происходящие при выветривании, могут быть выражены более или менее простыми химическими уравнениями. Это дало возможность путем определения знака тепловых эффектов отдельных реакций и количественной их оценки подойти к определению энергетики процесса в целом.

Как показали В.А. Николаев, В.В. Доливо-Добровольский, Р. Керн и А. Вайсброд, тепловой эффект реакций, происходящих в земной коре, можно определить как экспериментально, путем установления теплоты растворения участвующих в них минералов, так и с использованием стандартных данных.

Тепловой эффект любой реакции



описывается уравнением изменения энтальпии

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_j n_j (H_{298}^{\circ}) - \sum_i n_i (H_{298}^{\circ}),$$

где H_{298}° — стандартная энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе, значения которой в последующих расчетах (см. табл. 50—52) брались из работ С.А. Кашика, И.К. Карпова и В.Д. Пампуры [11], Г.Б. Наумова, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковского [27], И.А. Карпова, А.И. Киселева, Ф.А. Летникова [12] и Г. Хелгесона [42].

Поскольку основные массы химических элементов, мигрирующих в водной среде, переходят в нее в самых верхних частях земной коры, ограниченной первыми тысячами метров, температура которых не превышает 100 °С, то использование стандартных данных с достаточной степенью позволяет судить как о порядках, так и о величине тепловых эффектов реакций. Ранее это положение было доказано В.П. Зверевым и Б.Г. Поляком для более высоких температур.

Исследованиями советских литологов (Н.М. Страхов, Л.В. Пустовалов,

Л.Б. Рухин, Н.Б. Вассоевич, А.Г. Коссовская, Н.В. Логвиненко, В.Д. Шут) в комплексе процессов изменения вещества земной коры выделены последовательно сменяющиеся по мере преобразования первичного вещества стадии диагенеза, катагенеза (эпигенеза), метагенеза и метаморфизма, а при регрессивном характере протекания процессов — стадии регрессивного эпигенеза (по Л.Б. Рухину) и гипергенеза.

Стадии гипергенеза, диагенеза, катагенеза и отчасти метагенеза проявляются в самой верхней части литосферы и сопровождаются привнесением — выносом вещества подземными водами, т. е., как это показано выше, подземным химическим стоком. На этих стадиях наиболее распространены окислительно-восстановительные превращения минерального вещества (в том числе в результате жизнедеятельности организмов), реакции растворения, кристаллизации, гидратации и дегидратации, гидролиза.

Гипергенные процессы представляют собой совокупность сложных физико-химических взаимодействий пород верхней части земной коры, гидросферы и атмосферы. Под их воздействием происходит разрушение минералов и пород, образовавшихся на глубине, возникновение новых минералов, устойчивых в приповерхностных частях земной коры и на ее поверхности. Наиболее характерными гипергенными процессами, энергетический эффект которых будет рассмотрен ниже, являются окисление, гидратация, растворение и гидролиз минералов (см. табл. 50 и 51).

Явления окисления охватывают главным образом зону проникновения атмосферного кислорода в земную кору. Мощность зоны их проявления в общих чертах контролируется глубиной активной циркуляции подземных вод, поскольку основным механизмом поступления кислорода в глубь Земли является захват его инфильтрационными водами. В целом явления окисления имеют экзотермический характер. Наибольшим энергетическим эффектом среди них отличаются реакции окисления органического вещества ($C + O_2 = CO_2$), которые происходят с выделением в среднем 393,69 кДж/моль тепла. В тех случаях, когда это вещество образует в земной коре крупные скопления (залежи угля, битумов и т. п.), выделение тепла в результате реакций окисления может вызвать сильный разогрев вмещающих пород. Широко известна, например, локальная термоаномалия Янгантау в Башкирии. Здесь в нижнепермских битуминозных мергелях (содержание битумов от 2,2 до 14,8 %) на глубине около 90 м от дневной поверхности температура достигает 400 °С, а общее количество выделяющегося тепла 130 кДж/с. Расчеты Г.Ф. Пилипенко показывают, что в настоящее время плотность теплового потока в пределах аномалии составляет $367 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с.

Аналогичный характер имеют и реакции окисления неорганического вещества. В этом случае типичны реакции окисления сульфидных руд (пирита, халькопирита, сфалерита и др.), особенно интенсивно развивающиеся в местах приповерхностного залегания рудных тел, где они активно омываются богатыми кислородом подземными водами. Окисление халькопирита может быть в этих условиях выражено уравнением



Стандартный тепловой эффект этой реакции H_{298}^0 (реак.) = $-1433,7$ кДж/моль. Отнеся общий тепловой эффект реакции к массе участвующего вещества, находим, что тепловой эффект реакции $\Delta H = -7,78$ кДж/г.

Таким образом, полное окисление рудопроявления халькопирита, имеющего размеры $2 \times 10 \times 100$ м, с содержанием сульфида 85 %, что характерно, например, для алтайских полиметаллических месторождений, приведет к выделению тепла в количестве $54 \cdot 10^{15}$ Дж. При средней интенсивности окисления рудной залежи $0,04$ см/год плотность теплового потока составит $42 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с. Подобные термоаномалии, называемые подземными пожарами, неоднократно описаны в литературе [39].

При окислении органического и неорганического вещества, рассеянного в толще осадочных пород, тепловой эффект процесса на несколько порядков ниже и не может оказывать заметного влияния на тепловой режим недр.

В верхних слоях литосферы широко распространены явления растворения (выщелачивания), обусловленные взаимодействием вещества земной коры с подземными водами. Все природные химические соединения в той или иной мере растворимы в воде. Однако с энергетической точки зрения более или менее важное значение имеют процессы выщелачивания только хорошо растворимых пород, таких, как каменная и другие соли, гипса, доломитов и известняков. Растворение кальцита, гипса, ангидрита и доломита происходит с выделением тепла, а галита — с поглощением (табл. 50).

Переходя в раствор, вещество перемещается с подземными водами. Балансовые гидрогеохимические расчеты позволяют выяснить интенсивность рассматриваемых процессов (см. гл. X). В случае растворения интенсивность выражается мощностью выщелачиваемых пород в единицу времени. Зная этот показатель и тепловой эффект реакции, можно оценить геознергетическое значение процесса. Количество выделяющегося (поглощающегося) тепла определяется соотношением

$$Q_T = h \gamma F \Delta H_{298}^0 \text{ (реак.)},$$

где h — интенсивность выщелачивания; γ — объемная масса карстующихся пород; F — площадь их распространения.

Интенсивность выщелачивания нижнеюрских известняков Яйлы в Горном Крыму составляет $0,004$ см/год. Следовательно, на площади их распространения за счет растворения выделяется тепла примерно 33×10^{-9} Дж/см²·с. Аналогичный процесс в меловых известняках Сочи-Мацестинского района Кавказа сопровождается выделением 37×10^{-9} Дж/см²·с. При выщелачивании пермских гипсов Горьковско-Алатырских поднятий с интенсивностью $0,043$ см/год [7] выделяется $25 \cdot 10^{-9}$ Дж/см²·с. На соляных куполах, где интенсивность выщелачивания в зависимости от гидрогеологических условий варьирует (например, в Прикаспии на Баскунчакском массиве она равна $0,32$ см/год, а на Индерском — только $0,037$ см/год), происходит, наоборот, поглощение тепла

Таблица 50

Тепловой эффект реакций окисления, гидратации и растворения

Процесс	Реакция	Общий эффект ΔH^0 , кДж/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект ΔH , Дж/г
Окисление органики	$C + O_2 = CO_2$	-393,71	12	-32801,49
	$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O$	-890,76	16	-55672,54
Окисление сульфидов	$CuFeS_2 + 4O_2 + 2H_2O = CuSO_4 + Fe(OH)_2 + H_2SO_4$	-1433,71	183,5	-7813,17
Гидратация	$CaSO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-16,18	136	-122,23
Растворение	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-1,03	136	-7,53
	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-12,35	100	-123,48
	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	-31,14	184	-169,11
	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	+3,89	58,4	+66,56

Таблица 51

Тепловой эффект характерных реакций выветривания силикатов

Процесс	Реакция	Общий эффект ΔH^0 , кДж/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект ΔH , Дж/г
Гидролитическое разложение	$Di + H^+ + H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_4SiO_4^0$	-150,93	216	-696,93
	$Hy + H^+ + 2H_2O = Mg^{2+} + Fe^{2+} + 2H_4SiO_4^0$	-152,71	232	-653,02
Каолинитизация	$2Ab + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 2Na^+ + 4H_4SiO_4^0$	-13,58	524	-25,78
	$An + 2H^+ + H_2O = Klt + Ca^{2+}$	-132,21	251	-526,26
	$2Phl + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 6Mg^{2+}$	-417,88	834	-262,21
	$Chl + 10H^+ = Klt + 5Mg^{2+} + 5H_2O + H_4SiO_4^0$	-471,32	556	-847,83
	$20Il + 22H^+ + 63H_2O = 23Klt + 12K^+ + 24H_4SiO_4^0$	-307,23	7680	-40,02
Монтмориллонитизация	$70Chl + 10H^+ + H_4SiO_4^0 = 6Mg = mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+}$	-3269,31	38920	-84,01
	$70Il + 55H^+ + 8H_4SiO_4^0 = 69Mg = mnt + 44H_2O + 42H^+ + 6Mg^{2+}$	-730,87	26880	-27,17

Таблица 52

Тепловой эффект реакций катогенеза и метакатагенеза

Процесс	Реакция	Общий эффект ΔH^0 , кДж/моль	Масса исходной породы, г	Удельный эффект ΔH , Дж/г
Дегидратация	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$	+1661,84	172	+96,61
Преобразования глин	$7Klt + Mg^{2+} + 8H_4SiO_4^0 = 6Mg = mnt + 2H^+ + 23H_2O$	+29,78	1806	+16,49
	$69Mg = mnt + 44H_2O + 42K^+ + 6Mg^{2+} = 70Il + 55H^+ + 8H_4SiO_4^0$	+730,87	26116	+29,09
	$6Mg = mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+} = 7Chl + 10H^+ + H_4SiO_4^0$	+3269,31	2184	+1491,91
	$3Il + 0,5K^+ + 6H_2O + H^+ = 23Mu + 0,75Mg^{2+} + 3,6H_4SiO_4^0$	+8,29	1152	+7,19

в количестве от 1,38 до $0,159 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с. Полное выщелачивание 100-метрового блока 1х1 км известняков будет сопровождаться выделением $37 \cdot 10^{15}$ Дж, а каменной соли — поглощением $14 \cdot 10^{15}$ Дж.

Наиболее распространенными гипергенными процессами являются реакции гидrolитического разложения породообразующихся силикатных минералов, приводящие к образованию глин (табл. 51). Энергетический анализ подобных процессов выполнен на примере химического выветривания магматических пород в пределах юго-западной части Кавказа. Здесь изучены описанные в гл. VIII три участка, характеризующиеся распространением основных (авгит-лабрадоровые порфириды долины р. Чаквис-цхали), средних (сиенит-диориты долины р. Бжуджи) и кислых (граниты Дзирульского массива) магматических пород.

Методом стехиометрического баланса масс исходных и конечных продуктов выветривания и дренирующих их природных вод оценена скорость современного химического выветривания (см. табл. 39). Термодинамические расчеты, выполненные для рассмотренных реакций химического выветривания, позволили установить их удельных тепловой эффект. В результате был оценен суммарный энергетический эффект химического выветривания, который для гранитов Дзирульского массива равен $-0,12110^{-6}$ Дж/см²·с, для сиенит-диоритов бассейна р. Бжуджи составил $-0,0092 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с и для авгит-лабрадоровых порфиритов долины р. Чаквис-цхали получено значение $-0,456 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с. Последняя величина весьма значительная, так как составляет 7,3 % от общего теплового потока в этом районе, который равен $6,3 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²·с.

Сравнительный анализ факторов, определяющих энергетический эффект процессов химического выветривания и их интенсивность, показывает, что он зависит как от состава породы, так и от скорости ее преобразования, определяемой в свою очередь массой воды, фильтрующейся через породу, т. е. от величины подземного стока, который контролирует поступление водородных ионов, обуславливающих гидролиз силикатов. Сравнение тепловых эффектов отдельных реакций показывает, что чем глубже преобразование минералов и чем больший обмен веществом между твердой и жидкой фазами, тем большее количество тепла выделяется.

Рассмотрение теплового эффекта реакций, происходящих в зоне гипергенеза, показывает, что подавляющее большинство их носит экзотермический характер, однако количество выделяемого тепла, за исключением процессов окисления, намного ниже величины средних тепловых потоков. Представляется, что он полностью нивелируется колебанием температур в гелиотермозоне.

Существенные изменения минерального состава пород, связанные с миграцией жидкой фазы, происходят на стадии катагенеза. В первую очередь это минеральная переработка и раскристаллизация глинистого вещества, в том числе гидрослюдизация каолинита и монтмориллонита, протекающая с поглощением тепла (табл. 52), которое составляет 8,4—1465 Дж/г.

Характерными процессами преобразования вещества на стадии катагенеза являются реакции гидратации — дегидратации. На ранних стадиях из-

Таблица 53

Энергетический эффект гидрогеохимических процессов

Стадия литогенеза	Процесс	Удельный тепловой эффект ΔH , Дж/г	Количество тепловой энергии, выделяющейся в реальных условиях, Дж/см ² ·с	
			региональных	локальных
Гипергенез	Окисление	- (6250—42000)	$-4л \cdot 10^{-8}$	$-16 \cdot 10^{-5}$
	Гидратация	-85	$-4л \cdot 10^{-9}$	
	Растворение CaCO ₃	- (8,5—125)	$-4л \cdot 10^{-9}$	$-4 \cdot 10^{-8}$
	CaSO ₄	+60	$+4л \cdot 10^{-9}$	$+12 \cdot 10^{-7}$
	NaCl	- (20—800)	$-4л \cdot 10^{-8}$	$-8 \cdot 10^{-7}$
	Гидролиз			
Седиментогенез	Кристаллизация	{ + (8,5—125) -105	$\pm 4л \cdot 10^{-9}$	
Диагенез	Восстановление	-60		
Ката- и метагенез	Дегидратация	+85	$+4л \cdot 10^{-8}$	
	Гидрослюдизация	+ (8,5—40)		
	Хлоритизация	+210		

менения пород в этих реакциях участвуют минеральные соединения, содержащие кристаллизационную воду (типа гипса). Выделение кристаллизационной воды является эндотермическим процессом. Например, в случае дегидратации гипса общий тепловой эффект реакции равен +167 кДж/моль (удельный тепловой эффект +97,1 Дж/г). Полная дегидратация 100-метровой толщи гипсов, занимающей площадь 1 км², сопровождается поглощением тепла в количестве $22,35 \cdot 10^{15}$ Дж.

Резюмируя изложенное выше, можно подчеркнуть, что во-первых, большая часть геохимических процессов, протекающих на стадии катагенеза и связанных с подземными водами, имеет эндотермический характер и, во-вторых, энергетический эффект их небольшой, в связи с чем они не могут оказать заметного влияния на тепловой режим недр.

Осредненные результаты определения теплового эффекта наиболее важных геохимических реакций, связанных с подземным химическим стоком и переходом вещества из твердой в жидкую фазу, и количества тепла, выделяющегося или поглощающегося в реальных условиях, сведены в табл. 53. Таблица показывает, что гидрогеохимические процессы преобразования вещества в верхних частях земной коры протекают как с выделением, так и с поглощением тепла.

Основной причиной экзотермических геохимических реакций является изменение химической энергии систем, связанное с поступлением в них с подземными водами химически активных веществ на стадии гипергенеза. Большая часть геохимических реакций, протекающих с поглощением тепла, идет в соответствии с принципом Ле-Шателье на фоне возрастающих температур, что характерно для зоны катагенеза.

Оценивая удельный тепловой эффект различных геохимических реакций, можно прийти к выводу, что в большинстве случаев, за исключением

Таблица 54

Энергетический эффект процессов формирования подземного химического стока центральной части Русской платформы

Процесс	Интенсивность процесса, в числителе — 10^3 г/с, в знаменателе — г/с·км ²	Энергетический эффект		
		Дж/г	кДж/с	Дж/см ² ·с
Выщелачивание галита	$\frac{15,359}{0,033}$	+64,4	+1022,2	$+0,022 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание сульфатов	$\frac{37,325}{0,08}$	-68,2	-2546,8	$-0,054 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание карбонатов	$\frac{158,400}{0,338}$	-267,9	-42433,5	$-0,904 \cdot 10^{-8}$
Выветривание силикатов	$\frac{50,545}{0,108}$	-234,4	-11846,4	$-0,253 \cdot 10^{-8}$
Всего	—	—	-55804,4	$-1,193 \cdot 10^{-8}$

Таблица 55

Энергетический эффект процессов формирования подземного химического стока юго-западной части Кавказа

Процесс	Интенсивность процесса, в числителе — 10^3 г/с, в знаменателе — г/с·км ²	Энергетический эффект		
		Дж/г	кДж/с	Дж/см ² ·с
Окисление сульфидов	$\frac{3,195}{0,11}$	-12013,8	-38383,9	$-13,19 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание галита	$\frac{2,426}{0,08}$	+66,6	+161,4	$+0,053 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание сульфатов	$\frac{1,653}{0,055}$	-68,2	-112,8	$-0,038 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание карбонатов	$\frac{20,144}{0,704}$	-267,9	-5396,6	$-1,88 \cdot 10^{-8}$
Выветривание плагиоклазов и полевых шпатов	$\frac{82,850}{2,89}$	-234,4	-19421,4	$-6,74 \cdot 10^{-8}$
Выветривание пироксенов и амфиболов	$\frac{7,438}{0,26}$	-736,7	-5479,9	$-1,913 \cdot 10^{-8}$
Всего	—	—	-68633,28	$-23,701 \cdot 10^{-8}$

процессов окисления, они имеют один и тот же порядок и соизмеримы. Геоэнергетический эффект различных природных реакций определяется скоростью их реализации, которая весьма мала, и заметен лишь в масштабе геологического времени.

Используя данные энергетического анализа отдельных химических реакций, можно также регионально оценить энергетический эффект подземного химического стока в изученных регионах (центральная часть Русской

платформы и юго-западная часть Кавказа) и для территории СССР в целом. В ее основу положено количественное изучение процессов формирования подземного химического стока как итога взаимодействия подземных вод с минеральным веществом пород. Результаты изучения энергетического эффекта процессов формирования подземного химического стока центральной части Русской платформы и юго-западной части Кавказа сведены в табл. 54 и 55.

Таким образом, энергетический эффект подземного химического стока для центральной части Русской платформы составляет $1,193 \times 10^{-8}$ Дж/см²·с, а для юго-западной части Кавказа — $23,70 \times 10^{-8}$ Дж/см²·с, т. е. для горноскладчатого региона он на порядок выше, чем на платформе. Суммарный энергетический эффект подземного химического стока для территории СССР в целом составляет $11,59 \cdot 10^{16}$ Дж/год, а его удельное значение равно $1,97 \cdot 10^{-8}$ Дж/см²·с.

Приведенные результаты количественной оценки энергетического эффекта процессов формирования подземного химического стока представляют собой одну из составляющих общего энергетического баланса осадочного процесса, изучение которого является одной из важнейших задач современной литологии [36].

Абсолютные величины энергетического эффекта большей части геохимических процессов, связанных с взаимодействием воды и пород, в том числе подземного химического стока, значительно меньше величины кондуктивного теплового потока. Исключение составляют отдельные локальные процессы, создающие местный напряженный тепловой режим. В целом гидрогеохимические процессы приводят лишь к переходу внутривоздушной энергии из одной формы в другую и перераспределению ее между различными зонами земного шара. Эти процессы фактически не изменяют общепланетарного соотношения между приходом и расходом глубинной энергии.

Количественная оценка и картирование подземного химического стока на территории СССР и в характерных платформенной и горноскладчатой областях показали, что его можно рассматривать как самостоятельный экзогенный геологический процесс, осуществляющий перераспределение и вынос химических элементов верхних частей земной коры.

Изменение количественных показателей подземного химического стока в пространстве, выявленное в результате его картирования, определяется комплексом природных условий: геоструктурным положением, гидрогеологическими особенностями, литологическим составом наиболее распространенных горных пород, климатической и ландшафтной зональностью, распространением многолетнемерзлых пород и т. п. Ведущим фактором среди них является возраст складчатости: наименьшие величины модуля подземного химического стока характерны для докембрийских структур ($0,148 \text{ г/с-км}^2$), наибольшие — для кайнозойских ($1,68 \text{ г/с-км}^2$).

Основная масса растворенных веществ, участвующих в подземном химическом стоке, переходит в подземные воды в результате их взаимодействия с породами в зонах гипергенеза и начального катагенеза. Дифференцированная оценка количеств измененных и выщелоченных пород в этих зонах показала, что интенсивность подземного выщелачивания карбонатов в горноскладчатых областях выше на порядок, а подземного выветривания силикатов — в тридцать раз, чем на платформах.

Подземный химический сток является главным механизмом химической мобилизации вещества на водосборных площадях. В результате его деятельности с территории континентов в океаны с начала фанерозоя вынесено несколько большее количество вещества, чем в настоящее время аккумулированно в осадочной оболочке земной коры в виде карбонатных, сульфатных и галогенных пород.

Подземный химический сток является мощным денудационным фактором, сопоставимым по эффективности с другими экзогенными (механическая эрозия) и эндогенными (суммарные неотектонические деформации) процессами преобразования земной коры.

Подземный химический сток полностью определяет развитие карста. Интенсивность подземного стока в карстовых районах зависит от положения пород относительно базисов дренирования. В районах расположенных выше местных базисов дренирования, подземный химический сток на порядок и больше превышает таковой на площадях, где они залегают ниже базисов дренирования.

Основными задачами дальнейших исследований подземного химического стока являются:

- глобальная количественная оценка подземного химического стока и его роли в общем круговороте вещества земной коры;

- усовершенствование методов количественной оценки подземного химического стока отдельных бассейнов и блоков земной коры;
- детальное изучение особенностей подземного химического стока в различных геоструктурных и ландшафтных условиях;
- изучение роли подземного химического стока в формировании и разрушении месторождений полезных ископаемых;
- разработка методов использования данных о подземном химическом стоке при решении вопросов, связанных с охраной среды и ее изменением в результате деятельности человека.

1. *Алекин О.А., Бразжникова Л.В.* Сток растворенных веществ с территории СССР. — М.: Наука, 1964.
2. *Буачидзе И.М., Зедгендзе С.Н.* Естественные ресурсы подземных вод. — В кн.: Гидрогеология СССР. М., 1970, т. 10, с. 253—258.
3. *Всеволожская М.А.* Условия формирования и региональная оценка подземного химического стока. — М.: Изд-во МГУ, 1976, вып. 4, с. 107—158.
4. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968.
5. *Гаррелс Р.М., Маккензи Ф.Д.* Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974.
6. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. — М.: Изд-во МГУ, 1976.
7. *Зверев В.П.* Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. — М.: Наука, 1967.
8. *Зверев В.П.* К вопросу о химической мобилизации вещества на водосборных площадях. — Литология и полезные ископаемые, 1972, №6, с. 121—128.
9. *Зверев В.П., Зверева В.А.* Физико-химические закономерности развития карста и его интенсивность на территории СССР. — Кора выветривания, 1976, вып. 15, с. 195—200.
10. *Зекцер И.С.* Закономерности формирования подземного стока и научно-методические основы его изучения. — М.: Наука, 1977.
11. *Карлов И.А., Кашик С.А., Пампура В.Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. — М.: Наука, 1968.
12. *Карлов И.А., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. — М.: Недра, 1976.
13. *Карта подземного стока на территории СССР (зона интенсивного водообмена)* / Под ред. Б.И. Куделина. — М.: ГУГК, 1964.
14. *Кашик С.А., Карлов И.К.* Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. — Новосибирск: Наука, 1978.
15. *Коллинз Р.* Течения жидкостей через пористые материалы. — М.: Мир, 1964.
16. *Кононов В.И.* Подземный химический сток на территории Исландии и его геологическое значение. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, №5, с. 940—943.
17. *Коржинский Д.С.* Теория процессов минералообразования. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
18. *Короткевич Г.В.* Соляной карст. — Л.: Недра, 1970.
19. *Лебедева Н.А.* Естественные ресурсы подземных вод Московского артезианского бассейна. — М.: Наука, 1972.
20. *Лялько В.И., Митник М.М.* Исследование процессов переноса тепла и вещества в земной коре. — Киев: Наукова думка, 1978.
21. *Макаренко Ф.А.* Некоторые результаты изучения подземного стока. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, т. 1, с. 51—66.
22. *Макаренко Ф.А.* О гидрогеохимическом районировании грунтовых вод по химическому составу малых рек. — Докл. АН СССР, 1950, т. 74, №3, с. 587—589.
23. *Макаренко Ф.А., Зверев В.П.* О подземной химической денудации на территории СССР. — Докл. АН СССР, 1970, т. 192, №2, с. 424—427.
24. *Макаренко Ф.А., Зверев В.П.* Подземный химический сток на территории СССР. — Литология и полезные ископаемые, 1970, №6, с. 30—37.
25. *Мицюк Б.М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. — Киев.: Наукова думка, 1974.
26. *Миграция химических элементов в подземных водах на территории СССР* / В.П. Зверев, В.И. Кононов, В.А. Ильин и др. — М.: Наука, 1974.
27. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). — М.: Атомиздат, 1971.

28. *Подземный сток на территории СССР*/ Под ред. Б.И. Куделина. — М.: Изд-во МГУ, 1966.
29. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическое строение земной коры. — *Геохимия*, 1967, №11, с. 1285—1309.
30. *Саваренский И.А., Зверева В.А., Скабалан В.Д.* Схема районирования территории СССР по условиям строительства в карстовых районах. — В кн.: Рекомендации по инженерно-геологическим изысканиям в карстовых районах СССР. М., 1967, С. 86—87.
31. *Саваренский Ф.П.* Некоторые данные по химической денудации в верховьях рек Волги, Москвы и Оки. — *Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, 1948, №1, с. 19—24.
32. *Скворцов Г.Г.* О скорости развития карста в гипсах. — В кн.: Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов. М., 1955, с. 173—176.
33. *Смирнов С.И.* Региональная динамика подземных вод седиментационных бассейнов (анализ проблемы методами физико-химической гидродинамики). — М.: Недра, 1979.
34. *Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. — М.: Госгеолтехиздат, 1963.
35. *Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы гидрогеохимии литогенеза. — *Литология и полезные ископаемые*, 1972, №1, с. 32—43.
36. *Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы энергетики осадочного процесса. — *Литология и полезные ископаемые*, 1979, №1, с. 3—22.
37. *Формирование и строение ореолов рассеяния вещества в подземных водах*/ В.А. Грабовников, В.З. Рубейкин, Л.М. Самсонова, Б.Г. Самсонов — М.: Недра, 1977.
38. *Щварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — М.: Недра, 1978.
39. *Щербаков А.В.* Геохимия термальных вод. — М.: Наука, 1968.
40. *Feth J.H., Roberson C.E. and Polzer W.L.* Sources of mineral constituents in water from granitic rocks Sierra Nevada, California and Nevada. — *US Geol. Surv. Water Supply. Par. 1535—3*, 1964.
41. *Frederickson A.F.* Mechanism of weathering. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951, vol. 62, p. 221—232.
42. *Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures[®] and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1969, vol. 267, p. 729—804.
43. *Helgeson H.C.* Kinetics of transfer among silicates and aqueous solutions. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, vol. 35, p. 421—469.
44. *Helgeson H.C., Brown Th.H., Leeper K.H.* Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geological systems involving solid and aqueous phase at 1 atm. and 0° to 300 °C. — San Francisco, Freeman Cooper and Co. 1969.
45. *Lagache M.* Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200 °C, sous diverses pressions de CO₂, et application à la synthèse des minéraux argileux. — *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, 1965, vol. 88, p. 223—253.
46. *Livingstone D.A.* Chemical Composition of Rivers and Lakes — *Data of Geochemistry.*, 6 ed., *Bull. US Geol. Surv. Par. 440—G.*, 1963.
47. *Meybek M.* Total mineral dissolved transport by world major rivers. — *Bull. Sci. Hydrologues*, 1976, vol. XXI, N 2. p. 265—284.
48. *Paces T.* Chemical characteristics and equilibrium in natural water—felsic rock—CO₂ system. — *Geochim. et cosmochim. acta* 1972, vol. 36, p. 217—240.
49. *Paces T.* Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 2641—2663.
50. *Tardu Y.* Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs — *Ghem. Geol.*, 1971, vol. 7, N 2, p. 253—271.

Предисловие	3
Часть I. Теоретические закономерности накопления и миграции химических элементов в подземных водах	
<i>Глава I. Миграция подземных вод в верхних частях земной коры</i>	7
Особенности миграции подземных вод и их круговорот	7
Подземный сток и его общие закономерности	16
<i>Глава II. Взаимодействие подземных вод с горными породами и растворенным веществом</i>	18
Источники растворенного вещества в подземных водах	18
Процессы взаимодействия природных вод с горными породами	21
Термодинамика процессов взаимодействия вода — порода	36
<i>Глава III. Механизм перераспределения растворенных веществ в подземной гидросфере</i>	52
Основные виды массопереноса в подземных водах	52
Общие закономерности массопереноса в подземной гидросфере	56
Часть II. Региональное изучение и количественная оценка подземного химического стока	
<i>Глава IV. Подземный химический сток на территории СССР</i>	63
Метод количественной оценки и картирование	63
Общие закономерности	66
Количественная оценка	72
<i>Глава V. Роль подземного химического стока в общем круговороте растворенных веществ</i>	72
Общее уравнение гидрогеохимического баланса	72
Атмосферная, поверхностная и подземная составляющие гидрогеохимического баланса	73
Особенности гидрогеохимического баланса на территории СССР	77
<i>Глава VI. Особенности подземного химического стока платформенных областей (на примере центральной части Русской платформы)</i>	80
Подземный химический сток	81
Гидрогеохимический баланс	90
<i>Глава VII. Особенности подземного химического стока горноскладчатых областей (на примере юго-западной части Кавказа)</i>	94
Подземный химический сток	96
Гидрогеохимический баланс	100
Часть III. Роль подземного химического стока в развитии геологических процессов	
<i>Глава VIII. Подземный химический сток и процессы седименто-литогенеза</i>	104
Подземное химическое выветривание	104
катагенез	148
Мобилизация вещества	153
<i>Глава IX. Подземный химический сток и денудация земной коры</i>	156
Подземная химическая денудация на территории СССР	156
Соотношение между химической и механической видами денудации	162
Сопоставление подземной химической денудации с неотектоническими деформациями	163
<i>Глава X. Подземный химический сток и процессы карстообразования</i>	164
<i>Глава XI. Энергетический эффект подземного химического стока</i>	171
Заключение	180
Список литературы	182

2 руб.

18853

НЕДРА