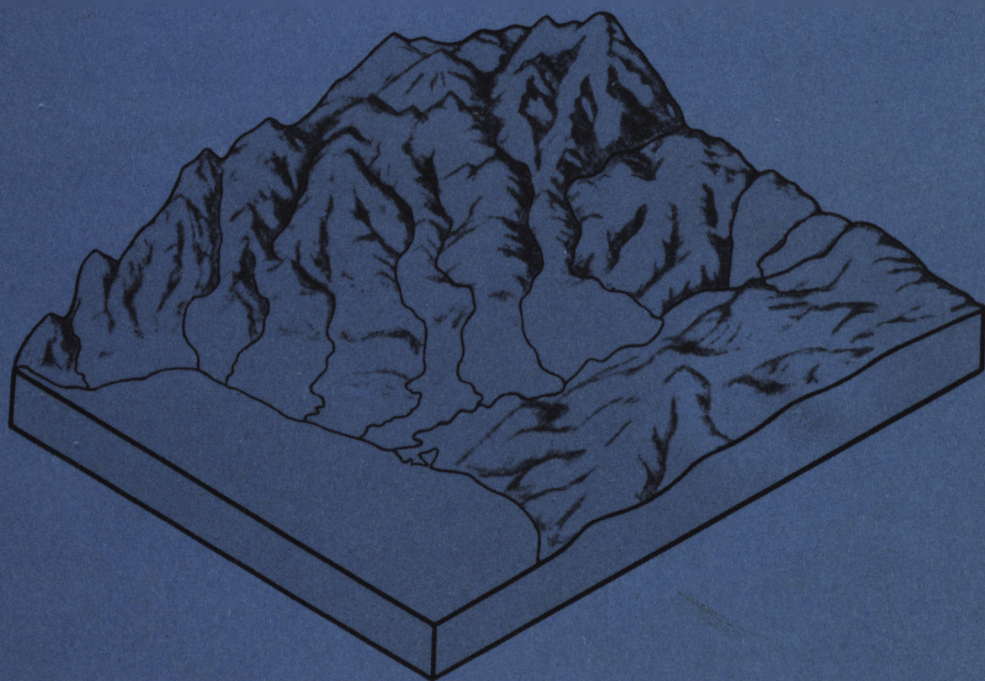


В.П. Зверев

ЭНЕРГЕТИКА
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
СОВРЕМЕННОГО
СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

Издательство · Наука ·



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.П. Зверев

**ЭНЕРГЕТИКА
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ
СОВРЕМЕННОГО
СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА**

(НА ПРИМЕРЕ ЮГО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА)

Труды, вып. 362



**ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
МОСКВА
1983**

Academy of Sciences of the USSR

Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

V.P. Zverev

**ENERGETICS OF HYDROCHEMICAL PROCESSES
OF RECENT SEDIMENTOGENESIS**

(with examples of the South-Eastern Caucasus)

Transactions, vol. 362

Зверев В.П. Энергетика гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза (на примере Юго-Западного Кавказа). М.: Наука, 1983. 136 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 362).

В книге рассмотрены основные источники энергии, контролирующие развитие современного седименто- и литогенеза. Показано, что среди них большое значение имеют химические процессы, обусловленные переносом вещества природными водами. Значительное внимание уделено термодинамике процессов взаимодействия в системе вода — порода. Книга содержит большой фактический материал по геохимии всех типов природных вод Юго-Западного Кавказа. Выделены основные гидрогеохимические среды, в условиях которых реализуются современные процессы мобилизации, переноса, осадконакопления и раннего диагенеза.

Табл. 50, ил. 40, библиогр. 131—134 с. (116 назв.).

Редакционная коллегия:

академик *А.В. Пейве* (главный редактор),
В.Г. Гербова, В.А. Крашенинников, П.П. Тимофеев

Ответственный редактор

А.В. Шербakov

Editorial Board:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-chief),
V. G. Gerbova, V. A. Krashennnikov, P. P. Timofeev

Responsible editor

A. V. Shcherbakov

ВВЕДЕНИЕ

Превращения, претерпеваемые минеральным веществом в ходе осадочного процесса, — результат воздействия различных форм энергии. Поэтому изучение энергетики осадочного процесса — новой актуальной проблемы современной литологии, поставленной П.П. Тимофеевым и А.В. Щербаковым [1978, 1979], — имеет исключительно большое теоретическое и практическое значение. Оно заключается в выявлении и количественной оценке основных видов и источников энергии, определяющих развитие как осадочного процесса в целом, так и отдельных его стадий, а также в исследовании закономерностей, направления и скорости преобразования минерального вещества под их влиянием.

Основными факторами, определяющими развитие осадочного процесса, являются тепло, поступающее от Солнца и генерируемое внутри Земли, механическая работа, совершаемая под действием сил гравитации, а также, что особенно важно в связи с обсуждаемой в настоящей монографии проблемой, химические процессы изменения минерального вещества, возникающие в результате переноса вещества от окружающей среды к системе и от нее или к самой системе.

Осадочный процесс, как и любой физический и химический процесс, в конечном счете заключается в превращении одного вида энергии в другой. Эти, как и все другие, превращения подчинены закону сохранения энергии. Поэтому имеется возможность подойти к количественной оценке и сопоставлению энергетических эффектов отдельных этапов и стадий осадочного процесса, происходившего на поверхности Земли и в верхней толще ее коры при участии природных вод.

Формирование осадочных горных пород рассматривается в работах советских литологов [Пустовалов, 1940, 1956; Рухин, 1961; Страхов, 1963; Логвиненко, 1968; Холодов, 1970; Коссовская, Шутов, 1971; Ронов, 1973; и др.] как сложный естественно-исторический процесс, подразделяющийся на стадии седиментогенеза, диагенеза, катагенеза и метакатагенеза. Седиментогенез, в свою очередь, подразделяется на мобилизацию вещества (выветривание и денудация), перенос и аккумуляцию в конечных водоемах стока. В результате диагенеза происходит превращение осадка в породу. Дальнейшие изменения осадочных пород объединяются понятиями катагенеза и метакатагенеза. В зависимости от направления движения земной коры они могут переходить в метаморфизм или заканчиваться выветриванием. Все названные процессы протекают в условиях постоянного присутствия жидкой фазы — природных вод, которые, взаимодействуя с минеральным веществом, являются основным фактором его изменения и механизмом перераспределения переходящих в жидкую фазу продуктов в толще земной коры [Игнатович, 1950; Валяшко, 1954; Щербаков, 1956; Копелиович, 1965; Тимофеев, Щербаков, 1972; Крайнов, Швеи, 1980; Холодов, 1982].

Природные воды — атмосферные, поверхностные и подземные — находятся в постоянном круговороте, образуя единую гидросферу. Вместе с ними происходит и круговорот химических элементов, которые присутствуют в водных растворах в форме простых ионов, ионных ассоциатов, комплексов и коллоидов.

Исключительно велика роль природных вод в развитии процессов мобилизации вещества — выветривания и денудации, являющихся первым этапом образования оса-

дочных пород. Как показали наши предыдущие исследования, химическая мобилизация вещества в значительной мере осуществляется в результате деятельности подземных вод, с которыми из толщи земной коры на территории СССР выносятся $278,9 \times 10^6$ т/год растворенных веществ. По своим масштабам подземная химическая денудация соизмерима с механической эрозией, превосходя ее в стабильных тектонических структурах. Значительная часть выносимых подземными водами химических элементов поступает в них в результате взаимодействия подземных вод с породами.

В процессе переноса обломочного материала от мест его образования к областям накопления он постоянно взаимодействует с различными типами природных, большей частью поверхностных, вод, характеризующихся определенными гидрогеохимическими обстановками.

В итоге обломочный материал поступает в бассейны аккумуляции, где в условиях различных и своеобразных гидрогеохимических обстановок, обычно резко отличающихся от предыдущих, происходит накопление вещества и образование осадка.

В дальнейшем, по мере захоронения осадочного материала, происходит новая смена состава, типа и особенностей контактирующих с ним природных вод, т.е. в процессе диагенеза вещество попадает в новые гидрогеохимические условия, что и определяет его дальнейшее изменение. Таким образом, за время седиментогенеза и диагенеза минеральное осадочное вещество претерпевает ряд переходов из одной гидрогеохимической обстановки в другую, что обуславливается сменой контактирующих с ними генетических типов природных вод.

Выветривание происходит в результате деятельности атмосферных осадков, почвенных и подземных вод зоны активного водообмена. Перенос минерального вещества осуществляется временными водотоками и речными водами. Накопление его в конечных водоемах протекает при взаимодействии с океаническими, морскими, озерными, болотными, пойменными и другими поверхностными водами. Начальный диагенез характеризуется взаимодействием минерального вещества осадка и иловыми водами, поздний — со связанными, а иногда и свободными подземными водами.

Последующие изменения осадочных горных пород на стадиях катагенеза и метagenеза, сопровождающиеся вторичным минералообразованием, также протекают под влиянием природных водных растворов зоны сравнительно замедленного водообмена и застойного водного режима.

Таким образом, намечается тесная, имеющая глубокий генетический смысл взаимосвязь между характером отдельных стадий литогенеза и типами природных вод, заключающаяся в том, что в течение всего процесса литогенеза от разрушения консолидированных пород до образования новых осадочных образований минеральное вещество постоянно находится в тесном взаимодействии с природными водами, в результате которого происходит изменение как минерального вещества, так и состава природных вод.

Характер взаимодействия пород с природными водами весьма сложен. Он включает физическое взаимодействие воды и породы на границе раздела фаз, сорбцию и десорбцию, гидратацию и дегидратацию; гидролиз силикатов, растворение-кристаллизацию, направление и характер течения которых контролируются термодинамическими равновесиями в системе природная вода — минеральное вещество пород — растворенные газы. Изучение и анализ термодинамических равновесий являются одним из основных путей количественной оценки процессов седиментогенеза и литогенеза.

Поэтому, чтобы глубже понять происходящие с минеральным веществом изменения, необходимо проследить весь историко-геологический комплекс особенностей процесса взаимодействия его с природными водами, состав и свойства которых объединены нами в понятие фациальных гидрогеохимических сред. Каждая фациальная гидрогеохимическая среда характеризуется определенными термодинамическими равновесиями в системе вода — порода, которые контролируют генетически связанные процессы минералообразования и формирования химического состава природных вод.

Изучение этой проблемы целесообразно провести на конкретном материале, харак-

теризующем гидрогеохимические особенности определенного района. Для этого выбран Юго-Западный Кавказ, в пределах которого сосредоточен большой комплекс разнообразных типов природных вод.

При этом мы не ставили перед собой цель изучить весь комплекс гидрогеохимических закономерностей процесса литогенеза, а рассмотрели гидрогеохимические особенности современных процессов седиментогенеза, включающего мобилизацию, перенос и осадконакопление, а также начального диагенеза. В задачу наших исследований входило:

- 1) изучение гидрогеохимических особенностей природных вод (атмосферные, поверхностные, иловые, подземные, морские) Юго-Западного Кавказа;
- 2) рассмотрение основных процессов взаимодействия минерального вещества с природными водами и методов расчета термодинамических равновесий между ними;
- 3) изучение устойчивости и вероятного направления преобразования минерального вещества в современных фациальных гидрогеохимических средах, контролирующих химическое выветривание, перенос, осадконакопление и начальный диагенез;
- 4) энергетический анализ гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза.

Для отбора необходимого фактического материала в пределах Колхиды и ее горно-складчатого обрамления в 1971–1977 гг. были проведены полевые работы, заключавшиеся в гидрогеохимическом обследовании основных типов поверхностных вод, наиболее полно характеризующих современные фациальные среды, а также детальном гидрогеохимическом изучении отдельных участков распространения наиболее типичных литолого-фациальных комплексов, в пределах которых осуществляется мобилизация вещества современного седиментогенеза. Автор в числе участников экспедиции на нис "Академик Сергей Вавилов" проводил исследования в пределах акватории Черного моря, примыкающей к Юго-Западному Кавказу, в районе устьев рек Ингури, Риони и Супсы; были отобраны пробы придонных вод.

Общее научное руководство исследованиями осуществлялось П.П. Тимофеевым и А.В. Щербаковым. Большую помощь в постановке исследований и проведении полевых работ оказала Л.И. Боголюбова, а в организации полевых и экспедиционных работ — Г.И. Буачидзе и К.М. Шимкус. В полевых работах принимали участие Л.А. Рыбакова, В.А. Дольников, М.В. Иванов, В.А. Котов, А.Е. Люстих. Всем названным товарищам автор приносит искреннюю благодарность.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОБЩАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ СЕДИМЕНТО-ЛИТОГЕНЕЗА

Осадочный процесс, включающий последовательно сменяющие друг друга стадии выветривания, переноса, седиментации, диагенеза, эпигенеза, метагенеза, метаморфизма [Пустовалов, 1956; Вассоевич, 1957; Страхов, 1960–1962; Коссовская, Шутов, 1963; Логвиненко, 1968; и др.], можно рассматривать как переход системы, под которой мы понимаем любую массу породы, мысленно выделенную из окружающей среды (например, какая-нибудь осадочная формация и т.п.), из одного состояния в другое. Параметрами системы, определяющими ее состояние (в случае рассматриваемых нами геологических тел это слагающие их минеральные ассоциации), являются температура, давление, внутреннее взаимодействие различных фаз, их концентрация, сила тяжести и т.п.

Переход системы из одного состояния в другое сопровождается изменением ее внутренней полной энергии, которое определяется первым началом термодинамики — законом сохранения энергии и может быть выражено [Эверет, 1963; Керн, Вайсброт, 1966; Жариков, 1976] следующей генеральной зависимостью:

$$dU = dQ - dA + dW,$$

где dU — изменение внутренней энергии системы; dQ — тепло, полученное или отданное системой; dA — энергия работы, совершенной системой или над нею; dW — энергия химических превращений.

Опираясь на этот фундаментальный закон термодинамики, мы рассмотрим основные источники энергии — движущие силы современного осадочного процесса, а также сделаем попытку заложить основу для энергетического анализа отдельных стадий этого процесса.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ РАЗВИТИЕ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Основными источниками энергии, определяющими развитие осадочного процесса, как показано выше, являются тепло, генерируемое внутри Земли, а также поступающее от Солнца, механическая работа, совершаемая под действием сил гравитации, и химические процессы, возникающие в результате переноса вещества от окружающей среды к системе и от нее или в самой системе.

Тепловое поле

Внутриземное тепло. По современным представлениям [Тепловой режим..., 1970] внутриземное тепло формируется в результате взаимодействия нескольких природных факторов, важнейшим среди которых, по мнению большинства исследователей [Вернадский, 1960; Тихонов, 1937; Любимова, 1966; и др.], считается генерация тепла в результате радиоактивного распада ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K . Помимо него, несомненное значение имело тепло, выделенное в процессе гравитационной перестройки первоначально однородного шара в современную слоистую планету с плотным железным ядром,

и тепло, выделяемое в результате изменения энергии вращения земного шара. Представляется, что два последних источника имели большое значение на начальных этапах развития Земли. В настоящее же время глубинный тепловой поток, по-видимому, контролируется в основном радиоактивным распадом в литосфере и мантии.

Проблема происхождения глубинного тепла имеет фундаментальное значение для геологии, так как ее решение — это решение вопроса о движущих силах геологической эволюции. При обсуждении же нашей проблемы вопрос об источниках глубинного тепла не имеет решающего значения. Для нас более важно знать, в каких количествах это тепло влияет на распределение температур в литосфере, как оно трансформируется в результате различных геологических процессов и какие дополнительные источники тепла существуют в верхних частях земной коры.

Среди геологических процессов, превращающих внутриземную энергию из одной формы в другую и перераспределяющих ее между различными зонами земной коры, наибольшее значение имеют тектонические и метаморфические процессы [Поляк и др., 1972].

Эти явления не меняют общепланетарного соотношения между приходом и расходом глубинной энергии, занимая промежуточное положение между ее первичными источниками и способами расхода, но в геотермическом балансе отдельных районов они могут выступать в роли важнейших его составляющих. Работы М.В. Гзовского, П.Н. Кропоткина, Б.Г. Поляка и других исследователей показали, что тепловой эффект этих процессов в значительном большинстве невелик и вряд ли приводит к существенным искажениям глубинного теплового поля. Однако влияние их на распределение температур в толще земной коры может быть весьма существенно.

Исследования многих ученых [Любимова, 1966; Поляк, Смирнов, 1968; Lee, MacDonald, 1963; Lee, Uyeda, 1965; и др.] позволили установить неравномерное распределение величин кондуктивных тепловых потоков по площади и большие различия в температуре глубинных слоев коры и мантии. Фоновый кондуктивный тепловой поток в молодых горно-складчатых сооружениях и вулканических поясах составляет в среднем $1,7\text{--}2,2 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{с}$ — гораздо больше, чем на докембрийских платформах, где он равен 1 на плитах и $0,9 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{с}$ на кристаллических щитах.

Характерная особенность теплового поля Земли — закономерное увеличение температур с глубиной. Наглядным параметром, показывающим увеличение температуры верхних частей земной коры с глубиной, является геотермический градиент. Его значения на территории СССР, по данным Б.Г. Поляка и Я.Б. Смирнова, варьируют от $0,6$ до $6,6^\circ\text{C}/100 \text{ м}$, составляя в среднем $2,65^\circ\text{C}/100 \text{ м}$. Установлена связь между значениями геотермического градиента и соответственно распределением температур в толще земной коры и возрастом складчатости. О вариациях геотермического градиента и распределении температур в верхних частях земной коры на территории СССР достаточно полное представление дают геотермические карты в масштабе $1:5\,000\,000$ и $1:2\,500\,000$, изданные под редакцией Ф.А. Макаренко и Б.Ф. Маврицкого.

Значительное влияние на напряженность теплового поля в ряде районов Земли оказывает магматическая деятельность, которая с энергетической точки зрения представляет собой особую форму передачи глубинного тепла из недр к земной поверхности. Ее реализация приводит к наиболее значительным возмущениям теплового поля в земной коре.

В непосредственной близости от действующих вулканов, а также в районах активной геотермальной деятельности величины геотермических градиентов намного превышают приведенные значения, составляя несколько десятков градусов на 100 м . Температуры вблизи магматических тел в зависимости от расстояния до интрузии могут достигать нескольких сот градусов и даже превышать 1000°C .

Наряду с названными выше эндогенными источниками глубинного тепла в толще земной коры также происходит генерация некоторого количества тепла. Среди процессов, осуществляющих эту генерацию, необходимо отметить уже упоминавшееся радиогенное тепло. Исследования, выполненные А.С. Джамаловой [1967], показали,

что в осадочном чехле радиоактивный распад сопровождается весьма значительным тепловым эффектом. Общее количество тепла, генерируемое этим процессом в верхней 4-километровой толще пород, в среднем достигает 10% от величины потока глубинного тепла, регистрируемого у поверхности Земли.

Ряд экзогенных источников тепла в верхних частях земной коры связан с окислительно-восстановительными превращениями минерального и органического вещества, т.е. они представляют собой энергию, выделяемую в результате химических процессов, обсуждение роли которых будет дано ниже.

Явления окисления охватывают главным образом зону проникновения атмосферного кислорода в земную кору, которая 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. Наибольший энергетический эффект среди них имеют реакции окисления органического вещества, которые происходят с выделением в среднем 94,05 ккал/моль тепла.

В тех случаях, когда это вещество образует в земной коре крупные скопления (запасы угля, битумов), выделение тепла в результате реакций окисления может сильно разогреть вмещающие породы. Широко известна, например, локальная термоаномалия Янган-Тау, где в нижнепермских битуминозных мергелях на глубине около 90 м от дневной поверхности температура достигает 400°С [Пилипенко, 1966]. Весьма распространено и подземное горение углей. В результате этого под воздействием подземных пожаров, например в Кузнецком бассейне, широкое распространение имеют участки обожженных и оплавленных пород. Другим примером может служить Фан-Ягнобское месторождение коксующихся углей в горах Памиро-Алая, где уже несколько сотен лет происходит естественное горение углей.

Аналогичный характер имеют и реакции окисления неорганического вещества. В этом отношении типичны реакции окисления сульфидных руд (пирита, халькопирита, сфалерита и т.п.), особенно интенсивно развивающиеся в местах приповерхностного залегания рудных тел, где они активно омываются богатыми кислородом подземными водами [Лялько и др., 1979].

Другие геохимические процессы обладают значительно меньшим экзотермическим эффектом и не могут существенно влиять на распределение температур в литосфере.

Кроме рассмотренных выше процессов, широкое развитие которых в природе не вызывает сомнений, ряд исследователей обращают внимание на возможность осуществления и некоторых других аналогичных явлений. Так, П.Ф. Швецов [1974] подчеркивает необходимость учета энергетических превращений, сопровождающих литификацию тонкодисперсных осадков. А.И. Хребтов считает, что высокие температуры в недрах нефтегазоносных районов являются следствием роста пластового давления газовых залежей. Однако в настоящее время говорить об их значительном вкладе в формирование теплового поля земной коры вряд ли возможно.

Солнечная радиация. Через атмосферу на поверхность Земли поступает огромное количество энергии от Солнца. Основную ее часть составляет тепло, которое поступает на границу верхней атмосферы в количестве $0,032 \text{ ккал/см}^2 \cdot \text{с}$. Из него лишь 43% достигает земной поверхности и поглощается ею, 42% возвращается в мировое пространство в виде отраженной радиации и 15% поглощается атмосферой, обуславливая ее горизонтальную и вертикальную циркуляцию.

Общее количество энергии, получаемое земной поверхностью, по данным М.И. Бudyко [1956], равно $1,66 \cdot 10^{21} \text{ ккал/год}$.

Количество тепла, получаемого от Солнца каждой точкой земной поверхности, далеко не одинаково и определяется временем года, географическим положением, абсолютной и относительной высотой местности, ориентировкой склонов по отношению к странам света, углом наклона местности, распределением суши и водных пространств, растительности и снежного покрова. Радиация, получаемая единицей земной поверхности, пропорциональна косинусу угла, образуемого перпендикуляром к поверх-

ности и направлением потока лучистой энергии. Максимальное количество тепла земная поверхность получает в пределах тропиков.

Основные статьи расхода тепла, поступающего от Солнца на земную поверхность, следующие: непосредственное нагревание горных пород (мощность зоны влияния солнечного тепла — гелиотермозона — в разных районах неодинакова, она изменяется от нескольких метров до 100 м, составляя в среднем 20–30 м), нагревание и испарение природных вод.

Механическая энергия

Важнейшим энергетическим фактором, обуславливающим развитие осадочного процесса, является гравитационное поле Земли, воспринимаемое на ее поверхности как сила тяжести. Значение этого фактора проявилось уже в первоначальном распределении вещества по зонам Земли.

Гравитационная энергия, по существу, представляет собой потенциальную механическую энергию системы, которая изменяется работой, совершаемой средой, когда ее масса обратимо поднимается от уровня сравнения h^0 до h , т.е.

$$dU_g = (gh - gh^0) \cdot m,$$

где h — абсолютная высота положения системы; h^0 — абсолютная отметка уровня сравнения; g — ускорение силы тяжести; m — масса системы.

В ходе осадочного процесса потенциальная механическая энергия системы реализуется при переносе продуктов механического выветривания от мест их образования к участкам накопления.

С гравитационным полем Земли и преобразованием его в механическую энергию связан нисходящий цикл круговорота природных вод, обусловленный разностью механических потенциалов. Атмосферные осадки, выпадающие на поверхность Земли из облачных масс, а также воды, участвующие в поверхностном и подземном стоках, обладают огромными запасами кинетической энергии, которая расходуется на перенос взвешенных, влекомых и растворенных веществ.

Другой вид механической энергии, реализуемой в ходе осадочного процесса, обуславливается давлением, возникающим от веса вышележащих пород. В барах (1 бар = 0,987 атм = 1,02 кг/м²) оно грубо равняется $P = 10^0 \rho h$, где h — глубина (в км) и ρ — плотность осадочной оболочки, которая изменяется в пределах 2,5–3 г/см³. Таким образом, давление возрастает в зависимости от удельного веса пород на 250–300 бар на каждый километр нагрузки. Давление вышележащих пород, начиная с глубины нескольких километров, распространяется всесторонне, т.е. гидростатически.

Энергия сжатия горных пород (dU_p) под влиянием давления выражается зависимостью

$$dU_p = -(P - P_0) dv,$$

где dv — объем системы; P и P_0 — давления, испытываемые системой соответственно в начальном и конечном состоянии.

Кроме всестороннего давления, выделяют также направленное давление (стресс), которое [Винклер, 1969] оказывает на минеральные реакции такое же влияние, как и гидростатическое, приводя к увеличению их скорости. На основании изучения прочности пород при раздавливании доказано, что давление вышележащих пород может быть усилено направленным давлением не более чем на 2000–3000 бар.

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

Химическая энергия представляет собой изменение полной внутренней энергии системы, которая может обмениваться веществом с окружающей средой. Она определяется числом молей различных компонентов, вводимых в систему или удаляемых из нее, и описывается уравнением

$$dU_{ch} = (\mu_i - \mu_i^0) dn_i,$$

где dU_{ch} — изменение химической энергии, вызванное переносом dn_i молей вещества i из части системы, где химический потенциал равен μ_i^0 , в другую часть системы с химическим потенциалом μ_i .

Химическая энергия наиболее распространенных в природных условиях изотермо-изобарических систем характеризуется так называемой свободной энергией Гиббса, изменение которой отражает тепловой и объемный эффекты химических процессов в системе [Жариков, 1976].

Термодинамический потенциал Гиббса характеризуется уравнением

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{\text{прод. реакц}}}{a_{\text{исходн. вещ}}} - RT \ln K^0 = G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{прод. реакц}}}{a_{\text{исходн. вещ}}},$$

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

Тепловой эффект любой реакции $\sum_j n_j M_j \rightarrow \sum_i n_i M_i$ описывается уравнением изменения энтальпии

$$\Delta H^0 = \sum_j n_j (H^0) - \sum_i n_i (H^0),$$

где H^0 — энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе [Зверев, 1972б].

Свободная энергия образования Гиббса связана с энтальпией уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

где ΔS — энтропия.

В большинстве случаев, как сказано выше, изменение химической энергии природных минеральных систем происходит в результате переноса "вполне подвижных компонентов" [Коржинский, 1957, 1962, 1969] от среды к системе или наоборот. В связи с этим большое значение имеет механизм перемещения химических компонентов в жидкой фазе, и прежде всего в подземной гидросфере, который определяется двумя основными процессами: гравитационным передвижением подземных вод в ходе их геологического круговорота (вместе с ними происходит конвективный перенос находящихся в растворе химических компонентов) и диффузионным массопереносом под влиянием градиента концентрации.

Преобладание того или иного режима массопереноса находящихся в жидкой фазе компонентов, обуславливающих преобразование минерального вещества в ходе осадочного процесса и изменение химической энергии системы, в значительной степени определяется скоростью движения подземных вод.

Подземные воды, имеющие скорость движения больше $10^5 - 10^6$ см/с, что свойственно зонам выветривания, диагенеза, катагенеза, регрессивного эпигенеза и гипергенеза, характеризуются конвективным или инфильтрационным режимом массопереноса, т.е. перемещение содержащихся в природном растворе компонентов происходит одновременно с движущимися водами. Энергетический эффект этой совместной миграции очень велик, так как позволяет в течение длительного времени поддерживать высокий химический потенциал, обуславливающий изменение минерального вещества горных пород в ходе названных выше стадий осадочного процесса.

Это связано как с активным привнесом веществ, являющихся наряду с растворяющей способностью воды движущей силой гипергенных и эпигенетических процессов (ионов водорода, растворенных газов, в том числе и кислорода, соединений донаторов электронов), так и выносом продуктов реакции, находящихся в природных водах в форме ионов, ионных ассоциаций, комплексов и т.п.

Массоперенос в пределах порового пространства в зонах катагенеза, метagenеза и метаморфизма полностью контролируется диффузией. Следует отметить, что время существования градиента диффузии какого-либо элемента, вызывающего его, в природных условиях ограничено. Оно, по-видимому, определяется временем выравнивания концентраций какого-либо реакционноспособного соединения или элемента в смежных зернах пород, разделенных заполненным водой поровым пространством, или растворением одного из зерен.

Суммарное изменение химической энергии системы можно представить как сумму произведений удельных изменений свободной энергии реакций, происходящих в системе, на массу соответственно измененных или выщелоченных минеральных веществ. Однако поскольку большинство реакций связано с поступлением и отводом вполне подвижных компонентов в систему или от нее, суммарное изменение химической энергии системы с весьма подвижными компонентами можно определить по уравнению

$$dU_{ch} = \Sigma \Delta G (n_j - n_i),$$

где ΔG — удельная свободная энергия реакции; n_j и n_i — количество участвующих в реакциях преобразования весьма подвижных компонентов, соответственно привнесенных в систему и вынесенных из нее.

Количественную оценку последних показателей, характеризующих минеральные преобразования с весьма подвижными компонентами, дают результаты изучения подземного химического стока и гидрогеохимического стехиометрического баланса, примеры которого даны ниже.

Изменение химической энергии в системах, расположенных в более глубоких частях земной коры — в зонах метagenеза и метаморфизма, в значительной мере связано с диффузионным перераспределением вещества. Приближенные оценки изменения химической энергии в процессе регионального метаморфизма дают величины $10^{11} - 10^{12}$ кал/см² · с [Зверев, Поляк, 1970].

Особой формой проявления химической энергии является органическая деятельность, развитие которой связано с постоянным поступлением энергии от Солнца. Ультрафиолетовое излучение обуславливает развитие фотосинтеза, который преобразует солнечную энергию в химическую. Под действием квантов солнечного света осуществляется синтез CO_2 и H_2O в органические соединения, в которых углерод и водород частично освобождены от связей с кислородом, накапливая потенциальную химическую энергию. В результате фотосинтеза происходит образование свободного кислорода, энергетическая роль которого как наиболее мощного окислителя исключительно велика.

Органические соединения в большинстве случаев устойчивы только в живом веществе и после гибели организмов окисляются, образуя углекислоту и воду и выделяя аккумулированную при фотосинтезе энергию. В процессе жизнедеятельности организмы выделяют также ряд минеральных соединений, которые переходят в природные воды и являются весьма активными компонентами, участвующими в преобразовании минерального вещества.

Таким образом, на поверхности Земли, в ее водной оболочке и самых верхних частях земной коры, совершается мощный круговорот вещества, начальным звеном которого является фотосинтез, создающий соединения, богатые потенциальной химической энергией, а конечным — окисление и минерализация органических соединений с образованием относительно инертных веществ.

Определенными запасами потенциальной химической энергии обладают захороненные в виде угля, нефти, горючих сланцев и газов продукты органической деятельности.

Ее реализация осуществляется в результате окисления в процессе регрессивного эпигенеза и гипергенеза.

Общая масса живого вещества, ежегодно образующегося на Земле, по А.П. Виноградову, оценивается в $1 \cdot 10^{11}$ г, а вся масса живого вещества, генерированного за время существования жизни на Земле, — в $4 \cdot 10^{25}$ г.

Интенсивность биологического круговорота изменяется по климатическим поясам. Чем теплее и влажнее климат, тем больше продуцируется биомасса, т.е. больше аккумулируется солнечной энергии в виде химической, тем интенсивнее ее воздействие на минеральное вещество горных пород, тем интенсивнее вовлекаются в миграцию находящиеся в них химические элементы.

РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Развитие осадочного процесса осуществляется в результате длинного ряда превращений одних видов энергии в другие. Чтобы в дальнейшем оценить роль и значение выделенных выше видов энергии, необходимо прежде всего установить, какие особенности преобразования минерального вещества определяются тем или иным видом энергии.

Тепловая энергия

Основным проявлением реализации тепловой энергии является изменение температуры пород. Ее роль в преобразовании минерального вещества пород следует рассматривать, с одной стороны, как параметр, контролирующий конечные продукты преобразования, в направлении образования которых протекает изменение системы, а с другой — как параметр, определяющий кинетику и скорость преобразования.

Минеральные парагенезисы, устойчивые при низких температурах в условиях диagenеза, подвергаясь действию более высоких температур при погружении, становятся неустойчивыми и, вступая в реакции между собой, дают начало другим парагенезисам, стабильным в новых условиях. Термодинамически это объясняется тем, что изменение температуры влечет за собой изменение характера конечных продуктов реакции в результате смещения полей устойчивости возможных продуктов. Имеется тесная связь важнейших термодинамических параметров, контролирующих существование отдельных минералов и ход реакций между ними, с температурой. Свободная энергия образования кристаллических минеральных веществ выражается уравнением:

$$\Delta G_{\text{тв.в}} = \Delta H_{\text{тв.в}} - T \Delta S,$$

где H — энтальпия и S — энтропия этого вещества.

Свободная энергия реакций $\Delta G_{\text{реакц}} = -RT \ln K$, где K — константа реакции.

Если свободная энергия возможного продукта реакции N (ΔG_N) падает с увеличением температуры быстрее, чем свободная энергия возможного продукта P (ΔG_P), то N будет более устойчивым веществом при некоторой достаточно высокой температуре.

В значительной мере изменения устойчивости ряда минералов с возрастанием температуры связано с тем, что многие из них при этом разлагаются с выделением CO_2 и H_2O . В первую очередь это касается карбонатов и H_2O - и (OH) -содержащих силикатов. В большинстве своем процессы преобразования минерального вещества под влиянием температуры — это процессы дегидратации минералов.

Наиболее известным примером подобного изменения является дегидратация гипса, который существует только при температурах ниже 40°C . Выше этой температуры стабильным минералом в системе $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ будет ангидрит. Эта зависимость очень четко подтверждается термодинамическими расчетами.

Изменение температуры является также важнейшим фактором, определяющим скорость преобразования минерального вещества на всех стадиях литогенеза. Оно может оказывать как непосредственное, так и косвенное влияние на реакции преобразования.

Общее соотношение изменения удельных скоростей реакций с температурой имеет вид

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

где A — "фактор частоты" независимый от температуры, и E — "экспериментальная энергия активации" [Файф и др., 1962]. A выражает число молекул, вступающих в реакцию в 1 с, $e^{-\frac{E}{RT}}$ — долю всех присутствующих молекул, которые обладают энергией E . Энергия E — "энергетический барьер", отделяющий начальное состояние от конечного. В случае полиморфного, например, превращения E представляет энергию, необходимую для разрушения первичной решетки перед построением новой.

Обычно, в соответствии с правилом Оствальда, принято считать, что скорость реакции удваивается при возрастании температуры на 10°C . В действительности эта зависимость более сложная и определяется природой реакции, которая контролируется величиной энергии активации K . Последняя изменяется от 9 до 2000 ккал/моль. Более низкие величины E ведут к значительно более высоким скоростям реакций, возрастание температуры не дает такого большого увеличения скорости. Э.Д. Лейси [1967] рассмотрел взаимодействие температуры и энергии активации на изменение скоростей реакций. Он показал большую чувствительность скоростей реакций к изменению температуры при более низких температурах и высоких значениях энергии активации. Так, при $E = 200$ ккал/моль для завершения реакции, протекающей при 300°C за 1 с, при 200°C потребуется 500 млн. лет.

Эта теоретическая зависимость хорошо подтверждается, например, скоростями каолинизации плагиоклазов в процессе выветривания и гидротермального изменения пород. В первом случае для реализации процесса необходимы тысячи и десятки тысяч лет, а во втором — он осуществляется за считанные дни.

Изменение температуры оказывает также косвенное влияние на скорость преобразования минерального вещества. Это связано с рядом факторов, среди которых необходимо выделить следующие: изменение скорости диффузии, проницаемости горных пород, растворимости газов и солей, участвующих в реакции, степень диссоциации воды и др.

Большинство этих факторов при изменении температуры может оказать существенное влияние на процессы литогенеза и метаморфизма. Например, скорость преобразования минерального вещества во многом контролируется скоростью диффузии как в водной среде, так и особенно в твердом кристаллическом веществе. В соответствии с уравнением Эйнштейна средняя скорость смещения частиц находится в прямой зависимости от величины температуры $\Delta^{-2} = 2DT$.

Следует отметить, что высокая скорость реакции еще не гарантирует высокой скорости преобразования, которая в большинстве случаев, как и все гетерогенные реакции, контролируется скоростью наиболее медленно идущего процесса — поступлением и отводом исходных веществ и продуктов реакций. В связи с этим наряду с диффузией большое значение имеют изменение проницаемости горных пород и подвижность подземных вод [Щербаков, 1968]. В результате увеличения температуры происходит освобождение физически связанной воды, что способствует увеличению пористости и проницаемости. С повышением температуры связано также уменьшение плотности и вязкости воды, что приводит к более интенсивной миграции в глубоких горизонтах и вблизи различных очагов тепла.

Механическая энергия

Основным результатом реализации потенциальной механической энергии, заключенной в породах, находящихся выше базисов эрозии, а также в атмосферных осадках, выпадающих на поверхность континентов, являются перераспределение выветрелого материала по поверхности Земли и аккумуляция его в областях осадконакопления.

Эта форма проявления механической энергии в какой-то степени освещена в предыдущем разделе, и поэтому здесь мы сконцентрируем внимание на том, какое влияние механическая энергия может оказать на преобразование минерального вещества.

Большинство реакций преобразования минерального вещества, как сказано в предыдущем разделе, протекает в системе с весьма подвижными компонентами и тесным образом связано с миграцией жидкой фазы и природных вод. Подобные гетерогенные реакции состоят из трех ступеней: поступление растворенных исходных продуктов к месту реакции, саму реакцию взаимодействия (ее скорость, как уже сказано, определяется температурой системы) и отвод продуктов реакции. Скорость процесса складывается из суммы всех трех ступеней, две из которых, таким образом, непосредственно зависят от скорости и направления движения природных вод, т.е. от изменения механической энергии системы.

Например, зависимость скорости растворения от скорости движения растворителя выражается следующим эмпирическим уравнением:

$$K_V = \text{const} \cdot v^m,$$

где K_V — константа скорости растворения; v — скорость движения жидкой фазы.

Привнос и вынос компонентов, контролирующих преобразование минерального вещества, полностью связаны с миграцией природных вод, движение и скорость которой определяются потенциальной механической энергией и ее потерями при фильтрации в толще пород. Таким образом, механическая энергия в значительной мере контролирует скорость процессов преобразования вещества на стадиях выветривания, седиментогенеза (в результате конвективного перемешивания воды в ходе переноса и осадконакопления), эпигенеза и гипергенеза.

Другим проявлением механической энергии является давление, которое в какой-то степени, как и температура, через величину изменения свободной энергии образования может влиять на направление преобразования минерального вещества.

Зависимость свободной энергии образования от давления имеет следующий вид:

$$\Delta G_{T_0}^P = \Delta G_{T_0}^0 + P \Delta V_{T_0},$$

из которого следует, что если изменение объема во время реакции равно нулю ($\Delta V = 0$), то давление не оказывает никакого влияния на равновесие. Если $\Delta V < 0$ (объем продуктов реакции меньше объема исходных веществ), то давление благоприятствует реакции, поскольку происходит уменьшение изменения свободной энергии. И если $\Delta V > 0$, то давление противодействует реакции преобразования минерального вещества.

Как правило, если развитие осадочного процесса на стадиях диагенеза, эпигенеза, метagenеза и метаморфизма связано с уплотнением вещества, то увеличение давления должно способствовать более энергичному преобразованию минерального вещества. По-видимому, наиболее значительно его влияние проявляется при направленном, стрессовом возрастании.

Химическая энергия

Изменение химической энергии системы, как было сказано выше, определяется количеством молей компонентов, вводимых в систему или удаляемых из нее. Таким образом, энергетическим фактором, обуславливающим преобразование минерального вещества горных пород в ходе осадочного процесса, являются различные компоненты, находящиеся в растворенном состоянии в природных водных растворах, т.е., иными словами, состав и геохимические параметры подземных вод, поступающих в систему. Поэтому основное значение изменения химической энергии системы заключается в контроле направления преобразования минерального вещества и его скорости.

Как известно, свободная энергия любой реакции

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

Если $\Delta G < 0$, то реакция идет направо, при $\Delta G > 0$ — налево, и при $\Delta G = 0$ между исходными и конечными продуктами устанавливается равновесие.

В это уравнение входят активности продуктов реакции и исходных веществ, находящихся в прямой зависимости от концентрации соответствующих компонентов в природных водах. Их влияние на особенности преобразования минерального вещества следующие.

Наибольшее значение в преобразовании минералов, содержащих элементы с переменной валентностью, имеет кислород. Его присутствие в природных водах, отмечаемое до глубин 1–1,5 км, обуславливает развитие процессов гипергенеза, заключающихся в основном в окислении железо- и серосодержащих минералов [Щербаков, 1968].

Наибольшее влияние на устойчивость силикатных минералов и характер их изменения оказывают водородные ионы, способные замещать ионы металлов в кристаллической решетке алюмосиликатов. Высокие концентрации иона H^+ в природных водах обуславливают интенсивное развитие процессов гидролитической диссоциации силикатов, которые интенсивно протекают на стадиях выветривания и переноса.

Существенную роль в преобразовании минерального вещества имеют также концентрации в жидкой фазе химических элементов, входящих в кристаллическую решетку силикатов. Это прежде всего катионы K, Na, Mg, Ca, а также Al, Si и Fe. В зависимости от их концентрации в природных водах преобразование минерального вещества может идти по различным схемам. Высокие концентрации катионов, а также Al и Si, например, препятствуют диссоциации силикатов, преобразования которых в подобных условиях ограничиваются промежуточными стадиями. Наибольшей устойчивостью в этом случае обладает минерал, в кристаллическую решетку которого входит катион, имеющий наибольшую активность в рассматриваемой гидрогеохимической среде.

Масштабы и скорость преобразования минеральных веществ на различных стадиях в значительной степени обусловлены интенсивностью поступления "весьма подвижных компонентов" в систему, которая теснейшим образом связана с величиной подземного стока и определяется количеством компонентов, приносимых и выносимых подземными водами. Поэтому показатели подземного химического стока являются важнейшим энергетическим фактором, контролирующим темпы преобразования минерального вещества на стадиях выветривания, катагенеза, метagenеза и гипергенеза, так как чем больше активных компонентов будет принесено в систему и чем больше компонентов будет вынесено из нее, тем интенсивнее протекает преобразование минерального вещества, обуславливающее развитие осадочного процесса.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса включает рассмотрение движущих сил, контролирующих развитие каждой из выделенных стадий, и энергетических факторов, определяющих внутреннюю энергию системы, находящейся в условиях той или иной стадии.

Выветривание. Внутренняя энергия системы, находящейся в зоне выветривания, определяется следующим образом. Основным источником тепла горных пород зоны выветривания является солнечная радиация. Под воздействием колебания температуры и связанных с нею фазовых переходов воды осуществляется механическая денудация кристаллических пород, которая повышает геологическую активность вещества, делает его более способным вступать в различные физико-химические взаимодействия с окружающей средой и перемещаться по поверхности. По самым приближенным подсчетам на процессы выветривания расходуется 0,001 часть солнечной энергии, получаемой поверхностью Земли, что составляет $n \cdot 10^{21}$ кал/год.

Механическая энергия, реализуемая в ходе выветривания, связана в основном с гравитационным перемещением природных вод под действием механического потен-

циала в виде атмосферных осадков, поверхностных временных водотоков, почвенных и грунтовых вод.

Химическая энергия, обуславливающая процессы выветривания, имеет как неорганическое, так и органическое происхождение. Изменение химической энергии систем в зоне выветривания в значительном большинстве связано с привнесом в жидкой фазе активных компонентов, определяющих разложение минерального вещества. Из неорганических соединений это CO_2 и водородный ион. В результате органической деятельности образуются химически активные вещества, в первую очередь O_2 , CO_2 и органические кислоты, которые поступают в природные воды и усиливают их способность разрушать горные породы. Следует отметить, что влияние энергии биологического круговорота по мере распространения жизни на Земле все больше воздействовало на процессы выветривания, увеличивая их эффективность. Начиная с позднего палеозоя формируется почвенный слой, в котором благодаря развитию органической деятельности и участию продуктов его распада процессы химического выветривания достигают наивысшей активности.

В общем виде уравнение баланса внутренней энергии систем в зоне выветривания может быть представлено следующим образом:

$$dU_{\text{выветр}} = dQ_{\text{солн}} - dA_{\text{природ.вод}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг.}}$$

Мобилизация, перенос и седиментация. Основным источником тепла веществ, участвующих в этих процессах, является солнечная энергия. Большая часть ее расходуется на нагревание пород и поверхностных вод.

Описываемые процессы в значительной мере связаны с действием сил гравитации, которые проявляются через рельеф планеты. Потенциальная гравитационная энергия возвышенного рельефа, связанного с тектоническим развитием земной коры, передается выпадающим на ее поверхность массам атмосферных осадков и трансформируется в механическую работу природных вод по мобилизации, переносу и седиментации выветрелого материала. В результате этого продукты выветривания, образующиеся на континентах, периодически подвергаются размыву и перемещению сначала к внутриматериковым понижениям, а затем к глубоким, длительно существующим прогибам — впадинам окраинных и средиземных морей, где они и дают начало осадочным образованиям.

Максимальных значений механическая работа по мобилизации и перемещению продуктов выветривания на поверхности Земли достигает в областях динамичного рельефа и жаркого гумидного климата.

Определенная роль в развитии процессов мобилизации, переноса и седиментации принадлежит химической энергии. В результате постоянного контакта с природными водами и частой смены гидрогеохимических сред продолжают процессы преобразования минерального вещества. Значительное место в нем принадлежит органическому веществу. С деятельностью организмов связано образование органогенных пород: известняков, углей, нефти и т.п.

В общем виде уравнение баланса внутренней энергии систем в процессе мобилизации, переноса и седиментации следующее:

$$dU_{\text{моб}} = dQ_{\text{солн}} - dA_{\text{тв}} - dA_{\text{природ.вод}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг.}}$$

Диагенез. В процессе диагенеза участвующее в нем вещество получает тепло из двух источников: от солнечной энергии и теплового потока, идущего из недр Земли. Однако количество того и другого сравнительно невелико и постоянно; поэтому тепловой режим зоны диагенеза выдержан во времени и в пространстве.

Значительное влияние на процессы диагенеза оказывает механическая энергия давления вышележащих пород и вод, хотя абсолютная величина его также невелика. Под влиянием гравитации происходят дегидратация осадка, отжим иловых вод, уплотнение, агрегация и слипание частиц осадка, что приводит к образованию плотной породы.

Основным энергетическим фактором диагенеза является изменение химической энергии, которая в своей значительной части определяется распадом органического вещества, захороняющегося одновременно с минеральным. Привнос различных компонентов из окружающих сред играет меньшую роль.

Уравнение баланса внутренней энергии систем в зоне диагенеза может быть представлено в виде

$$dU_{\text{диаг}} = dQ_{\text{солн}} + dQ_{\text{вн}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.орг}} + dW_{\text{хим.неорг}}.$$

Катагенез. Горные породы зоны катагенеза основную часть тепловой энергии получают в виде теплового потока из недр Земли. Сравнительно незначительную роль играют также имеющие локальное распространение экзогенные источники тепла. Однако влияние тепловой энергии на этой стадии еще сравнительно невелико.

Механическая энергия, реализуемая в ходе катагенеза, имеет двоякое происхождение. Основное влияние оказывает гравитационное перемещение подземных вод под действием механического потенциала, которое в этой зоне осуществляется сравнительно активно. Меньшее значение имеет давление вышележащих пород.

По нашему мнению, наибольший энергетический эффект в преобразование минерального вещества на этой стадии вносит химическая энергия, которая реализуется в результате привноса "весьма подвижных компонентов" с отжимаемыми из глин подземными водами. На этом этапе роль компонентов органического происхождения начинает уменьшаться и на первый план выходят неорганические соединения.

В общем виде уравнение баланса внутренней энергии систем зоны эпигенеза можно представить как

$$dU_{\text{кат}} = dQ_{\text{внутр}} + dQ_{\text{экз}} - dA_{\text{воды}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг}}.$$

Метагенез и метаморфизм. В энергетическом отношении эти стадии осадочного процесса сравнительно близки и их целесообразно рассмотреть вместе. Они реализуются в условиях постоянно увеличивающихся по мере погружения породы температур и давлений.

Основным источником энергии преобразования вещества на этих стадиях является региональное тепловое поле Земли. Энергия давления вышележащих пород также начинает играть большое значение. Проявление химической энергии на стадиях метagenеза и метаморфизма связано с преобразованиями, происходящими внутри системы.

Определенные искажения в "нормальные" стадийные изменения осадочных пород возникают под влиянием возмущений теплового поля в местах поступления дополнительных потоков энергии от внедрившихся магматических тел, высокотемпературных флюидов, содержащих большое количество активных, весьма подвижных компонентов, а также энергии односторонне направленного давления — "стресса" в районах разрядки напряжений земной коры.

В общем виде уравнение внутренней энергии системы на стадиях метagenеза и метаморфизма следующее:

$$dU_{\text{мет}} = dQ_{\text{внутр}} + dQ_{\text{магм}} - dA_{\text{воды}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.неорг}}.$$

Регрессивный эпигенез, гипергенез. Источники энергии, определяющие преобразование минерального вещества на стадиях регрессивного эпигенеза и гипергенеза, практически те же, что и на стадии прогрессивного эпигенеза. Основное различие заключается в том, что рассматриваемые этапы происходят в условиях постоянно снижающихся давлений и уменьшающихся потоков внутри земного тепла. Наряду с последним в отдельных районах существенное значение играет тепло, возникающее в результате процессов окисления минеральных и органических веществ. В самых верхних частях разреза начинает оказывать влияние и солнечная энергия.

Развитие процессов регрессивного эпигенеза и гипергенеза в значительной степени связано с механической энергией миграции подземных вод, роль которой постоянно возрастает по мере подъема к поверхности. Большое значение имеет также химическая

Таблица 1

Сравнительная оценка роли отдельных источников энергии на развитие осадочного процесса

Стадия осадочного процесса	Тепловая энергия			Механическая энергия			Химическая энергия	
	солнца	внутриземная	экзогенная	горных пород	природных вод	давления	неорганических компонентов	органических компонентов
Выветривание	+++	+	+	+	+++	—	+	++
Мобилизация, перенос, седиментация	++	—	—	+++	+++	—	++	++
Диагенез	+	+	+	—	+	+	+	+++
Катагенез	—	++	+	—	++	++	++	+
Метагенез	—	+++	—	—	+	++	++	—
Метаморфизм	—	+++	—	—	+	+++	+	—
Регрессивный эпигенез, гипергенез	+	+	+	—	++	+	++	+

Примечание. (+++) — определяет развитие процесса; (++) — значительна, но соизмерима с другими источниками энергии; (+) — невелика, но сравнима с другими источниками энергии; (—) — не влияет на развитие процесса.

энергия, с изменением которой связаны широко распространенные в этой зоне процессы окисления.

Общий вид уравнения баланса внутренней энергии систем в зонах регрессивного эпигенеза и гипергенеза следующий:

$$dU_{\text{гип}} = dQ_{\text{внутр}} + dQ_{\text{экз}} + dQ_{\text{солн}} - dA_{\text{воды}} - dA_{\text{давл}} + dW_{\text{хим.неорг}} + dW_{\text{хим.орг.}}$$

В табл. 1 дана сравнительная оценка роли отдельных источников энергии на разных стадиях осадочного процесса. Из данных таблицы видно, что развитие отдельных стадий осадочного процесса определяется каким-либо одним или не более чем двумя источниками энергии. Остальные или совсем не влияют, или имеют второстепенное значение. Интересно также, что все источники энергии оказываются определяющими на какой-либо стадии осадочного процесса.

Необходимо отметить, что приведенная сравнительная оценка является сугубо приближенной и носит качественный характер, так как на данном этапе мы пока сознательно не использовали в них имеющиеся в нашем распоряжении количественные данные об энергетике отдельных процессов. Составление энергетического баланса осадочного процесса в целом и отдельных его стадий, как это будет показано ниже, является одной из основных задач дальнейших исследований.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КРУГОВОРОТА ПРИРОДНЫХ ВОД

Рассмотрим энергетику круговорота природных вод и связанную с ним миграцию вещества земной коры¹.

В ходе эволюции литосферы этот процесс совершается практически постоянно начиная со времени возникновения гидросферы. С ним связана механическая и химическая работа денудации земной поверхности. Под влиянием нисходящего потока природных вод протекают процессы выветривания, продукты которого затем периодически под-

¹ Раздел написан совместно с В.А. Ильиным.

вергаются размыву и переносу к понижениям в рельефе и далее к зонам прогибов, в которых они накапливаются и дают начало осадочным горным породам. Всего в настоящее время в земной коре сосредоточено от $24 \cdot 10^{23}$ г (по А.Б. Ронову [1973]) до $32 \cdot 10^{23}$ г (по Р.М. Гаррелсу и Ф. Маккензи [1974]) осадочных пород, что несомненно говорит об исключительно большом геологическом и энергетическом значении круговорота природных вод и связанного с ним перераспределения вещества.

Как было сказано выше, основным источником этого процесса является лучистая энергия, получаемая Землей от Солнца. Если предположить тепловое равновесие Земли с космосом, то исходя из требований закона сохранения энергии весь процесс круговорота воды можно рассматривать как механизм трансформации лучистой энергии. Сущность круговорота состоит в переносе массы и тепла согласно законам термодинамики; алгебраическая сумма энергий в процессе совершения любого замкнутого цикла равна нулю.

Процесс испарения — конденсации рассматривается как механизм прямой трансформации коротковолновой лучистой энергии Солнца ($\lambda = 0,17-4$ мкм) в длиноволновое тепловое излучение атмосферы (4—40 мкм). Если процесс конденсации в общем одинаков во всех геосферах, то условия испарения различны, что отражается на его величинах на океане и суше. Так, по данным М.И. Львовича [1966], годовая сумма испарения с поверхности океанов составляет $4,4798 \cdot 10^{20}$ г, а с поверхности суши $0,722 \cdot 10^{20}$ г. В целом масса испарения равна массе осадков на планете ($5,2 \cdot 10^{20}$ г/год), следовательно, процессы испарения и конденсации уравновешены.

Однако над океаном осадков выпадает на $0,3688 \cdot 10^{20}$ г меньше, чем испаряется с его поверхности. Эта масса дефицита осадков над испарением, переносимая на континент, и обеспечивает поверхностный и подземный сток с территории суши.

Вывод о равенстве испарения и осадков справедлив лишь в масштабах всей планеты, в то время как для континентального участка ее поверхности будет иметь место неравенство, как, например, для рассматриваемого ниже Юго-Западного Кавказа, для которого осадки в значительной мере преобладают над испарением.

Затраты на испарение массы воды, участвующей в круговороте, эквивалентны $3,0472 \cdot 10^{23}$ кал/год лучистой энергии, трансформированной в тепловую. Это тепло возвращается при конденсации и идет на нагрев атмосферы и поверхности Земли (почвы, океаны).

Причиной, порождающей сток, является выпадение осадков, стремящихся к минимуму потенциальной энергии, т.е. к уровню Мирового океана. При этом совершается работа (E), равная mgh , которая имеет знак “—”, т.е. система — масса воды — теряет энергию, переходя на более низкий энергетический уровень.

Зная массы поверхностного и подземного стока и принимая среднюю высоту континентов равной 800 м, мы определили $E_{\text{пов.ст}} = -0,45 \cdot 10^{20}$ кал/год и $E_{\text{подз.ст}} = -0,27 \cdot 10^{20}$ кал/год. Общая энергия континентального поверхностного и подземного стока, достигает, таким образом, $0,72 \cdot 10^{20}$ кал/год, составляя лишь долю процента от затраты на испарение. Однако суммарный его энергетический эффект за геологическую историю Земли начиная с фанерозоя очень велик и равен 10^{28} кал, т.е. на четыре порядка больше количества энергии, получаемой земной поверхностью ежегодно от Солнца.

Как отмечено выше, вместе с нисходящими потоками поверхностных и подземных вод происходит и постоянный вынос в океан взвешенных и растворенных веществ — продуктов денудации поверхности суши.

Обогащение вод минеральным веществом начинается с дезинтеграции пород в поверхностных условиях. Сущность этого процесса состоит в увеличении свободной поверхности минералов, в результате чего происходит увеличение энергии системы, связанной с тем, что ион на поверхности минерала энергетически не уравновешен. Таким образом, при дезинтеграции (образовании терригенного материала) порода приобретает определенный запас потенциальной энергии, пропорциональной увеличению площади свободной поверхности.

Т а б л и ц а 2. Энергетические показатели круговорота воды и связанного с ним переноса или изменения вещества

Процесс			Вид энергии, контролирующей процесс			Перенос или изменение вещества, г/год	Энергетический эффект переноса или изменения вещества	
			солнечная радиация	гравитационная	химическая или физико-химическая		кал/год	Дж/год
Круговорот воды	Испарение	Океан	+			$4,48 \cdot 10^{20}$	$+2,62 \cdot 10^{23}$	$+10,97 \cdot 10^{23}$
	Подъем пара в атмосферу		+			$4,48 \cdot 10^{20}$	$+0,419 \cdot 10^{23}$	$+1,754 \cdot 10^{23}$
	Конденсация пара				+	$4,48 \cdot 10^{20}$	$-2,62 \cdot 10^{23}$	$+10,97 \cdot 10^{23}$
	Выпадение осадков			+		$4,12 \cdot 10^{20}$	$-0,386 \cdot 10^{23}$	$-1,616 \cdot 10^{23}$
	Перенос дефицита влаги на континент		+			$0,36 \cdot 10^{20}$		
	Испарение	Континент	+			$0,72 \cdot 10^{20}$	$+0,42 \cdot 10^{23}$	$+1,758 \cdot 10^{23}$
	Подъем пара в атмосферу		+			$0,72 \cdot 10^{20}$	$+0,054 \cdot 10^{23}$	$+0,226 \cdot 10^{23}$
	Конденсация пара				+	$0,72 \cdot 10^{20}$	$-0,42 \cdot 10^{23}$	$-1,758 \cdot 10^{23}$
	Выпадение осадков			+		$1,08 \cdot 10^{20}$	$-0,081 \cdot 10^{23}$	$-0,339 \cdot 10^{23}$
	Сток собственно поверхностный			+		$0,23 \cdot 10^{20}$	$-0,43 \cdot 10^{20}$	$-1,799 \cdot 10^{20}$
	Сток подземный в реки			+		$0,12 \cdot 10^{20}$	$-0,23 \cdot 10^{20}$	$-0,963 \cdot 10^{20}$
	Сток подземный в океаны и моря			+		$0,01 \cdot 10^{20}$	$-0,02 \cdot 10^{20}$	$-0,084 \cdot 10^{20}$
Мобилизация и перенос вещества	Дезинтеграция		+			$215,5 \cdot 10^{14}$	$+12,35 \cdot 10^{17}$	$+51,697 \cdot 10^{17}$
	Смачивание				+	$215,5 \cdot 10^{14}$	$-10,77 \cdot 10^{17}$	$-45,083 \cdot 10^{17}$
	Выщелачивание силикатов				+	$45,2 \cdot 10^{14}$	$-2,94 \cdot 10^{17}$	$-12,307 \cdot 10^{17}$
	Растворение карбонатов, сульфатов и галогенов				+	$26,02 \cdot 10^{14}$	$-1,332 \cdot 10^{17}$	$-5,576 \cdot 10^{17}$
	Окисление сульфидов				+	$1,46 \cdot 10^{14}$	$-4,19 \cdot 10^{17}$	$-17,539 \cdot 10^{17}$
	Перенос взвешенных наносов в реках			+		$215,5 \cdot 10^{14}$	$-0,404 \cdot 10^{17}$	$-1,691 \cdot 10^{17}$
	Перенос растворенных веществ реками			+		$28 \cdot 10^{14}$	$-0,052 \cdot 10^{17}$	$-0,218 \cdot 10^{17}$
	Перенос растворенных веществ в подземных водах			+		$17,5 \cdot 10^{14}$	$-0,033 \cdot 10^{17}$	$-0,138 \cdot 10^{17}$

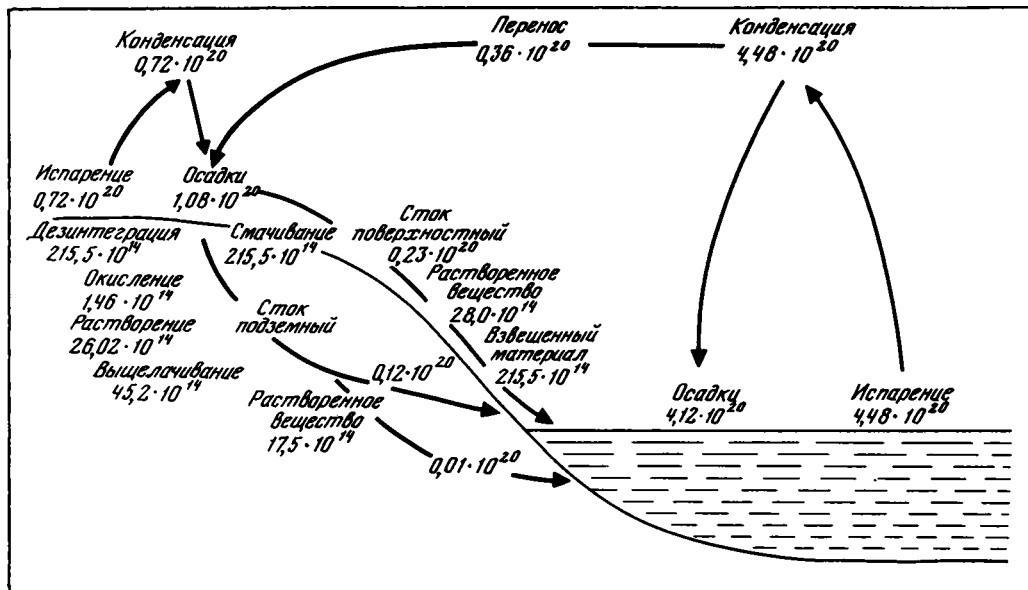


Рис. 1. Общее количество воды, участвующей в круговороте, и вещества, мобилизуемого в результате его реализации. Показана также масса измененного в ходе выветривания вещества

Масса воды и вещества в г/год

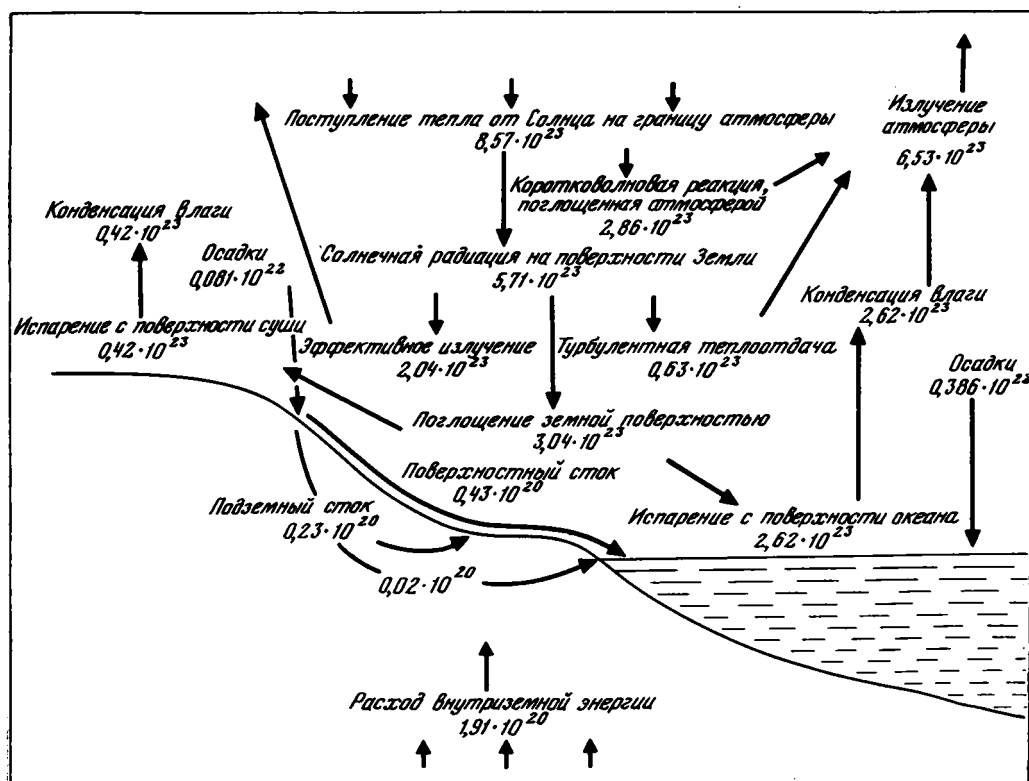


Рис. 2. Тепловой баланс атмосферы и энергетические показатели круговорота воды
Количество тепла и энергии в кал/год

По данным П.Ф. Швецова [1974], поверхностная энергия тонкодисперсных глинистых минералов типа монтмориллонита составляет $0,717 \text{ кал/м}^2$, или $57,3 \text{ кал/г}$. Можно принять, что в среднем количество дезинтегрированного вещества на поверхности континентов равно выносу взвешенных и влекомых наносов реками. Последняя составляет $21,55 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$. Следовательно, общие затраты энергии на дезинтеграцию горных пород в процессе выветривания составят $12,35 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$.

Вся масса выветрелой породы через тот или иной промежуток времени, а, как правило, он очень невелик, контактирует с природными водами. В результате происходит смачивание вновь образованной при дезинтеграции свободной поверхности и выделение некоторого количества тепла. При удельной теплоте смачивания глинистых минералов типа монтмориллонита, равной $\sim 50 \text{ кал/г}$, выделение тепла в результате смачивания всего количества дезинтегрированных горных пород составит $10,77 \cdot 10^{17} \text{ кал/г}$, т.е. практически вся поверхностная энергия выветрелых частиц будет израсходована на взаимодействие с водой.

С выделением тепла будут происходить процессы гидратации минералов, заключающиеся в образовании физико-химически и химически связанной воды. Однако количественная оценка этого процесса пока не представляется возможной, и мы непосредственно перейдем к химическому взаимодействию горных пород с природными водами в ходе выветривания.

Энергетика процессов взаимодействия воды и породы в общем виде рассматривалась нами ранее [Миграция..., 1974]. Подробно она освещается в последующих главах. Здесь же мы отметим, что в результате региональной количественной оценки процессов взаимодействия можно приближенно оценить массу горных пород, подвергшихся выщелачиванию (силикаты) — $45,2 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$, растворению (карбонаты, сульфаты, галогены) — $26,02 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$, окислению (сульфиды) — $1,46 \cdot 10^{14} \text{ г/год}$. Об определении удельного энергетического эффекта процессов подробно будет сказано в главе седьмой. В целом же выщелачивание силикатов в пределах континентов происходит с выделением $2,94 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$, растворение — $1,332 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$ и окисление сульфидов — $4,19 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$, что составляет в сумме $8,462 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$. Все процессы взаимодействия природных вод с горными породами представляют собой проявление химической энергии и связаны с привнесением таких активных веществ, как ионы водорода (протоны), растворенного кислорода и т.п.

Перенос выветрелых и растворенных веществ вместе с нисходящим звеном круговорота природных вод происходит с уменьшением их потенциальной механической энергии в количестве $0,49 \cdot 10^{17} \text{ кал/год}$.

Результаты энергетического анализа круговорота природных вод и связанных с ним процессов мобилизации и переноса вещества суммированы в табл. 2 и показаны на рис. 1 и 2. Из них следует, что значение круговорота воды в общем энергетическом балансе Земли очень велико. Затраты энергии на испарение достигают 35–40% от суммарной солнечной радиации. Хорошо видно, что поверхностный и подземный сток — нисходящая ветвь круговорота природных вод — осуществляется в результате реализации потенциальной механической энергии гравитационного поля Земли, с которым также связан перенос мобилизованных в ходе выветривания твердых и растворенных веществ. Сами же процессы мобилизации, энергетические показатели которых оценены впервые, определяются трансформацией лучистой солнечной энергии в основном в результате органической деятельности.

Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения энергетического баланса осадочного процесса. Для составления полного энергетического баланса необходимы изучение и энергетическая оценка многих неучтенных в наших расчетах процессов, что должно явиться предметом дальнейших исследований.

РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ВОД В ПРЕОБРАЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМНОЙ КОРЫ

ИСТОЧНИКИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

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

Взаимодействие природных вод с породами наиболее полно изучено для процессов химического выветривания [Гинзбург, 1963; Келлер, 1963; Педро, 1971; Лисицына, 1973; Лисицын, 1975; Кашик, Карпов, 1978; Бугельский, 1979; Feth et al., 1964; Carrels, MacKenzie, 1967; Loughnan, 1969; Tardy, 1969; Paces, 1973; Fritz, 1975; и др.]. Ряд исследований посвящен особенностям взаимодействия минерального вещества с поровыми водами в процессе диагенеза [Страхов, 1960—1962; Шишкина, 1972; Лисицын, 1974; и др.].

Все минералы, входящие в состав магматических, метаморфических и осадочных пород, с определенным допущением могут быть выражены определенными химическими формулами. Это дает возможность изображать реакции взаимодействия между минералами и водой в виде более или менее приближенных химических уравнений.

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 имеющих широкое распространение 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. Химические уравнения растворения этих минералов, например гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, имеют начальным продуктом только минерал, а конечным — перешедшие в раствор ионы. Эти реакции обратимые, т.е. в зависимости от концентрации соответствующих ионов в растворе они могут идти в прямом (растворение) или обратном (кристаллизация) направлении.

Более сложный характер носит взаимодействие воды с силикатными минералами. При небольших объемах контактирующей с минералами воды они подвергаются гидратации. Оливин, например, переходит в серпентин $5\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{MgO} + \text{SiO}_2$.

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 катионы металлов и молекулы H_4SiO_4^0 : $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$.

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 — плагиоклазов и слюд — могут быть хлориты и гидрослюды, глинистые минералы — монтмориллонит, каолинит и гиббсит. В определенных условиях возможно их полное гидролитическое разложение с выносом алюминия: $7\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 6\text{H}^+ + 2\text{OH}_2\text{O} = 3\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 6\text{Na}^+$; $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 2\text{Na}^+$; $\text{NaAlSiO}_3 + \text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{Na}^+$.

При гидролизе плагиоклазов в природные воды из твердой фазы поступают катионы металлов, а также кремниеслота. Приведенные реакции показывают, что важнейшим источником щелочноземельных и щелочных металлов в природных водах являются 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 являются 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 [Смирнов, 1970, 1974].

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

Очень широко распространен в подземных водах кальций, который входит в состав ряда породообразующих минералов, в первую очередь анортита и многочисленных его производных в ряду плагиоклаза (лабрадор, андезин и др.), а также пироксенов (диопсид, авгит и др.), амфиболов (эпидот, актинолит, тремолит) и других силикатов (воластонит). 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 магнезиальный оливин и продукт его гидратации — серпентин. Другими магнийсодержащими минералами являются хлорит, флогопит, амфиболы, антофиллит, тальк, а также карбонаты магния — доломит и магнезит.

Источником кремния в природных водах являются многочисленные силикатные минералы, при гидролизе которых, как уже сказано 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 его содержание невелико, так как он не входит в состав породообразующих минералов, являясь лишь примесью. Более значительно содержание хлора в осадочных породах, где он образует скопления в виде соляных залежей, а также является важнейшей составной частью седиментационных рассолов.

Основными серосодержащими минералами в изверженных 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 также сера, выделяемая при вулканических извержениях, а также в результате деятельности человека.

Основным источником поступления углекислоты в природные воды в первую очередь следует назвать атмосферный CO₂. Большое значение в ее образовании 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 HCO_3^- в жидкой фазе, а с другой — к увеличению концентрации ионов H^+ , что является важнейшим фактором агрессивности природных вод по отношению к силикатным минералам. Углекислота поступает в подземные воды также в результате регионального и контактового метаморфизма, большинство 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, из сказанного следует, что основным источником рассмотренных химических элементов в подземных водах различных гидродинамических зон земной коры являются горные породы.

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

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

Когда массоперенос осуществляется непосредственно через границу воды и породы, как при растворении, реакция идет весьма быстро. В случае же массопереноса через слой измененной породы, как бывает при выветривании силикатов, реакция преобразования происходит значительно медленнее. В среднем эта разница может быть выражена отношением между коэффициентами диффузии в объеме воды и в водонасыщенной пористой среде и весьма ориентировочно составляет около двух порядков.

В то же время в том и другом случае главным и необходимым условием развития процессов взаимодействия между водой и породой является отсутствие равновесия между продуктами, находящимися в жидкой фазе, и соответствующим минералом.

Для хорошо растворимых пород (галит, гипс, кальцит и т. п.) эта задача решается однозначно, так как каких-либо вторичных продуктов их изменения не существует, и в результате их растворения в жидкую фазу переходит вся масса кристаллического вещества; реакция идет до тех пор, пока будет существовать подобное неравновесное состояние.

Более сложно протекает процесс при взаимодействии с водой алюмосиликатов, когда 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 [Frederickson, 1951; Lagache, 1965; Helgeson, 1971; Paces, 1973, 1976].

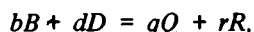
ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ И ПОРОДЫ

Для того чтобы судить о направленности процессов взаимодействия между жидкой и твердой фазами и определить наиболее вероятные продукты этого преобразования, все шире используются методы термодинамического анализа. Подобный подход к изучению физико-химической эволюции природных систем исходит из принципа локальных равновесий, выдвинутого Д.С. Коржинским [1957, 1969], и частичного равновесия, разработанного Г. Хелгесоном [Helgeson, 1968, 1969]. В основе последнего лежит последовательное выпадение из раствора вторичных минералов и соответственно последовательное равновесие воды с ними в условиях в целом неравновесной системы. Справедливость этого принципа показана многими исследователями [Гар-

релс, Крайст, 1968; Жариков, 1976; Карпов и др., 1976; Кашик, Карпов, 1978; Helgeson, 1968, 1969; Tardy, 1971; Pačes, 1972; и др.] 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 породами и природными водами, к равновесию с гидрoгeохимической средой которых направлено изменение минерального вещества, можно рассматривать как отдельные химические реакции. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо определенные минералы и вода, конечными — минералы, возникающие как продукт изменения первых, и ионы и нейтральные молекулы, перешедшие в результате взаимодействия в жидкую фазу, или, если начальное минеральное вещество полностью перешло в водный раствор, только последние.

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



где b , d , q и r — стехиометрические коэффициенты исходных веществ (B и D) и продуктов реакции (Q и R). Как хорошо известно, исходя из закона действующих масс и переходя к концентрациям (C), а от них через коэффициент активности (γ) к активностям реагирующих веществ ($a = \gamma C$), можно сделать заключение, что термодинамическая константа равновесия подобной реакции выражается уравнением:

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} = K^0.$$

Энергетически каждая реакция определяется суммой свободных энергий образования продуктов реакций в их свободном состоянии ($\Delta G_{\text{прод.реакц}}^0$) минус сумма свободных энергий образования исходных веществ в их свободном состоянии

$$(\Delta G_{\text{исход.вещ}}^0), \text{ т. е. } \Delta G_{\text{реакц}} = E \Delta G_{\text{прод.реакц}}^0 - E \Delta G_{\text{исходн.вещ}}^0, \quad (1)$$

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

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -1,364 \ln K_x. \quad (2)$$

В результате применения понятия активностей уравнение свободной энергии — изобарно-изометрического потенциала — принимает вид

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = PT \ln \frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}} - PT \ln K^0.$$

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

$$\text{т. е. } \lg K^0 = \lg \frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}}.$$

Переходя к десятичным логарифмам, это уравнение можно записать в виде

$$\frac{\Delta G_{\text{реакц}}}{2,303 T} = \lg \frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}} - \lg K^0, \text{ т. е.}$$

$$\lg \frac{K^0}{\frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}}} = - \frac{\Delta G_{\text{реакц}}}{2,303 T}.$$

Применяя эти соотношения, можно подойти к оценке сравнительной агрессивности природных вод по отношению практически к любому минералу. Эта величина показы-

вает 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 1 атм, т. е. в стандартных условиях, близких к условиям поверхностных и приповерхностных частей земной коры.

Агрессивность природных вод по отношению к любому минералу вычисляется: по уравнению

$$A = \lg \frac{K^0}{\frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исх.вещ}}}} = \lg \frac{K^0}{Q}, \quad (3)$$

где Q — кватант реакции [Гаррелс, Крайст, 1968]. Показатель агрессивности A связан с показателем неустойчивости (disequilibrium index) [Paces, 1972, 1973] $I = \lg \frac{Q}{K^0}$ соотношением $A = -I$

Чем больше величина A , тем дальше находится рассматриваемая система от состояния равновесия 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 величин показателя агрессивности различных типов природных вод конкретного района позволяет судить о вероятных направлениях преобразования минерального вещества на перечисленных выше этапах, а вычисление степени их агрессивности 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, о чем уже сказано выше.

Для вычисления показателя агрессивности в практических целях необходимо иметь значения: K^0 — констант равновесия реакций взаимодействия воды и минералов; γ — коэффициентов активностей ионов и нейтральных молекул в водном растворе.

Константа равновесия в стандартных условиях определяется по уравнениям (1) и (2) по свободным стандартным энергиям образования минералов, участвующих в реакции, и соединений, находящихся в водных растворах.

Нами рассчитаны константы равновесия ряда наиболее характерных реакций гипергенного преобразования основных породообразующих минералов: оливинов (фаялит, форстерит), пироксенов (диопсид, геденбергит, энстатит, гиперстен, эгирин), амфиболов (антофиллит, тремолит, актинолит), фельдшпатоидов (нефелин, лейцит), полевых шпатов (микроклин, альбит, анортит), слюд (мусковит, флогопит), хлоритов (пеннин), глин (иллит, монтмориллонит, каолинит), гидроокислов (гипбсит), карбонатов (кальцит, доломит) и сульфатов (гипс, ангидрит). Выбор минералов, помимо целесообразности рассмотрения, определяется наличием сведений о свободных энергиях образования минерала.

Исходные термодинамические параметры основных породообразующих минералов и нейтральных молекул и ионов в водных растворах, использованных для расчетов, приведены в табл. 3 и 4. Для гидроокислов, карбонатов и сульфатов рассмотрены реакции растворения, для силикатов — реакции их гидролитической диссоциации, для оливинов, пироксенов и амфиболов — полной, а для алюмосиликатов — с образованием гипбсита или каолинита, т. е. реакций латеритизации и каолинитизации — наиболее характерных направлений преобразования минерального вещества в процессах выветривания и гипергенеза. Рассмотрены также реакции монтмориллонитизации и гидрослюдизации полевых шпатов и некоторых других минералов (табл. 5–10).

Как правило, процессы выветривания, переноса и осадконакопления протекают в термодинамических условиях, близких к стандартным: при 1 атм и 25°С. Давление

Таблица 3. Термодинамические свойства породообразующих минералов при 298,15К и 1 атм

Минерал	Формула	Индекс	ΔH_f° , ккал/моль	ΔG_f° , ккал/моль	S° , ккал/моль · град	Литературный источник
Пирит	FeS ₂	<i>Pr</i>	-41,6	-38,9	12,65	1
Кварц	SiO ₂	<i>Q</i>	-217,72	-204,71	9,88	1
Галит	NaCl	<i>Gt</i>	-98,35	-91,89	17,24	1
Кальцит	CaCO ₃	<i>Cal</i>	-288,44	-269,68	21,92	1
Ангидрит	CaSO ₄	<i>Ang</i>	-342,78	-316,92	25,2	1
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	<i>G</i>	-483,38	-429,54	46,4	1
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Dlt</i>	-553,2	-514,32	37,09	1
Гиббсит	Al(OH) ₃	<i>Gb</i>	—	-274,82	—	2
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	<i>Fa</i>	-353,77	-329,68	34,7	1
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	<i>Fo</i>	-519,2	-490,76	22,75	1
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	<i>Di</i>	-766,29	-724,67	34,2	1
Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	<i>Gd</i>	-677,9	-639,6	—	2
Энстатит	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>En</i>	-740,5	-701,68	32,44	1
Гиперстен	FeMgSi ₂ O ₆	<i>Hy</i>	-658,3	-619,4	—	2
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	<i>Eg</i>	-655,3	-613,4	—	1
Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Ant</i>	-2889,8	-2716,2	127,8	1
Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Trm</i>	-2953,7	-2775,4	131,2	1
Актинолит	Ca ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	<i>Akt</i>	—	-2624,3	—	2
Эпидот	Ca ₂ Fe ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) ₂	<i>Ep</i>	—	-1243,6	—	2
Нефелин	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ne</i>	-490,9	-463,4	29,7	1
Лейцит	KAlSi ₃ O ₈	<i>Le</i>	-721,76	-681,77	44,0	1
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	<i>Mr</i>	-946,27	-892,83	52,5	1
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	<i>Ab</i>	-937,15	-883,98	50,2	1
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>An</i>	-1009,4	-955,7	48,4	1
Анальцим	NaAlSi ₃ O ₈ · 2H ₂ O	<i>Anc</i>	-785,5	-733,0	56,0	2
Леонгардит	Ca ₂ Al ₄ Si ₄ O ₂₄ · 7H ₂ O	<i>Ln</i>	-3395,2	-3144,3	220,4	2
Ломонтит	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ · 4H ₂ O	<i>Lm</i>	-1732,17	-1599,99	115,01	4
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mu</i>	-1421,4	-1330,4	69,0	1
Флогопит	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Phl</i>	-1496,03	-1404,23	76,4	4
Анцит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ann</i>	-1270,9	-1158,7	—	2
Мг-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Chl</i>	-2109,84	-1954,8	112,0	3
Fe-пенин	Fe ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	<i>Pn</i>	—	-1800,35	—	2
Иллит	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Il</i>	-1390,8	-1300,98	66,4	3
К-монтмориллонит	K _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>K-mnt</i>	-1368,92	-1279,6	63,4	3
Na-монтмориллонит	Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Na-mnt</i>	-1366,84	-1277,76	62,8	3
Mg-монтмориллонит	Mg _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Mg-mnt</i>	-1364,14	-1275,34	61,2	3
Са-монтмориллонит	Ca _{0,167} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	<i>Ca-mnt</i>	-1367,98	-1279,24	61,2	3
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<i>Klt</i>	-979,6	-903,0	48,5	1

Примечание. 1 — [Наумов и др., 1971]; 2 — [Карпов и др., 1968]; 3 — [Helgeson, 1969]; 4 — [Карпов и др., 1976].

Таблица 4

Термодинамические свойства ионов и нейтральных молекул в водном растворе при 298,15 К и 1 атм [по Г.Б. Наумову, В.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковскому, 1971]

Ион, молекула	Молекулярный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° , ккал/моль	ΔG_f° , ккал/моль	Ион, молекула	Молекулярный и ионный вес, г/моль	ΔH_f° , ккал/моль	ΔG_f° , ккал/моль
Al^{3+}	26,99	-127,0	-117,59	H_2O	18,016	-68,315	-56,688
HCO_3^-	61,019	-165,39	-140,26	O_2	32	-2,8	-3,9
CO_3^{2-}	60,011	-161,84	-126,17	K^+	39,10	-60,30	-67,557
CO_2	44,011	-94,054	-94,265	Mg^{2+}	24,32	-110,36	-108,81
Ca^{2+}	40,08	-129,7	-132,10	Na^+	22,991	-57,469	-62,672
Cl^-	35,457	-39,95	-31,37	OH^-	17,008	-54,97	-37,59
Fe^{2+}	55,85	-22,13	-22,05	H_4SiO_4	96,122	-349,46	-312,64
Fe^{3+}	55,85	-12,13	-4,27	SO_4^{2-}	96,066	-217,32	-117,78
H^+	1,008	0	0				

Таблица 5

Термодинамические параметры реакций растворения и окисления

№ реакции	Реакция	$\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^\circ_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$, ккал/г	Уравнение квантанта реакции
5.1	$Cal = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	11,41	-8,36	-7,10	-7,10	$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$
5.2	$Dlt = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	20,07	-14,7	-10,54	-5,7	$[Ca^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]^2$
5.3	$Ang = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	6,04	-4,41			$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
5.4	$G = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	6,18	-4,53	-0,27	-1,56	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
5.5	$Gb + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	-12,84	9,41	-25,59	-328,1	$\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$
5.6	$Q + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	5,146	-3,99	-4,89	-80,4	$[H_4SiO_4]$
5.7	$Gt = Na^+ + Cl^-$	-2,15	1,58	0,92	159	$[Na^+] \cdot [Cl^-]$
5.8	$2Pr + 7,5 \cdot O_2 + 7H_2O = 2FeOH_3 + 4SO_4^{2-} + 8H^+$	-308,25	226,42	-704,475	2935,8	$[H^+]^8 \cdot [SO_4^{2-}]^4$

Примечание. В табл. 5–10 в боковике первое число – номер таблицы, второе – номер реакции.

практически постоянно, а температура меняется очень незначительно от 0 до 40° – в пределах, для которых температурную поправку вводить нецелесообразно.

В качестве примера рассмотрим реакцию каолинитизации альбита



$\Delta G_{\text{реакц}} = -0,73$ ккал/моль; $\lg K^0 = 0,26$.

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

$$\frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}} = \frac{[Al_2Si_2O_5(OH)_4] \cdot [H_4SiO_4^0]^4 \cdot [Na^+]^2}{[NaAlSi_3O_8]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [H_2O]^9}.$$

Поскольку активность кристаллических веществ равна единице, то это уравнение, которое для неравновесных условий превращается в уравнение квантанта, приобретает вид

$$Q = \frac{a_{\text{прод.реакц}}}{a_{\text{исходн.вещ}}} = \frac{[H_4SiO_4^0]^4 [Na^+]^2}{[H^+]^2}.$$

Т а б л и ц а 6. Термодинамические параметры реакций гидролитического разложения оливинов, пироксенов и амфиболов

№ реакции	Реакция	$\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$, ккал/мол	$\Delta H_{\text{реакц}}$, кал/г	Уравнение кватанта реакции
6.1	$Fa + 4H^{+} = H_4SiO_4^0 + 2Fe^{2+}$	-27,06	19,8	-39,95	-196,03	$\frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]}$
6.2	$Fo + 4H^{+} = H_4SiO_4^0 + 2Mg^{2+}$	-39,50	29,0	-50,98	-362,25	$\frac{[Mg^{2+}]^2 \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]^4}$
6.3	$Di + 4H^{+} + 2H_2O = H_4SiO_4^0 +$ $+ Ca^{2+} + Mg^{2+}$	-28,14	20,5	-36,06	-166,49	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^4}$
6.4	$Gd + 4H^{+} + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Fe^{2+} + Ca^{2+}$	-26,45	19,4	-36,22	-145,98	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [Ca^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^4}$
6.5	$En + 4H^{+} + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ 2Mg^{2+}$	-36,84	27,0	-42,51	-211,68	$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^{+}]^2}$
6.6	$Hy + 4H^{+} + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Fe^{2+} + Mg^{2+}$	-23,36	17,05	-36,48	-157,0	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^4}$
6.7	$Eg + 4H^{+} + 2H_2O = 2H_4SiO_4^0 +$ $+ Na^{+} + Fe^{2+}$	+11,89	-8,71	+13,41	+58,04	$\frac{[Na^{+}] \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^{+}]^4}$
6.8	$Ant + 14H^{+} + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 7Mg^{2+}$	-93,07	68,4	-131,88	-168,86	$\frac{[Mg^{2+}]^7 \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^{+}]^{14}}$
6.9	$Trm + 14H^{+} + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 5Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$	-80,45	68,0	-106,66	-131,68	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^{+}]^{14}}$
6.10	$Akt + 14H^{+} + 8H_2O = 8H_4SiO_4^0 +$ $+ 2Ca^{2+} + 5Fe^{2+}$	202,25	-148,5	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 \cdot [Fe^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^{+}]^{14}}$
6.11	$Ep + 13H^{+} = 3H_4SiO_4^0 + 2Ca^{2+} +$ $+ 3Fe^{2+} + H_2O$	-81,36	59,7	-	-	$\frac{[Ca^{2+}]^2 \cdot [Fe^{2+}]^3 \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^{+}]^{13}}$

Таблица 7. Термодинамические параметры реакций гиббситизации плагиоклазов, слюд и глин

№ реакции	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^0$, ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^0$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$, кал/г	Уравнение квантанта реакции
7.1	$Ne + H^+ + 3H_2O = Gb + H_4SiO_4^0 + Na^+$	-15,66	11,48	-6,775	-118,08	$\frac{[Na^+] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]}$
7.2	$Le + H^+ + 5H_2O = Gb + 2H_4SiO_4^0 + K^+$	-2,44	1,78	-1,575	-7,21	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
7.3	$Mr + H^+ + 7H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+$	9,36	-6,36	10,105	36,30	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
7.4	$Ab + H^+ + 7H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + Na^+$	5,40	-3,96	3,815	14,54	$\frac{[Na^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
7.5	$An + H^+ + 6H_2O = 2Gb + 3H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	-11,18	8,20	-20,71	-82,43	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
7.6	$Mu + H^+ + 9H_2O = 3Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+$	10,63	-7,80	10,485	19,33	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]}$
7.7	$Phl + 7H^+ + 3H_2O = Gb + 3H_4SiO_4^0 + K^+ + 3Mg^{2+}$	-32,43	23,77	-	-	$\frac{[K^+] \cdot [Mg^{2+}]^3 \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
7.8	$Ann + 7H^+ + 3H_2O = 3H_4SiO_4^0 + K^+ + Fe^{2+} + Gb$	17,68	12,95	-4,915	9,60	$\frac{[K^+] \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^7}$
7.9	$Chl + 10H^+ = 2Gb + 3H_4SiO_4^0 + 5Mg^{2+}$	-76,81	56,2	-101,72	182,98	$\frac{[Mg^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{10}}$
7.10	$Pn + 10H^+ = 2Gb + 3H_4SiO_4^0 + 5Fe^{2+}$	202,54	-148,1	-	-	$\frac{[Fe^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{10}}$
7.11	$10Il + 11H^+ + 89H_2O = 23Gb + 35H_4SiO_4^0 + 6K^+ + 2,5Mg^{2+}$	115,57	-84,6	88,365	23,01	$\frac{[K^+]^6 \cdot [Mg^{2+}]^{2,5} \cdot [H_4SiO_4^0]^3}{[H^+]^{11}}$
7.12	$3K-mnt + H^+ + 29H_2O = 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + K^+$	42,5	-31,1	43,705	39,07	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]}$
7.13	$3Na-mnt + H^+ + 29H_2O = 7Gb + 11H_4SiO_4^0 + Na^+$	40,87	-29,9	40,295	36,54	$\frac{[Na^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^{11}}{[H^+]}$
7.14	$6Mg-mnt + 2H^+ + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	85,77	-62,7	68,97	31,57	$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^+]^2}$
7.15	$6Ca-mnt + 2H_2O + 58H_2O = 14Gb + 22H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	85,90	-63,00	72,67	33,03	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^{22}}{[H^+]^2}$
7.16	$Klt + 5H_2O = 2Gb + 2H_4SiO_4^0$	11,53	-8,44	10,875	42,12	$[H_4SiO_4^0]$

Таблица 8 Термодинамические параметры реакций каолинитизации плагиоклазов, слюд и глини

№ реакции	Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}}^0$ · ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H_{\text{реакц}}^0$ · ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$ · кал/г	Уравнение кванта реакции
8.1	$Ne + 2H^+ + H_2O = Klt + 2Na^+$	-44,51	32,6	-44,425	-156,36	$\frac{[Na^+]}{[H^+]}$
8.2	$Le + 2H^+ + 5H_2O = Klt + 2H_4SiO_4^0 + 2K^+$	-16,31	5,95	-14,025	-32,13	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]}$
8.3	$2Mr + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+$	-7,19	2,63	-9,335	-16,77	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
8.4	$2Ab + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2Na^+$	-0,73	0,26	-3,245	-6,18	$\frac{[Na^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]}$
8.5	$An + 2H^+ + H_2O = Klt + Ca^{2+}$	-22,71	16,7	-31,585	-125,72	$\frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2}$
8.6	$2Mu + 2H^+ + 3H_2O = 3Klt + 2K^+$	-13,25	4,85	-11,655	-10,74	$\frac{[K^+]}{[H^+]}$
8.7	$2Phl + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 6Mg^{2+}$	-76,386	56,00	-99,829	-62,64	$\frac{[K^+] \cdot [Mg^{2+}]^3 \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^7}$
8.8	$2Ann + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^0 + 2K^+ + 6Fe^{2+}$	-45,89	16,8	-20,705	-20,22	$\frac{[K^+] \cdot [Fe^{2+}]^3 \cdot [H_4SiO_4^0]^2}{[H^+]^7}$
8.9	$Chl + 10H^+ = Klt + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Mg^{2+}$	-88,34	64,8	-112,595	-202,54	$\frac{[Mg^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^{10}}$
8.10	$Pn + 10H^+ = Klt + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Fe^{2+}$	-191,0	140,0	—	—	$\frac{[Fe^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]}{[H^+]^{10}}$
8.11	$20Il + 22H^+ + 63H_2O = 7Klt + 24H_4SiO_4^0 + 12K^+ + 5Mg^{2+}$	-26,06	19,0	-73,395	-9,56	$\frac{[K^+]^{12} \cdot [Mg^{2+}]^5 \cdot [H_4SiO_4^0]^{24}}{[H^+]^{22}}$
8.12	$6K-mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2K^+$	24,23	-8,9	11,285	5,04	$\frac{[K^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^4}{[H^+]}$
8.13	$6Na-mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + 2Na^+$	22,97	-8,4	4,465	2,02	$\frac{[Na^+] \cdot [H_4SiO_4^0]^4}{[H^+]}$
8.14	$6Mg-mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + Mg^{2+}$	24,98	-18,3	-7,155	-3,27	$\frac{[Mg^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^2}$
8.15	$6Ca-mnt + 2H^+ + 23H_2O = 7Klt + 8H_4SiO_4^0 + Ca^{2+}$	25,09	-18,35	-3,455	-1,57	$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [H_4SiO_4^0]^8}{[H^+]^2}$

Т а б л и ц а 9
Термодинамические параметры реакций монтмориллонитизации плагиоклазов и глины

№ реакции	Реакция	$\Delta G^0_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^0_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$, кал/г	Уравнение квантанта реакции
9.1	$7M\mu + 6H^+ + 20H_2O = 3K\text{-}mnt + 10H_4SiO_4^0 + 6K^+$	13,7	-4,77	27,03	13,87	$\frac{[K^+]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^+]^3}$
9.2	$7Ab + 6H^+ + 20H_2O = 3Na\text{-}mnt + 10H_4SiO_4^0 + 6Na^+$	-14,09	5,51	-13,59	-7,40	$\frac{[Na^+]^3 [H_4SiO_4^0]^5}{[H^+]^3}$
9.3	$7An + 12H^+ + 8H_4SiO_4^0 = 6Ca\text{-}mnt + 16H_2O + 6Ca^{2+}$	-184,06	67,5	-217,64	-123,75	$\frac{[Ca^{2+}]^3}{[H^+]^6 [H_4SiO_4^0]^4}$
9.4	$14Phl + 96H^+ = 6Mg\text{-}mnt + 20H_4SiO_4^0 + 16H_2O + 14K^+ + 41Mg^{2+}$	386,12	-283,1	-358,84	-61,42	$\frac{[K^+]^4 [Mg^{2+}]^{41} [H_4SiO_4^0]^{20}}{[H^+]^{96}}$
9.5	$7Chl + 10H^+ + H_4SiO_4^0 = 6Mg\text{-}mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+}$	-643,36	470,5	-781,01	-200,7	$\frac{[Mg^{2+}]^{34}}{[H^+]^{10} [H_4SiO_4^0]}$
9.6	$70Il + 55H^+ + 8H_4SiO_4^0 = 69Mg\text{-}mnt + 44H_2O + 42K^+ + 6Mg^{2+}$	-413,48	302,5	-174,6	-6,49	$\frac{[K^+]^{42} [Mg^{2+}]^6}{[H^+]^{55} [H_4SiO_4^0]^8}$

Т а б л и ц а 10
Термодинамические параметры реакций гидрослюзидизации калиевого полевого шпата, плагиоклазов и биотита

№ реакции	Реакция	$\Delta G^0_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\lg K_{\text{реакц}}$	$\Delta H^0_{\text{реакц}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$, кал/г	Уравнение квантанта реакции
10.1	$2,3Mr + 7,2H_2O + 1,2H^+ + 0,25Mg^{2+} = Il + 1,7K^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	+10,06	-7,375	+14,405	22,50	$\frac{[K^+]^{1,7} [H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [Mg^{2+}]^{0,25}}$
10.2	$2,3Ab + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 7,2H_2O + 0,25Mg^{2+} = + 2,3Na^+ + 3,4H_4SiO_4^0$	0,943	0,691	-0,0597	-0,099	$\frac{[Na^+]^{2,3} [H_4SiO_4^0]^{3,4}}{[H^+]^{1,2} [K^+]^{0,6}}$
10.3	$1,15An + 1,2H^+ + 0,6K^+ + 0,25Mg^{2+} + 1,2H_4SiO_4^0 = Il + 1,15Ca^{2+} + 2H_2O$	-24,311	17,823	-32,653	-113,02	$\frac{[Ca^{2+}]^{1,15}}{[H^+]^{1,5} [K^+]^{0,6}}$
10.4	$2,3Phl + 1,5H^+ = Il + 1,7K^+ + 6,65Mg^{2+} + 3,4H_4SiO_4^0 + 2H_2O$	-104,04	76,27	-111,134	-115,78	$\frac{[Mg^{2+}]^{6,65} [K^+]^{1,7}}{[H^+]^{1,5}}$

В подобных уравнениях квадратными скобками показаны активности соответствующих ионов и молекул, которые рассчитываются по формуле: $Q_i = [\text{иона}] = \gamma_i C_i$, где γ_i — коэффициент активности; C_i — аналитически определенные концентрации.

Для нейтральных молекул коэффициенты активности, по Р.М. Гаррелсу и Ч.А. Крайсту [1969], принимаются равными единице. Имеется достаточно много руководств, рассматривающих различные методы вычисления коэффициентов активностей ионов. Однако они обычно применимы лишь для узкого диапазона концентраций. Поэтому нами рассчитаны и построены кривые зависимости коэффициентов активностей ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- от ионной силы в широком диапазоне последней (рис. 3). На теоретическом обосновании расчетов коэффициентов активностей останавливаться не будем, так как они достаточно подробно обсуждены ранее [Зверев, 1967].

Решение вопроса о наиболее вероятных направлениях преобразований минерального вещества в гидрогеохимических средах, отвечающих по составу основным типам природных вод, которые контролируют современные процессы седименто-литогенеза, возможно также путем использования диаграммы полей устойчивости минералов, построенных в различных координатах, характеризующих эти среды.

Уравнение константы равновесия реакции каолинитизации хлорита $Chl + 10H_2O = Klt + H_4SiO_4^0 + 5H_2O + 5Mg^{2+}$ после логарифмирования можно представить в виде

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

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 $H_2O - HCl - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ (рис. 4, прямая 8.9).

Поле, расположенное сверху от этой прямой, характеризуется устойчивостью хлорита, ниже — каолинита. Точки же, находящиеся на этой прямой, отвечают условиям, когда оба минерала могут равновесно сосуществовать.

В этих координатах можно также построить прямые, разграничивающие поля устойчивости и других пар минералов: гиббсит — каолинит (уравнение 7.16), Mg-хлорит — Mg-монтмориллонит (уравнение 9.5), Mg-монтмориллонит — каолинит (уравнение 8.14) и Mg-хлорит — гиббсит (уравнение 7.9).

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

Диаграммный метод оценки устойчивости порообразующих минералов получил развитие в последние годы благодаря работам Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968], Г. Хелгесона [Helgeson et al., 1969], которыми на ЭВМ рассчитано несколько десятков диаграмм для различных систем в диапазоне температур от 0 до 300°C. Некоторые из них приведены ниже.

Наличие большого количества диаграмм для различных систем, в комплексе отвечающих составу многих типов природных вод, позволяет путем их совместного рассмотрения выделить наиболее вероятные стабильные минеральные ассоциации для реальных гидрогеохимических сред.

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

Обычно в соответствии с гидрогеологическими традициями в основу классификации природных вод кладут их различия по анионному и катионному составу. В соответствии с этим большинство исследователей ранее и рассматривали особенности взаимодействия природных вод различных типов с горными породами. Однако, как показывает анализ уравнений гидролиза силикатов и комплексных диаграмм их устой-

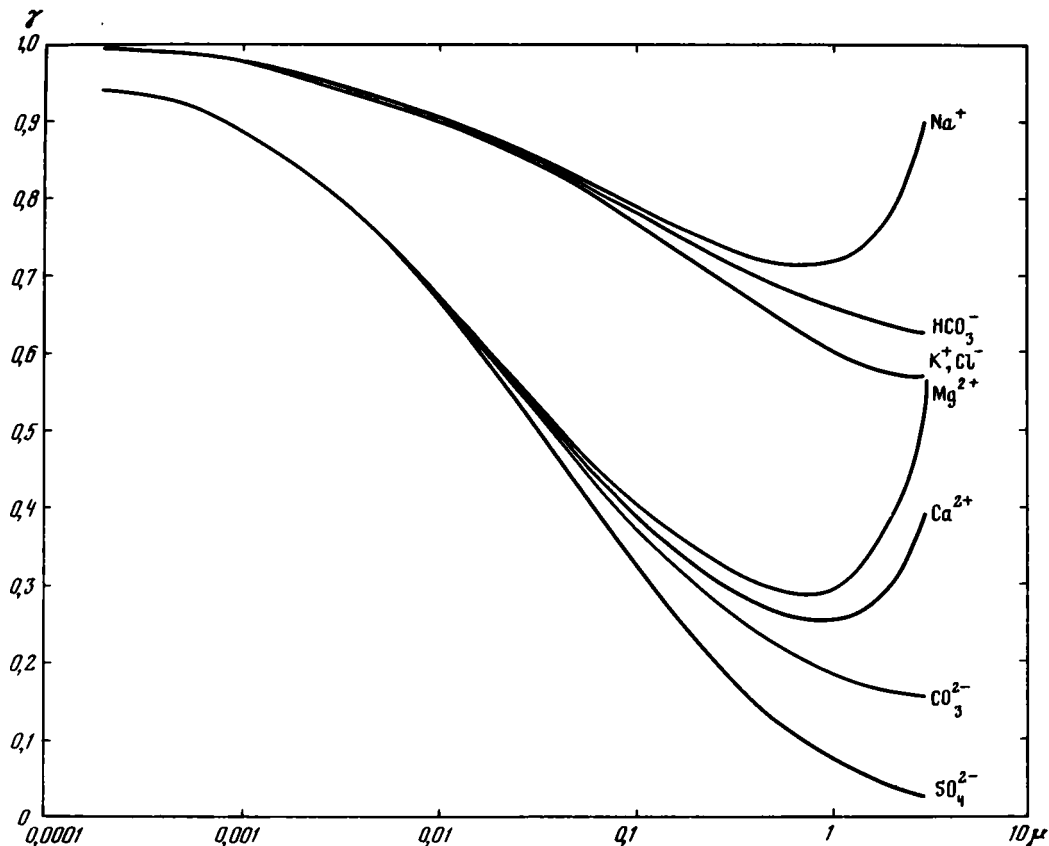


Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности (γ) от ионной силы раствора (μ)

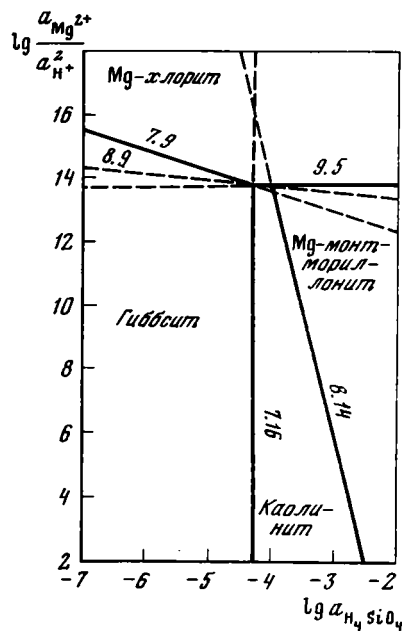


Рис. 4. Принцип построения диаграмм устойчивости силикатных минералов на примере системы $\text{HCL}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{AL}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при 25°C и 1 атм
Объяснение кривых в тексте

чивости, 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 через карбонатное и сульфатное равновесия природных вод контролируют геохимический характер среды, оказывающей определенное влияние на содержание элементов с переменной валентностью, а также Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Наибольшее же влияние на устойчивость силикатных минералов и характер их изменения оказывают водородные ионы, способные замещать ионы металлов в кристаллической решетке силикатов, а также алюминий и кремний. Значительную роль играют также и такие входящие в кристаллическую решетку алюмосиликатов элементы, как Mg, K, Na, Ca и Fe.

Общие закономерности влияния химического состава природных вод на изменение минерального вещества горных пород следующие. Высокие концентрации иона H^+ в природных водах обуславливают интенсивное развитие процессов гидролитической диссоциации силикатов, низкие ограничивают ее 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, хлоритизация, монтмориллонитизация). Следует отметить, что наибольшей устойчивостью в этом случае обладают силикаты, в кристаллическую решетку которых входит катион, имеющий наибольшую активность в данной гидрогеохимической среде.

На конечный результат гидролиза силикатов решающее влияние оказывает содержание в природных водах соединений кремния, в основном H_4SiO_4 . Низкие концентрации H_4SiO_4 ($\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} > 4$) обуславливают разрушение глинистых минералов и ведут к образованию гиббсита. В интервале $\lg$ активностей $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 - 3 - 4$ гидролиз большей частью заканчивается образованием каолинита, а при $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} < 3$ — монтмориллонитов.

Приведенные рассуждения являются лишь общей схемой. Для получения конкретных данных необходимо на основе химического анализа природных вод рассматриваемого типа провести весь комплекс термодинамических расчетов начиная от вычисления "агрессивности" по отношению к изучаемым минералам и включая использование соответствующих диаграмм для установления равновесия минеральных ассоциаций.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЮГО-ЗАПАДНОГО КAVKAZA

Общая характеристика. Рассматриваемый регион ограничен с севера Главным Кавказским, с юга Аджаро-Имеретинским, с востока Сурамским хребтами, а на западе открыт к Черному морю, к бассейну которого он и относится.

Главный Кавказский хребет протягивается с северо-запада от истоков р. Мзымты на юго-восток к верховьям левых притоков р. Риони. Высота его отдельных вершин превышает 5000 м, а средний гипсометрический уровень 3000—4000 м.

Юго-западный склон Главного Кавказского хребта состоит из высоких кулисообразно расположенных Гагринского, Бзыбского, Абхазского, Кодорского, Сванетского и Местийского хребтов, являющихся водоразделами крупнейших рек района —

Бзыби, Кодори, Ингури, Цхенисцкали и Риони. Долины этих рек в верхнем течении имеют продольное, а в нижнем — поперечное по отношению к Главному Кавказскому хребту направление.

Аджаро-Имеретинский хребет менее высок. Его основная часть возвышается на 2400—2500 м над уровнем моря. Северный склон хребта расчленен поперечными и диагональными долинами рек Супса, Губазеули и Ханисцкали.

Сурамский хребет морфологически относится к Закавказскому межгорному понижению. Абсолютная отметка его гребня не превышает 1000—1500 м. Он представляет собой перемычку, связывающую Большой и Малый Кавказ, и является водоразделом между реками, относящимися к бассейнам Черного и Каспийского морей.

Западный склон центральной части хребта — Дзирульский массив постепенно переходит в среднегодовую платообразную возвышенность, относящуюся к бассейнам рек Квирилы, Дзирулы и Чхеримелы.

Постепенно понижаясь, горное обрамление образует полукольцо невысоких гряд и холмов, к которым непосредственно примыкает собственно Колхидская низменность с абсолютными отметками поверхности менее 100 м. Она протягивается от устья Бзыби на севере до устья Супсы на юге. Через Колхидскую низменность проходит низовья рек Кодори, Гализги, Окуми, Хоби, Техури, Цхенисцкали и Риони, берущих начало в высокогорной части Большого Кавказа. Особое место занимает междуречье Риони и Супсы — болотистая равнина, дренируемая р. Пичорой и ее притоками. Озеро Палеостоми через протоку Карпачу сообщается с Черным морем.

Сложные черты рельефа и резкое гипсометрическое различие между низменными и горными частями обусловили в рассматриваемом районе разнообразные климатические условия: от субтропических до высокогорных. В формировании климата Западной Грузии наибольшее значение имеет широтный перенос воздушных масс с запада на восток и в обратном направлении.

Западная Грузия характеризуется весьма высокой нормой атмосферных осадков, которая изменяется от 800 мм в северо-восточной ее части до 2500 мм в юго-западной. Годовой ход атмосферных осадков имеет практически повсеместно равномерное изменение с максимумом осенью и минимумом весной.

Среднегодовая температура Западной Грузии колеблется в пределах 4—15°С. Наибольшая величина характерна для Гагр, минимальная — для высокогорных районов с абсолютными отметками более 2000 м.

Крупнейшей речной системой Западной Грузии является бассейн р. Риони с притоками Квирила, Цхенисцкали, Техури, Абаша и др. Далее следует назвать бассейны рек Ингури, Кодори и Бзыби. Большинство перечисленных рек берет начало в высокогорной части Большого Кавказа, пересекая хребты южного склона в глубоких ущельях. В пределах Колхиды они замедляют течение, сбрасывают большую часть взвешенного материала и, образуя дельты, впадают в Черное море.

Стекающие с Аджаро-Имеретинского хребта реки Супса, Губазеули, Кинтриши, Натанеби и Чаква менее значительны. Они протекают в сравнительно неглубоких, но местами очень узких лесистых ущельях.

Река Пичора и ее притоки, дренирующие заболоченное междуречье Риони и Супсы, — типичные равнинные реки с невысокими скоростями течения и расходами.

Среднегодовой сток с территории Западной Грузии, по данным Л.А. Владимирова [1964], достигает максимальных значений на юго-западном склоне Большого Кавказа (> 2000 мм), минимальных — в прибрежной зоне в низовьях рек Хоби и Риони и бассейне р. Пичоры.

Реки Западной Грузии имеют смешанное питание: ледниковое, снеговое, дождевое и подземное. У большинства рек, берущих начало на Большом Кавказском хребте, преобладает снеговое и ледниковое питание, а в низкогорной части бассейнов рек Большого Кавказа — дождевое. Во всех этих случаях на подземное питание все же приходится весьма существенная доля суммарного стока рек, а в районах распространения карстующихся пород и в пределах собственно Колхиды подземное питание доминирует.

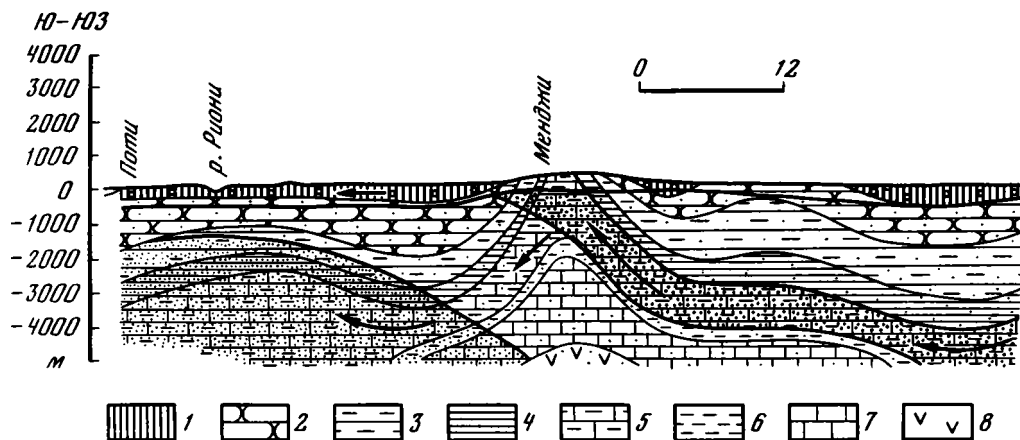


Рис. 5. Схематический гидродинамический профиль юго-западного склона Большого Кавказа

1-9 — отложения: 1 — четвертичные, 2 — лагуно-морские понта и мзотиса, 3 — морские верхнего и среднего миоцена, 4 — глинистые лагуно-морские нижнего миоцена — верхнего эоцена, 5 — карбонатные верхнего мела, 6 — глинистые альб-сеномана, 7 — карбонатные нижнего мела, 8 — вулканогенно-осадочные байоса, 9 — терригенные средней и нижней юры; 10 — метаморфизованные

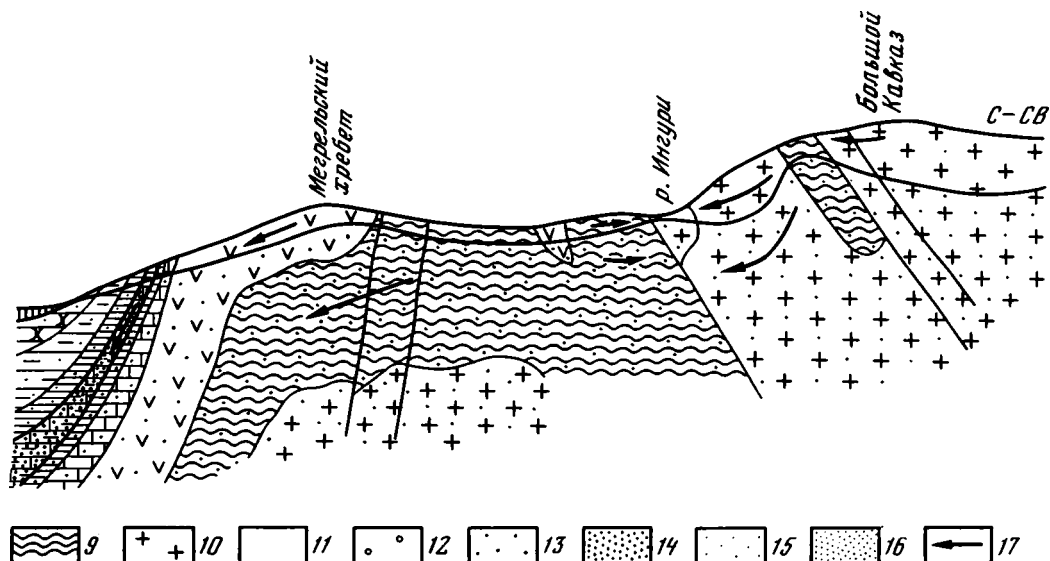
По данным Л.А. Владимирова [1964], внутригодовое распределение речного стока характеризуется большим разнообразием. Для высокогорных районов Большого Кавказа характерны низкая зимняя межень и продолжительное высокое летнее половодье. В среднегорных бассейнах самым многоводным сезоном является весна, маловодным — зима. Реки Черноморского побережья отличаются круглогодичным паводковым режимом.

В пределах Колхидской низменности находится большое число различных озер, прибрежных лагун и т. п. Крупнейшее из них — оз. Палеостомы. В прибрежных частях низменности широко распространены также многочисленные низинные болота, наиболее значительные из которых — Пичорское и Анакийское.

Геологическое строение. Западная Грузия, относящаяся к области альпийской складчатости, включает четыре крупные геотектонические структуры: антиклинорий Главного хребта Большого Кавказа, складчатую систему южного склона Большого Кавказа, Грузинскую глыбу и Аджаро-Триалетскую складчатую систему.

Антиклинорий Главного хребта Большого Кавказа представляет собой крупное горстовое поднятие, несколько надвинутое на складчатую систему южного склона. Антиклинорий состоит из домезозойского кристаллического ядра, сложенного гранитоидами и разнообразными кварцитизированными сланцами и гнейсами. Их перекрывают филлитизированные сланцы позднекаменноугольного и раннепермского возраста и мощные покровы терригенных осадков лейаса.

Со складчатой системой южного склона Большого Кавказа антиклинорий Главного хребта Большого Кавказа граничит вдоль Главного надвига кристаллического ядра, представляющего собой систему сопряженных разрывов. В складчатой системе южного склона Большого Кавказа в пределах Западной Грузии выделяют три зоны: Местиа-Тианетскую, сложенную дислоцированным верхнеюрским и меловым флишем, Чхалтинско-Лайлинскую зону метаморфизованных глинистых сланцев и Тагрско-Джавскую. Последняя на западе сложена мощной толщей карбонатных пород мела и верхней юры, на севере — вулканогенными и терригенными отложениями юры, а



ческие и интрузивные породы юры, триаса и палеозоя; 11–16 – подземные воды: 11 – зоны активного водообмена выше местных базисов дренирования, 12 – зоны активного водообмена ниже местных базисов дренирования, 13 – зоны сравнительно активного водообмена, 14 – зоны глубокой циркуляции в пределах Большого Кавказа, 15 – зоны замедленного водообмена, 16 – зоны весьма замедленного водообмена; 17 – направление движения подземных вод

на юге эта зона образована вытянутой моноклиалью, сложенной преимущественно карбонатными отложениями мела и палеогена.

Грузинская глыба – массив герцинского возраста – представляет собой обширную межгорную впадину, расположенную между Большим и Малым Кавказом. На востоке она ограничена поперечным поднятием Дзирульского массива, а на западе уходит под Черное море. Мощность осадочных отложений в центральной части впадины Черного моря по данным геофизических исследований достигает 20 км. Зона погружения сложена в основном четвертичными и неогеновыми отложениями, перекрывая карбонатные породы палеогена и мела. При движении на запад мощность отложений старше четвертичного возраста по мере погружения увеличивается.

Дзирульское поднятие представляет собой обнажение кристаллического субстрата Грузинской глыбы, сложенного кристаллическими и метаморфическими сланцами, гранитоидами и гнейсами верхнего палеозоя.

Южная часть Западной Грузии относится к Аджаро-Триалетской складчатой системе. Здесь широко развиты вулканогенные осадки верхнего эоцена и олигоцена. Крайняя западная часть системы, относящаяся к Гурийской подзоне, – это переходная к Грузинской глыбе синклиальная депрессия, в которой преобладают терригенные отложения олигоцена, миоцена и плиоцена.

Гидрогеологические условия. Особенности подземных вод Западной Грузии теснейшим образом связаны с ее геолого-структурным строением и геологической историей района. Резкое различие между абсолютными отметками областей питания подземных вод в пределах горных сооружений Большого Кавказа и разгрузки в Черном море на глубинах до 2 км обусловило образование мощной зоны активного водообмена (рис. 5). К ней приурочена вся толща грунтовых вод, а также напорные горизонты, дренируемые гидрографической сетью. Мощность зоны активного водообмена колеблется от 300–500 м в области выхода кристаллического субстрата на поверхность в Дзирульском массиве и Главном хребте Большого Кавказа до 600–1000 м в Аджаро-Триалетии и складчатой зоне южного склона Большого Кавказа.

Подземные воды зоны активного водообмена маломинерализованны. Их минерализация изменяется от 70 до 1000 мг/л и несколько более. Минимальной минерализацией обладают подземные воды интрузивных и метаморфических пород (70–100 мг/л), максимальной — воды понта, мзотиса и миоцена (минерализация > 1 г/л). Подробно гидрохимические особенности подземных вод Западной Грузии рассмотрены в следующей главе.

Помимо зоны активного водообмена в пределах Западного Кавказа выделяют также зону сравнительно активной циркуляции, расположенную внутри зоны замедленного водообмена. Воды этой зоны, несмотря на значительную глубину от поверхности, характеризуются низкой минерализацией (до 1,5 г/л). Они приурочены к мощной (до 1000 м) толще высокопроницаемых карбонатных отложений нижнего мела. Область питания подземных вод этих отложений протягивается узкой полосой в предгорной части южного склона Большого Кавказа. Их разгрузка осуществляется в основном в акватории Черного моря и частично на суше в зонах отдельных тектонических нарушений. В результате погружения водовмещающих пород на глубины порядка 2,5–3 км воды нижнемеловых отложений характеризуются высокими температурами, достигающими иногда 100°C и более.

Подземные воды зоны замедленного водообмена в пределах Западной Грузии развиты также повсеместно. К этой зоне относятся подземные воды со скоростями движения $< 10^{-(6-7)}$ см/с. Подобные скорости обуславливаются относительно низкой водопроницаемостью водовмещающих пород, а также низкими гидравлическими градиентами. В складчатой зоне южного склона Большого Кавказа и Аджаро-Имеретии это в большинстве своем углекислые, гидрокарбонатные натриевые и натриево-кальциевые воды с минерализацией до 5 г/л. На участках более глубокой циркуляции их минерализация возрастает до 10 г/л. Циркуляция этих вод в основном приурочена к зонам разломов и высокой трещиноватости.

В пределах Грузинской глыбы подземные воды зоны замедленного водообмена характеризуются азотным и азотно-метановым сероводородным газовым составом и имеют минерализацию до нескольких десятков граммов в литре и хлоридный натриевый состав. Особое место среди подземных вод этой зоны занимают хлоридные кальциевые воды типа Лутела, формирование которых, по мнению И.М. Буачидзе, объясняется метаморфизацией морских вод в ходе диагнеза. В среднем граница этой зоны находится на глубинах 2000 м, т.е. на отметках дна котловины Черного моря.

В горно-складчатых областях в силу резкой геологической неоднородности подземный сток значительно дифференцирован по площади. Его картирование в отличие от платформенных областей нельзя осуществлять методом изолиний модуля, так как этот метод применим лишь при плавном, постепенном изменении модулей подземного стока. Поэтому при составлении карт подземного стока горно-складчатых областей [Подземный . . ., 1966] обычно используются предельные значения модуля подземного стока по отдельным водоносным комплексам в горных районах и по отдельным водоносным горизонтам для межгорных впадин. Этот метод применен и для картирования подземного стока территории Грузии, выполненного И.М. Буачидзе и С.Н. Зедгенидзе [Гидрогеология СССР, 1970].

Большой Кавказ, как сказано выше, характеризуется почти повсеместным распространением трещинных, трещинно-пластовых и трещинно-карстовых вод, дренирование которых осуществляется широко разветвленной и глубоко врезанной эрозийной и речной сетью. Главным и основным источником формирования подземных вод являются атмосферные осадки при подчиненном характере речного и снегового питания.

Наиболее благоприятные условия для подземного стока (п. с.) в пределах южного склона Большого Кавказа существуют в зоне распространения карбонатных отложений верхней юры и мела ($M_{п.с.} > 20$ л/с); сравнительно благоприятные — в Аджаро-Имеретинской складчатой зоне, где в вулканогенно-осадочных отложениях широко

распространен трещинный водоносный горизонт ($M_{п.с.} \approx 20$ л/с); наименее благоприятные — в пределах Сурамского хребта, где кристаллические и метаморфические породы имеют низкие значения модуля подземного стока ($2-5$ л/с $\cdot$ км²).

В пределах Рионского межгорного прогиба наибольшей водоносностью характеризуется мощная толща неоген-четвертичных отложений, с которой связан ряд водоносных комплексов и напорных вод. Область питания напорных вод прогиба расположена вдоль предгорий Большого Кавказа и юго-восточной части Аджаро-Имеретии. Грунтовые воды здесь имеют мощность до 60 м. Их питание осуществляется как атмосферными осадками, так и в результате 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 $7-12$ л/с $\cdot$ км².

В целом, по данным И.М. Буачидзе и С.Н. Зеденидзе, подземный сток из зоны активного водообмена для Западной Грузии достигает $358,84$ м³/с, т. е. его средний модуль на площади 27300 км² равен $13,3$ л/с $\cdot$ км². Отмечается четкая тенденция уменьшения подземного стока при движении с запада на восток, что связано с уменьшением в этом же направлении нормы атмосферных осадков.

Значения модулей подземного стока для отдельных водоносных комплексов, имеющих широкое распространение в Западной Грузии, изменяются от $0,2$ л/с $\cdot$ км² для флиша нижнего эоцена и палеоцена до $23,5$ л/с $\cdot$ км² для карбонатных пород палеогена, мела и верхней юры. От величины суммарного речного стока подземный сток Западной Грузии составляет $30,7\%$.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

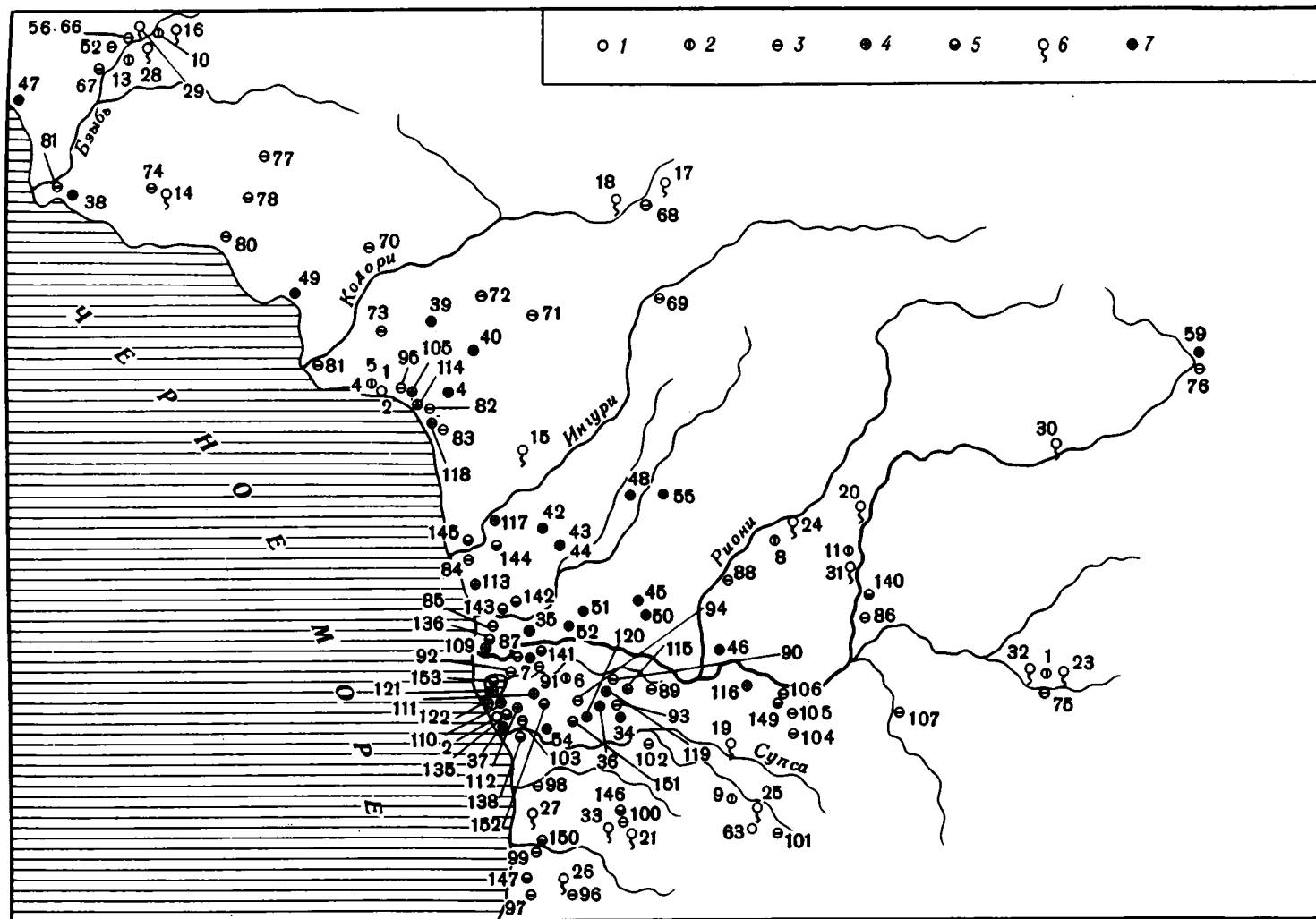
ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

На сравнительно небольшой территории Юго-Западного Кавказа площадью около 30 тыс. км² развит широкий комплекс разнообразных типов природных вод, приуроченных к распространенным здесь ландшафтным зонам. Это атмосферные осадки высокогорных и приморских районов, поверхностные воды горных рек и приморских лагун и болот, грунтовые, карстовые, углекислые минеральные, высокотермальные подземные воды, хлоридные кальциевые подземные рассолы, воды Черного моря и т. д. Схема мест отбора проб природных вод, анализы которых приведены в этой главе, показаны на рис. 6.

АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ

Атмосферные осадки являются важнейшим геохимическим агентом ландшафта, который имеет большое значение в развитии процессов выветривания и седиментогенеза. Это те первичные природные водные растворы, которые, взаимодействуя с приповерхностными частями горных пород, формируют поверхностные и подземные воды.

Регулярные режимные наблюдения за химизмом атмосферных осадков в Колхидской низменности ведутся на метеостанциях Сухуми и Кобулет. В горной части Западной Грузии химический состав атмосферных осадков не изучался. Для их характеристики были привлечены результаты режимных наблюдений, проводившихся на северном склоне Большого Кавказа (метеостанция Шаджатмаз). Результаты исследований химизма атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа и территории СССР в целом [Зверев, 1962, 1968] подтвердили предположение В.И. Вернадского [1960], что средний химический состав атмосферных осадков отдельных регионов, а горную



часть Большого Кавказа можно рассматривать как таковой, является более или менее постоянной величиной. Единичные пробы атмосферных осадков отбирались во время полевых работ 1971–1977 гг. Пробы, отобранные в Киндгах, близки по типу к осадкам, выпадающим в прибрежной части, а в Малтакве — к более удаленным от моря участкам.

Химический состав атмосферных осадков формируется в результате трех основных процессов: растворения атмосферных газов, вследствие чего образуются азотсодержащие и гидрокарбонатные ионы, выноса в атмосферу солей с поверхности морей и океанов, контролирующего содержание Na и Cl в атмосферных осадках, и частичного или полного растворения и выщелачивания пылеватых частиц, поступающих в атмосферу при ветровой эрозии поверхности континентов и служащих источником Ca, Mg, K и частично Na.

За гидрохимический атмосферный фон Кавказа принят химический состав атмосферных осадков, отобранных на станции Шатжатмаз (табл. 11), который, за исключением отдельных экстремальных случаев, связанных с привносом масс запыленного воздуха из Средней Азии или Северной Африки, достаточно полно характеризует региональные местные факторы формирования. На этот фон накладываются вторичные изменения, связанные с развитием того или иного природного процесса.

В первую очередь следует отметить влияние Черного моря, четко устанавливаемое при сопоставлении химизма атмосферных осадков, отобранных в Сухуми и Кобулет. В первом случае отбор осуществлялся на расстоянии примерно километра от берега моря, а во втором — в непосредственной близости. В районе метеостанции Сухуми средняя минерализация атмосферных осадков составляет 19 мг/л, а для метеостанции Кобулет — 78 мг/л (рис. 7, см. табл. 11). Причем основное отличие связано с содержанием ионов Cl и Na. Так, среднее содержание Cl^- в атмосферных осадках, выпавших в Кобулет в 1965 г., равно 22,5 мг/л, а Na^+ — 14,5 мг/л, для Сухуми эти параметры соответственно составляют 2,6 и 1,4 мг/л. В отдельных случаях общая минерализация атмосферных осадков в Кобулет может достигать 190 мг/л, а содержание Cl^- и Na^+ возрастать до 50 и 80 мг/л (см. табл. 11, рис. 7).

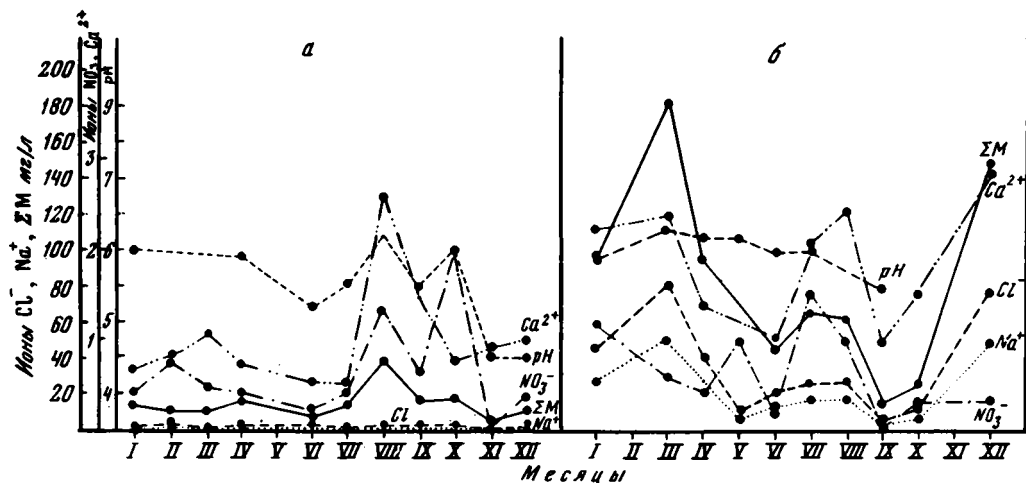
Влияние Черного моря на химизм атмосферных осадков было показано ранее для района Сочи — Красная Поляна [Зверев, 1962]. Оно выражалось в закономерном уменьшении минерализации атмосферных осадков и содержания в них Na и Cl по мере удаления от береговой зоны. В высокогорной части Большого Кавказа влияние моря практически не сказывается, поэтому содержание Na и Cl в атмосферных осадках, выпадающих на его территории, невелико (соответственно 0,5 и 0,9 мг/л) и сравнительно постоянно.

Общим для химизма атмосферных осадков Кавказа являются выдержанные концентрации азотистых соединений, имеющих атмосферное происхождение (см. табл. 11). Содержание ионов континентального золового происхождения в рассматриваемых пунктах обычно также примерно равно. Однако во время поступления запыленных масс воздуха их содержание значительно возрастает.

Концентрация водородных ионов в атмосферных осадках весьма значительна. Значения pH изменяются от 4,55 до 6,95. В среднем величина pH атмосферных осадков составляет 5,98. Отмечается некоторая связь величины pH атмосферных осадков с их минерализацией. Минимальным значениям минерализации соответствуют наименьшие показатели pH и наоборот. По-видимому, величина pH собственно атмосферных вод колеблется в пределах 4,5–5,5. Увеличение минерализации связано с привносом солей морского генезиса, а также, что особенно важно, пылеватых частиц континентального происхождения. Их взаимодействие с атмосферной влагой, заключающееся в гидролизе

Рис. 6. Схема расположения мест отбора проб природных вод

1 — атмосферных осадков; 2 — временных поверхностных водотоков и водоемов; 3 — рек; 4 — поверхностных водоемов; 5 — иловых вод; 6 — подземных вод зоны активного водообмена; 7 — подземных вод более глубоких горизонтов



силикатного и растворении карбонатного материала, и приводит к некоторой нейтрализации атмосферных осадков, выражающейся в повышении pH до 6,0–6,7.

Изменение содержания основных компонентов атмосферных осадков во времени показано на рис. 7. В прибрежной зоне наибольшая минерализация и повышенная концентрация Na^+ и Cl^- в атмосферных осадках отмечаются в осенние и зимние месяцы, когда во время штормов резко увеличивается вынос солей с поверхности моря в атмосферу. Для территории Западной Грузии также характерно увеличение минерализации атмосферных осадков в зимние и отдельные летние месяцы за счет повышения концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , что связано с увеличением запыленности атмосферы или приносом масс воздуха из засушливых районов Азии и Африки.

Таблица 11

Химический состав атмосферных осадков Западного Кавказа

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	pH	Eh, мВ	Минерализация, мг/л
1	Кундги, в 10 м от берега моря	6.06.73	6,75	+435	49,89
2	То же	17.06.73	4,55	+435	40,58
3	Малталва, в 500 м от берега моря	27.09.71	6,05	+440	10,56
	Шаджатмаз*, Большой Кавказ	VI–1965	5,5	—	4,27
	Кобулет*, на берегу моря	X–1964	6,2	—	133,95
	Шаджатмаз*, Большой Кавказ	Среднее за 1963–1965 гг.	5,97	—	11,90
	Сухуми*, в 1 км от берега моря	То же	5,98	—	17,34
	Кобулет*, на берегу моря	"	6,17	—	71,07

*Из работы Ежемесячные ... [1970].

Примечание. В табл. 11–22 номера проб соответствуют их номерам на рис. 15, 16, 17, 26, 27, 28, 39.

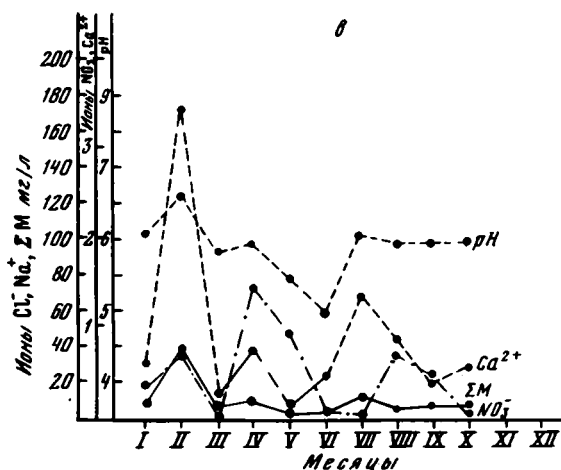


Рис. 7. Режим химического состава атмосферных осадков [Ежемесячные..., 1970]

а - Сухуми, б - Кобулет; в - Шаджатмаз

Таким образом, по характеру формирования и особенностям химического состава атмосферных осадков на Кавказе можно выделить три основные зоны: горную, равнинную и узкую прибрежную полосу, примыкающую к Черному морю. Выделенные зоны совпадают с главными типами ландшафтов района, каждому из которых должны соответствовать определенные геохимические условия [Перельман, 1961]. Химизм атмос-

ферных осадков этих зон иллюстрируется средними анализами для метеостанций Шаджатмаз (горная зона), Сухуми (равнинно-низменная зона) и Кобулет (прибрежная зона) (см. табл. 11).

Таким образом, можно сделать заключение, что атмосферные осадки на большей части Колхидской низменности и в ее горном обрамлении в течение почти всего года представляют собой гидрокарбонатные - маломинерализованные (5-15 мг/л) природные водные растворы с pH 4,5-5,5. Лишь в отдельных случаях их минерализация увеличивается до 25-40 мг/л с одновременным ростом pH до 6-7. Для узкой прибрежной полосы минерализация атмосферных осадков выше и составляет в среднем 30-70 мг/л, а в период штормов - 120-150 мг/л.

Компоненты, мг/л									
K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	$H_4SiO_4^0$	
1,51	4,53	1,5	7,2	6,8	15,6	12,2	-	0,56	
1,33	7,29	0,5	3,2	4,0	11,5	12,5	-	0,56	
0,25	0,92	0,23	1,15	1,34	2,06	3,78	-	0,83	
0,15	0,1	0,48	0,20	0,80	0,0	1,54	1,0	-	
2,25	0,51	0,74	4,65	82,10	25,50	17,20	1,0	-	
0,25	0,51	0,74	1,1	0,94	3,26	4,50	0,60	-	
0,48	1,99	1,01	1,14	2,32	4,83	4,90	0,67	-	
0,99	14,90	3,53	1,95	25,8	12,2	10,95	0,69	-	

Временные водотоки и водоемы

Особый и практически еще не изученный тип природных поверхностных вод представляют временные водотоки и водоемы. Существование временных водотоков ограничено десятками часов. В большом количестве они обычно образуются в горных районах, где приурочиваются к различным расщелинам, промоинам и т.п. Временные водоемы в различных понижениях земной поверхности существуют сравнительно дольше — от нескольких до десятков суток. Большинство из них, по существу, представляет собой лужи. На их геохимическое значение в свое время обратил внимание В.И. Вернадский [1960]. Однако они практически нигде, в том числе и на Юго-Западном Кавказе, не изучались. Систематическое изучение этих водопоявлений нами также не проводилось. Пробы из них отбирались эпизодически во время полевых работ после выпадения обильных дождей.

Минерализация временных водотоков и водоемов, как правило, невелика, и лишь в отдельных случаях превышает 100 мг/л. По особенностям химического состава они занимают промежуточное положение между атмосферными осадками и реками (табл. 12). Для сравнения в таблице приведены также результаты анализов вод постоянных ручьев, которые уже несколько более минерализованы (более 150 мг/л).

Время взаимодействия этих вод с горными породами относительно невелико, и поэтому содержание в них компонентов, входящих в состав пород, меньше, чем в постоянных водотоках и водоемах, расположенных в тех же природных (литологических, ландшафтных) условиях.

Т а б л и ц а 12

Состав вод временных и малых водотоков и водоемов

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ	Минерализация, мг/л
4	Лужа, поверхность приморской террасы	9.06.73	—	6,97	+415	152,86
5	То же	25.06.73	27	6,55	+385	57,82
6	Лужа в лесу в бассейне р. Пичоры, поверхность пойменной террасы	6.10.71	—	6,5	+395	115,5
7	Ручей, Дзиркульский массив, район распространения палеозойских гранитоидов и продуктов их выветривания	21.06.76	15	8,0	Не опр.	196,9
8	Ручей в бассейне р. Цхенискали, район распространения вулканогенно-осадочного чехла байоса	24.06.76	17	8,05	"	150,1
9	Ручей в районе Набеглави, район распространения порфиринов и продуктов их выветривания	22.09.77	17,5	8,4	"	143,29
10	Ручей временный в долине р. Авадхара, юрские филлиты	23.09.77	4,5	7,6	"	63,88
11	Ручей в долине р. Риони, порфириновая толща Байоса	4.10.77	15	7,65	"	163,53
13	Ручей временный в долине р. Авадхара, палеозойские гранодиориты	9.10.77	4,5	7,6	"	68,21

Повышенные содержания Na и Cl во временных водоемах прибрежных районов связаны с золовым привносом солевых частиц из моря. Низкие концентрации $H_4SiO_4^0$ говорят об органических источниках других содержащихся в воде компонентов.

Реки

Поверхностные речные воды являются средой, в условиях которой осуществляется транспортировка продуктов выветривания к местам формирования основной массы осадков в морях, океанах, а также происходит осадконакопление в руслах и поймах. С этой позиции речные воды следует рассматривать уже как гидрогеохимическую среду современного седиментогенеза.

Формирование химического состава речных вод осуществляется в результате совместного действия атмосферных осадков, временных поверхностных потоков и подземных вод. Особенности химического состава речных вод в значительной мере связаны с ландшафтом и геолого-структурным положением водосборного бассейна. На основании этого в пределах Юго-Западного Кавказа можно выделить три провинции, характеризующиеся различным гидрохимическим режимом: южный склон Большого Кавказа, Аджаро-Триалетскую горно-складчатую зону и собственно Колхидскую низменность. Речные воды Западной Грузии имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый состав. Однако минерализация, содержание основных компонентов и величина pH речных вод выделенных провинций далеко не одинаковы.

Это хорошо видно на гидрохимической карте (рис. 8), на которой выделены зоны различной минерализации речных вод (< 100 , $100-200$ и > 200 мг/л) и проведены

Содержание компонентов, мг/л							
K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$H_4SiO_4^0$
2,55	61,28	4,4	5,6	5,11	38,7	34,2	1,04
1,1	14,7	0,7	2,4	8,4	22,2	7,3	1,02
—	17,0	4,0	12,0	23,0	24,0	31,0	4,5
1,8	5,5	8,0	25,6	7,1	4,0	122,0	22,9
0,3	20,7	4,7	8,2	2,6	1,0	98,6	14,0
0,69	10,1	5,1	12,6	2,3	4,0	83,9	24,6
0,48	4,4	2,20	7,4	3,7	6,0	31,7	8,0
0,83	12,2	4,90	35,9	2,6	5,8	87,8	13,5
4,8	0,41	2,20	10,4	2,3	2,0	38,5	7,6

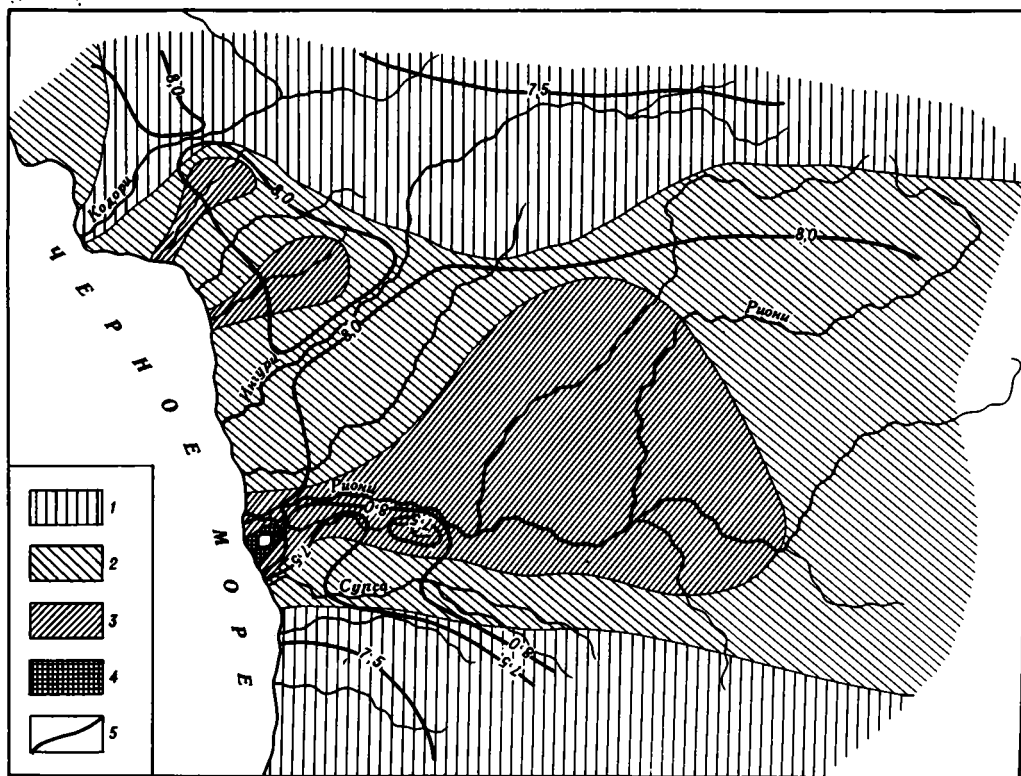


Рис. 8. Гидрогеохимическая карта поверхностных вод Юго-Западного Кавказа

Минерализация поверхностных вод (в мг/л): 1 — < 100; 2 — 100—200; 3 — > 200, 4 — участки с аномально высокой минерализацией (> 1000); 5 — изолинии величины pH поверхностных вод

изолинии концентраций в них водородных ионов. Общие закономерности изменения этих параметров следующие. Высокогорная часть Большого Кавказа и вся горная часть Аджаро-Триалетии, включая прибрежные районы к югу от устья р. Супсы, имеют минерализацию меньше 100 мг/л. Наибольшие концентрации речных вод (> 200 мг/л) характерны для собственно Колхидской низменности, а также для бассейнов рек, дренирующих высокоминерализованные подземные воды байоса (р. Окуми, среднее течение р. Хоби) и карстовые воды мела и палеогена (р. Мачара и др.). Территории, занимающие промежуточное положение между этими крайними регионами, имеют переходные величины минерализации (100 — 200 мг/л).

Значения pH речных вод южного склона Большого Кавказа изменяются в пределах 7,4—8, Аджаро-Триалетии — от 7,2 в западной части до > 8,5 в восточной и собственно Колхиды от 7,5 до 8,2 (табл. 13—15).

Разнообразие в химическом составе рек Юго-Западного Кавказа объясняется условиями гидрологического режима и особенностями литологического состава наиболее распространенных в их бассейне горных пород. Для выявления особенностей химического состава рек, дренирующих ряд характерных литологических комплексов, рассмотрено несколько бассейнов рек площадью 100—300 км² каждый, в пределах которых распространены следующие характерные для данного региона типы горных пород: гранитоиды и кристаллические сланцы докембрия — палеозоя (бассейн р. Гвандры), глинистые сланцы и песчаники нижней и средней юры (бассейн р. Мулхуры), порфири-ты, их туфы, туфобрекчии, туфопесчаники и глины морских вулканогенно-осадочных отложений байоса (верховье р. Хоби), известняки и мергели верхнего мела и палеогена

(бассейн р. Черной), туфобрекчи, туфы, андезиты, туфопесчаники среднеэоценовых морских вулканогенно-осадочных отложений (верховье р. Супсы). Рассмотрен также бассейн р. Чхеримелы, сложенный разновозрастными отложениями от морских вулканогенно-осадочных байоса до морских верхнего и среднего миоцена, включая карбонатные породы верхнего и нижнего мела.

Бассейны названных рек являются наиболее характерными для своих ландшафтных, литологических и геолого-структурных условий, поэтому особенности их химического состава и режима справедливы и для бассейнов других рек Западной Грузии, находящихся в подобных условиях (рис. 9).

Наиболее низкой минерализацией отличаются реки, дренирующие кристаллические и вулканогенно-осадочные породы. Так, для р. Гвандры средняя минерализация воды составляет 57,7 мг/л, а для р. Супсы — 81,1 мг/л. Для р. Гвандры отмечены наиболее низкие средние концентрации всех катионов и Cl. Последний в них имеет только атмосферное происхождение. Содержание Si в р. Гвандре составляет в среднем ~8 мг/л. Химический состав р. Гвандры относительно выдержан во времени, происходит лишь уменьшение минерализации в летние месяцы, во время интенсивного снеготаяния в горах.

Река Супса характеризуется более высоким содержанием Na, Mg, особенно Ca, что, по-видимому, связано с более интенсивными процессами химического выветривания. Супса имеет наиболее высокие среди рек Западной Грузии средние концентрации Si, достигающие ~9,7 мг/л. В течение года состав воды в р. Супсе и ее бассейне довольно выдержан. Максимальные величины минерализации и большинства ионов отмечаются в зимнюю межень, когда реки переходят на подземное питание, минимальные — весной, во время снеготаяния.

Реки Мулхура и Цхенисцкали, дренирующие глинистые сланцы юры, имеют сравнительно близкий состав, но поскольку в балансе первой большее значение имеет снеговое питание, то минерализация и содержание отдельных ионов в ней ниже. Среди катионов в этих реках преобладает Ca^{2+} , среднее содержание которого в р. Мулхуре 18 мг/л, а в р. Цхенисцкали 25 мг/л. Концентрация Si в обеих реках составляет 7,6 мг/л. В р. Мулхуре отмечены более высокие концентрации Na^+ и Cl^- , что связано с разгрузкой в ее бассейне минерализованных вод. Для р. Цхенисцкали характерно более высокое, по сравнению с другими реками Западной Грузии, содержание Mg, достигающее 10 мг/л. Химический состав этих рек и особенно их минерализация претерпевают значительные изменения в течение года. Так, для р. Мулхуры минерализация в зимние месяцы превышает 200 мг/л, а в паводки снижается до 50 мг/л. В бассейне р. Цхенисцкали, где нет снегового питания, минерализация изменяется соответственно от 300 до 150 мг/л.

Река Черная дренирует массив карбонатных пород палеогена и верхнего мела. Ее состав характеризуется высокими концентрациями Ca^{2+} , составляющими в среднем 36 мг/л, и минимальными Si — 5 мг/л. В течение года минерализация изменяется от 120 до 240 мг/л при выдержанном гидрокарбонатном кальциевом составе. Наибольшие значения минерализации отмечены в зимние месяцы, наименьшие — в летние.

Реки Техури и Чхеримела дренируют комплекс различных по литологическому составу разновозрастных отложений. Содержание отдельных компонентов в водах этих рек подвержено значительным изменениям, в первую очередь K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . Вместе с тем для рек Техури и Чхеримела характерна более выдержанная в течение года, по сравнению с другими реками, минерализация, так как процессы, приводящие к снижению концентрации какого-либо элемента, как правило, компенсируются повышением содержания другого. Реки с подобными условиями формирования сочетают особенности, присущие рекам, дренирующим как карбонатные, так и терригенные отложения.

Еще большей сложностью формирования химического состава характеризуются наиболее крупные реки района (Кодори, Ингури и особенно Риони; рис. 10), дре-

Т а б л и ц а 13

Химический состав рек Большого Кавказа

№ пробы	Место отбора пробы	Дренаемые породы	Дата отбора пробы	t, ° C	pH	Eh, мВ	
66	Авадхара, верховье	Палеозойские гранитоиды	9.10.77	7,8	7,5	Не опр.	
67	Авадхара, устье	Ниже сланцевой и вулканогенно-осадочной юрских толщ	9.10.77	8,1	7,45	"	
74	Черная	Известняки нижнего мела	19.10.72	9,8	7,6	+395	
77	Западная Гумиста, верховье	Глинистые сланцы средней и нижней юры	12.10.77	11,4	7,65	Не опр.	
78	Западная Гумиста, среднее течение	Известняки и мергели палеогена и верхнего мела	12.10.77	13,2	7,9	"	
68	Гвандра	Палеозойские гранитоиды и кристаллические сланцы	3.07.73	9,8	7,45	"	
73	Мачара	Известняки палеогена и верхнего мела	4.10.72	16,5	7,75	+405	
70	Амткел	То же	3.10.72	15,5	8,25	+465	
72	Гализга	Вулканогенно-осадочные отложения байоса	15.10.71	7	7,57	+415	
71	Окуми	То же	6.10.72	14,6	8,25	+495	
79	Окуми, выход из устья	Ниже распространения карбонатных пород палеогена и верхнего мела	7.10.77	12,5	8,15	Не опр.	
69	Ингури	Вулканогенно-осадочные породы байоса	19.10.71	8	7,75	+465	
76	Риони	Ниже терригенного нижнего мела	2.06.76	14	8,25	+465	
75	Дзирула	Палеозойские гранитоиды	21.06.76	17	8,6	Не опр.	

Т а б л и ц а 14

Химический состав рек Аджаро-Триалетии

№ пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	t, ° C	pH	Eh, мВ	Минерализация, мг/л	
96	Чаквисцкали, нижнее течение	20.06.76	12	8,4	Не опр.	79,7	
97	Чаквисцкали	23.09.77	17,5	8,35	"	84,06	
98	Кинтриши	20.06.76	22	7,7	"	89,1	
99	Натансби	12.06.76		7,2	"	62,9	
100	Бжуджа	12.06.76	6,9	7,35	+495	44,3	
101	Губазули, верховье	22.09.77	15,5	7,8	"	102,9	
102	Губазули, низовье	27.09.72	17,5	8,2	+390	96,8	
103	Супса	26.09.72	17,0	8,15	+465	131,9	
104	Хевисцкали, верховье	30.09.71	17,5	8,25	+370	155,0	
105	Хевисцкали, среднее течение	30.09.71	—	8,52	+415	292,0	
106	Хевисцкали, нижнее течение	3.10.71	16,0	8,45	+360	311,0	
107	Ханисцкали	4.06.73	13,7	8,05	+425	111,8	

П р и м е ч а н и е. Дренаемые породы — вулканогенно-осадочные отложения среднего эоцена.

Минерализация, мг/л	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
80,21	0,41	4,7	2,2	10,8	2,6	4,0	48,8	6,7
116,14	0,34	6,4	2,2	10,4	3,1	4,0	82,0	7,7
227,73	0,39	0,74	11,7	38,7	4,7	2,0	164,7	4,8
111,4	0,62	3,68	4,1	16,0	2,3	2,0	74,7	8,0
145,23	0,69	4,14	3,9	24,4	2,3	2,0	100,0	7,8
59,5	1,1	10,46	1,5	3,6	2,6	18,9	19,5	2,02
253,4	0,5	52,4	1,2	20,4	41,5	8,0	122,0	7,1
198,6	0,1	10,3	2,3	38,7	19,3	12,0	109,8	5,6
68,0	—	4,0	2,0	8,0	4,0	5,0	31,0	14,0
250,65	0,3	15,6	7,9	37,9	4,6	51,0	124,4	8,95
228,8	0,9	11,7	7,3	35,9	6,5	35,0	121,5	10,0
151,0	—	6,0	6,0	20,0	4,0	16,0	81,0	18,0
189,7	0,4	2,1	4,6	36,9	1,7	2,0	136,1	5,9
122,1	0,9	7,1	1,7	2,2	4,2	6,0	81,1	18,9

Компоненты, мг/л								
K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
0,4	2,8	3,6	8,4	0,04	3,4	1,0	45,1	15,0
1,86	4,6	2,2	8,6	He опр.	3,4	2,0	44,4	17,0
0,3	5,1	2,9	10,2	0,002	4,3	1,0	51,7	13,4
0,6	3,0	1,9	10,2	He опр.	4,6	5,0	32,3	5,3
0,2	3,9	0,5	5,2	"	1,8	4,0	20,7	8,0
0,48	5,29	3,4	12,2	"	4,6	4,0	59,8	13,1
0,1	0,48	3,3	12,6	"	18,5	1,0	48,8	12,0
0,2	15,9	1,6	14,8	"	16,3	2,0	67,1	14,0
—	16,0	2,0	12,0	?	4,0	1,0	75,0	45,0
—	20,0	6,0	42,0	"	10,0	27,0	159,0	28,0
—	22,0	6,0	40,0	"	10,0	23,0	165,0	45,0
0,40	14,6	1,9	13,2	"	2,5	20,6	58,6	5,6

Таблица 15

Химический состав рек Колхиды

№ пп	Реки	Дренируемые породы	Дата отбора	$t, ^\circ\text{C}$	pH	Eh, мВ
80	Гумиста, низовье	Вулканогенные юрские и карбонатные меловые породы	13.10.77	16	8,45	Не опр.
81	Кодори, низовье	Метаморфические вулканогенно-осадочные и карбонатные породы палеозоя и мезозоя	3.07.73	17,8	7,94	+430
82	Гализга, низовье	Вулканогенно-осадочные юрские и карбонатные меловые породы	16.10.71	17,3	7,9	+505
83	Окуми, низовье	То же	18.10.71	17,0	8,30	+475
84	Ингури, низовье	Метаморфические, вулканогенно-осадочные и карбонатные породы палеозоя и мезозоя	21.10.71	15	7,9	+425
85	Хоби, низовье	Вулканогенно-осадочные юрские и карбонатные меловые породы	6.06.76	19	8,1	+405
86	Риони, среднее течение	То же	7.06.73	15,2	8,15	+440
87	Риони, низовье	Метаморфические, вулканогенно-осадочные и карбонатные породы палеозоя и мезозоя	25.06.76	15,5	8,15	+365
88	Цхенисцкали	То же	11.06.73	17	8,24	+420
89	Пичора, верховье	Аллювиальные, древнечетвертичные отложения Колхиды	3.10.71	17	7,35	+485
90	Пичора, среднее течение	То же	5.10.71	18,7	7,45	+460
91	Пичора, нижнее течение	"	6.10.71	17,1	7,10	+415
92	Пичора, устье	"	6.10.71	18,7	7,65	+415
93	Оквари	"	5.10.71	16,3	7,55	+475
94	Кукань	"	6.10.71	16,3	7,35	+515
95	Тумуш	Четвертичные болотные образования	25.06.73	19	7,0	+425

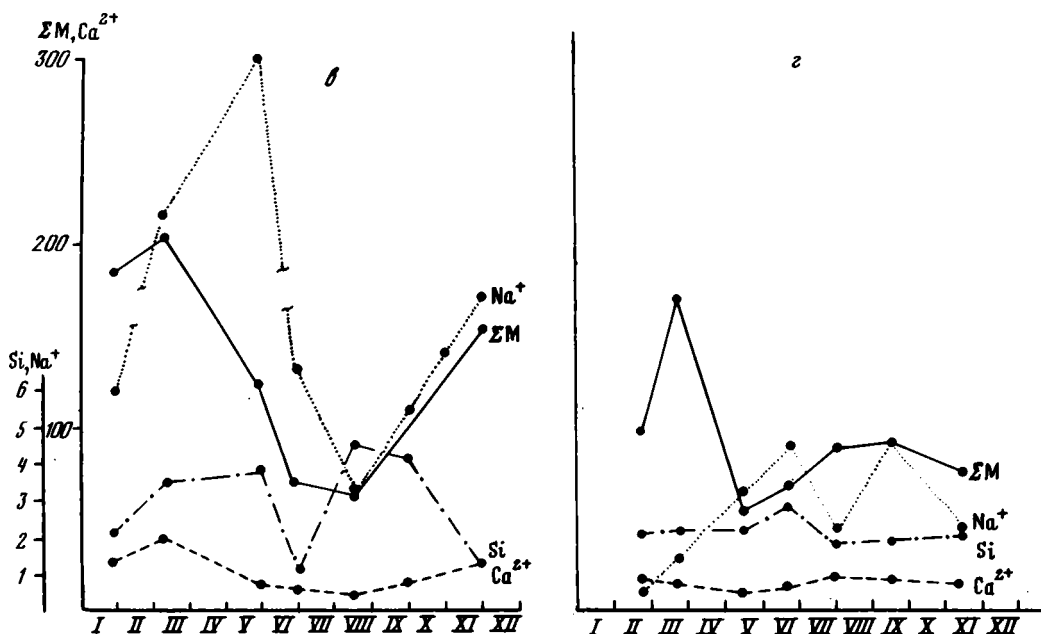
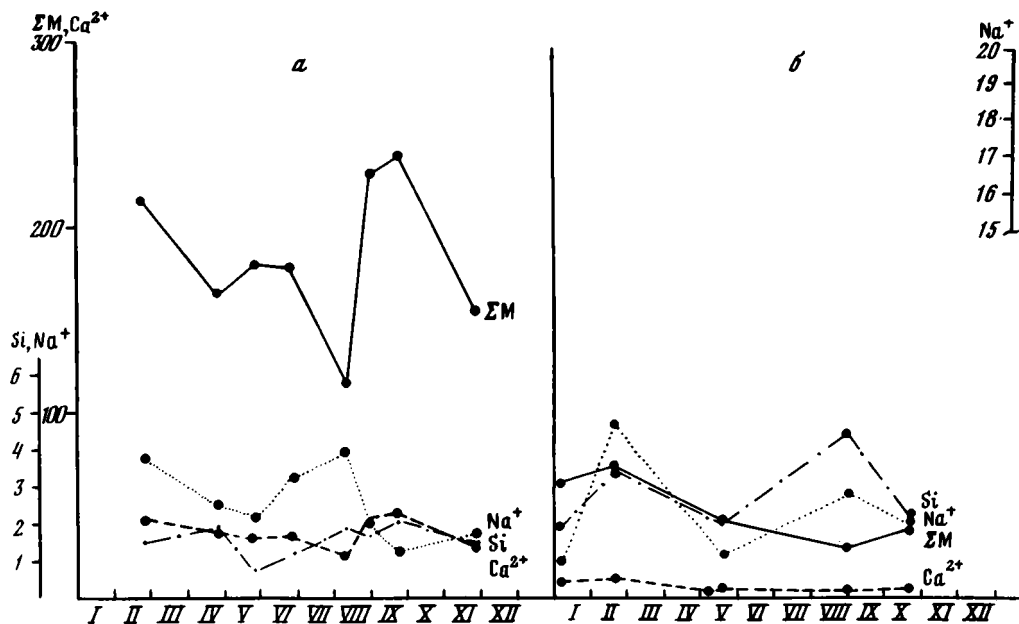
нирующие весь описанный выше комплекс горных пород. Их состав образуется в результате смешения воды многочисленных притоков, что в итоге приводит к наибольшей стабильности состава и величины минерализации.

Изучение гидрохимического режима рек Юго-Западного Кавказа показало, что наибольшие изменения химического состава во времени имеют небольшие реки и верховья крупных рек. В среднем и нижнем течении крупных рек химический состав более стабилен и не подвержен резким колебаниям, как в верховьях. Наблюдается также увеличение минерализации крупных рек вниз по течению. Это связано с тем, что верховья рек дренируют воды только зоны активного водообмена, а в низовьях в их питании участвуют также минерализованные подземные воды более глубоких водоносных горизонтов.

Минерализация, мг/л	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
147,56	0,69	4,37	4,1	24,4	2,3	2,0	102,0	7,7
97,48	0,75	7,79	2,4	11,6	1,5	14,0	48,8	10,64
186,2	—	12,0	2,0	38,0	10,0	3,2	107,0	14,0
92,34	0,34	3,9	3,4	11,2	2,3	2,0	54,0	15,2
177,0	—	9,0	4,0	28,0	6,0	18,0	94,0	18,0
139,3	0,4	3,9	2,2	26,3	2,8	3,0	93,4	7,3
210,15	0,8	12,91	5,8	32,8	2,9	25,5	124,4	5,04
217,7	0,7	3,9	4,5	42,1	5,0	6,0	146,4	9,1
199,01	0,53	12,03	7,3	28,0	2,7	23,9	119,4	5,15
463,05	2,7	29,4	14,8	64,8	14,2	10,0	317,2	9,95
363,0	—	29,0	12,0	42,0	8,0	4,0	250,0	18,0
243,0	—	12,0	5,0	40,0	14,0	38,0	106,0	28,0
1819,55	17,6	499,8	64,1	56,8	872,3	176,1	122,0	10,85
436,0	—	27,0	11,0	56,0	19,0	30,0	265,0	28,0
217,0	—	26,0	7,0	32,0	31,0	21,0	94,0	6,0
112,9	0,85	18,36	2,9	7,6	9,2	18,1	48,8	6,38

Особое место занимают равнинные реки собственно Колхиды, расположенные между р. Риони и Аджаро-Триалетской горно-складчатой системой. Среди них необходимо выделить р. Пичору, берущую начало в болотах Колхиды и впадающую в оз. Палеостомы. Химический состав р. Пичоры ранее не изучался. В литературных источниках удалось обнаружить лишь один неполный анализ, относящийся к 30-м годам.

В начале октября 1971 г. автором совместно с П.П. Тимофеевым и Л.И. Боголюбовой были проведены детальные маршрутные исследования бассейна р. Пичоры от верховьев до устья. Результаты анализа проб воды, отобранных из р. Пичоры и ее притоков, приведены в табл. 15. В верхнем течении воды реки имеют минерализацию 460—470 мг/л и характеризуются высоким содержанием Са. В среднем течение минерализация несколько уменьшается, составляя 250—350 мг/л, что происходит в основном



за счет снижения концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- . В низовьях реки минерализация воды резко увеличивается, превышая 1800 мг/л. Это связано с подтягиванием минерализованных вод из оз. Палеостоми донным противотечением, а также в результате нагона озерной воды западными ветрами.

Окислительно-восстановительный потенциал речных вод весьма выдержан, и, перечисленный по отношению к водородному электроду, он составляет +350 — +450 мВ (рис. 11). Более изменчиво значение pH, которое колеблется в пределах 7—8,5, т.е.

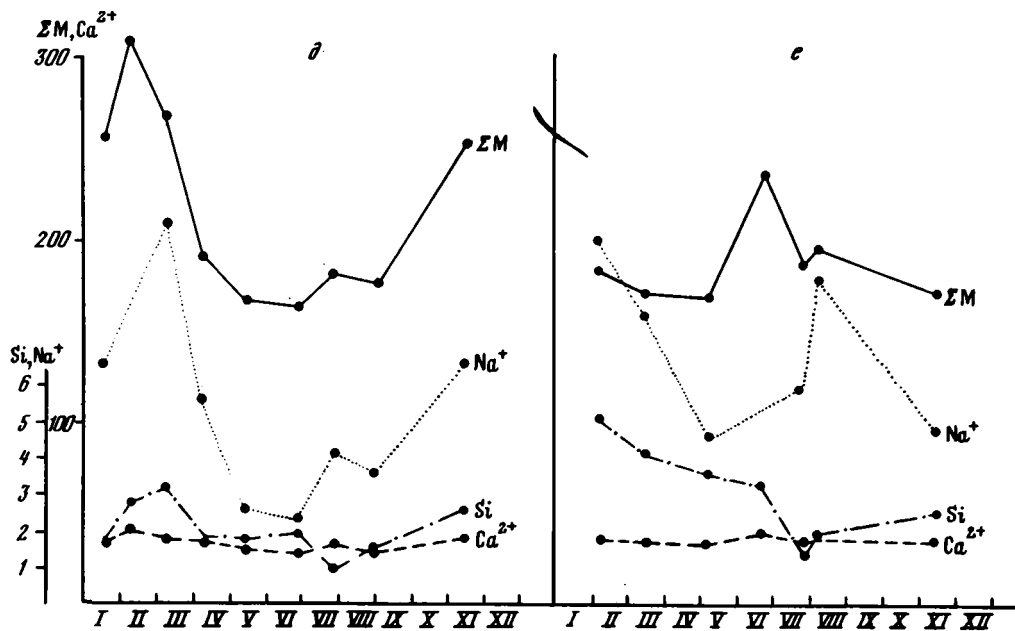
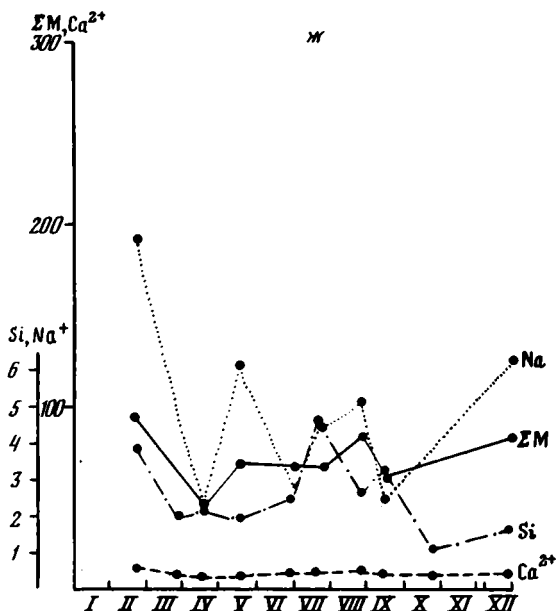


Рис. 9. Режим химического состава рек горно-складчатого обрамления Колхиды [Гидрологический..., 1936–1977]

Реки: а – Черная, б – Гвандра, в – Мулхура, г – Хоби, д – Цхенискали, е – Чхеримела, ж – Супса



от нейтральных до щелочных. При этом наблюдаются, как было сказано выше, довольно четкие и выдержанные закономерности его изменения в пространстве и времени.

Наибольшие значения pH (> 8) характеризуют речные воды восточной части Аджаро-Триалетии, что связано с широким развитием в этом районе базальтовых покровов и вулканогенно-осадочных образований. Наименьшие величины pH отмечаются в речных водах высокогорных районов Большого Кавказа и собственно Колхидской низменности, где они не превышают 7,5–7,75, а также в западной части Аджаро-Триа-

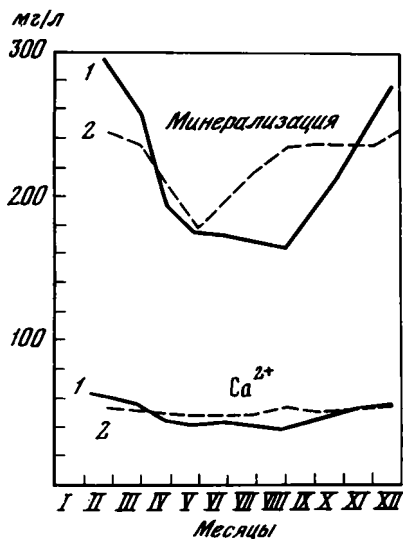


Рис. 10.

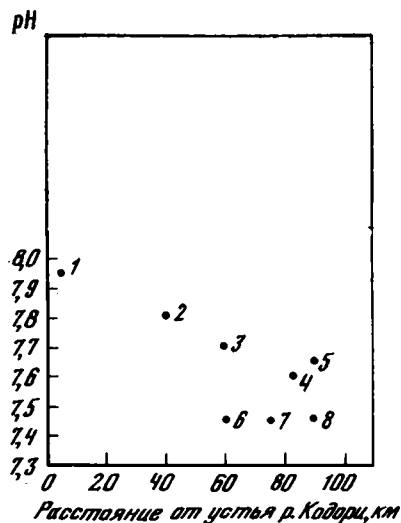


Рис. 12.

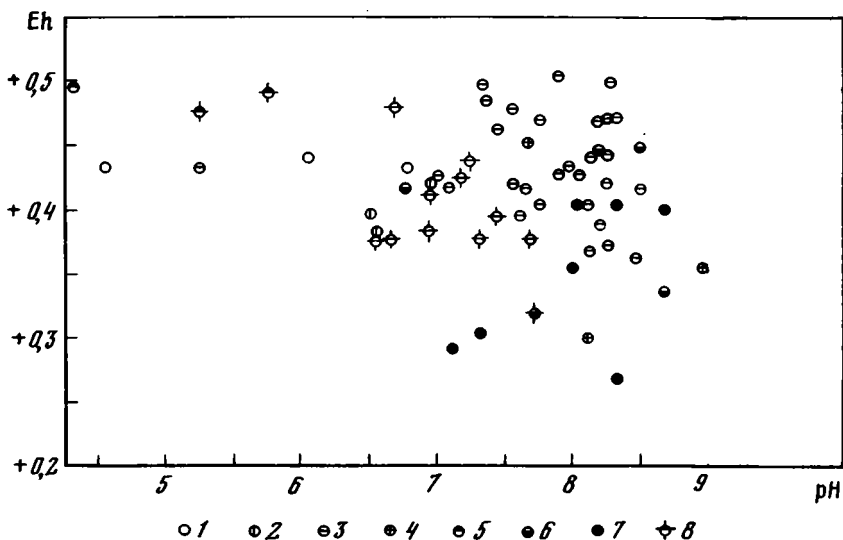


Рис. 11.

Рис. 10. Режим химического состава р. Риони [Гидрологический..., 1936–1937]
1 – Они; 2 – Сакочакидзе

Рис. 11. Замеренные величины Eh– pH атмосферных осадков и поверхностных вод Колхиды
1 – атмосферные осадки; 2 – временные поверхностные водоемы и водотоки; 3 – реки; 4 – старицы; 5 – болота; 6 – озера; 7 – лагуны и моря; 8 – иловые воды тех же водотоков и водоемов

Рис. 12. Изменение pH воды р. Кодори от верховья к устью и ее притоков 3 июля 1973 г.
1–4 – р. Кодори; притоки: 5 – Сакени, 6 – Чхалта, 7 – Хецквари, 8 – Гвандра

лети, где значения рН менее 7,5, что связано, по-видимому, с высокой нормой атмосферных осадков и наиболее интенсивным речным стоком.

Крупным рекам Кавказа присуще довольно выдержанное увеличение рН вниз по течению. Так, проведенные практически одновременно (с разницей в несколько часов, необходимых на измерение и переезд) замеры рН воды р. Кодори и ее основных притоков показывают закономерное его изменение от 7,4 в верховьях до 7,95 в нижнем течении (рис. 12). Подобная картина установлена и для р. Гумисты.

Следует также указать и на изменение рН в реках Большого Кавказа во время паводков, вызываемых ливневыми дождями. В это время в речных водах резко увеличивается количество взвешенного материала, что приводит к активизации процессов гидролиза алюмосиликатных минералов непосредственно во время переноса, а это, в свою очередь, способствует увеличению рН воды в низовьях крупных рек до 8–8,2.

В целом поверхностные речные воды Колхидской низменности и ее горно-складчатого обрамления можно охарактеризовать как маломинерализованные (50–450 мг/л) нейтральные или слабощелочные природные водные растворы гидрокарбонатного кальциевого состава.

Поверхностные водоемы

Воды поверхностных водоемов Колхиды – болот, озер и лагун, за исключением оз. Палеостоми, – изучены слабо.

В недалеком прошлом большая часть Колхиды была заболочена. Ныне в результате целенаправленных мелиоративных работ значительная часть ее осушена. Сохранившиеся болота имеют низинный характер. Они формируются за счет атмосферных осадков, паводковых речных вод и частично разгрузки подземных вод. Состав болотных вод бассейна р. Пичоры в определенной степени отражает состав основной дрены – р. Пичоры и ее главных притоков – рек Оквари и Кукани (см. табл. 15).

Приведенные обследования Пичорских, Анаклийского, Набадского и Очамчирского болот показали, что они имеют сравнительно маломинерализованные воды. Наибольшей минерализацией воды (~ 450 мг/л) характеризуется Анаклийское болото. Другие болота имеют значительно меньшие значения минерализации (37–112 мг/л). Химический состав воды Анаклийского болота хлоридно-сульфатный натриевый, Очам-

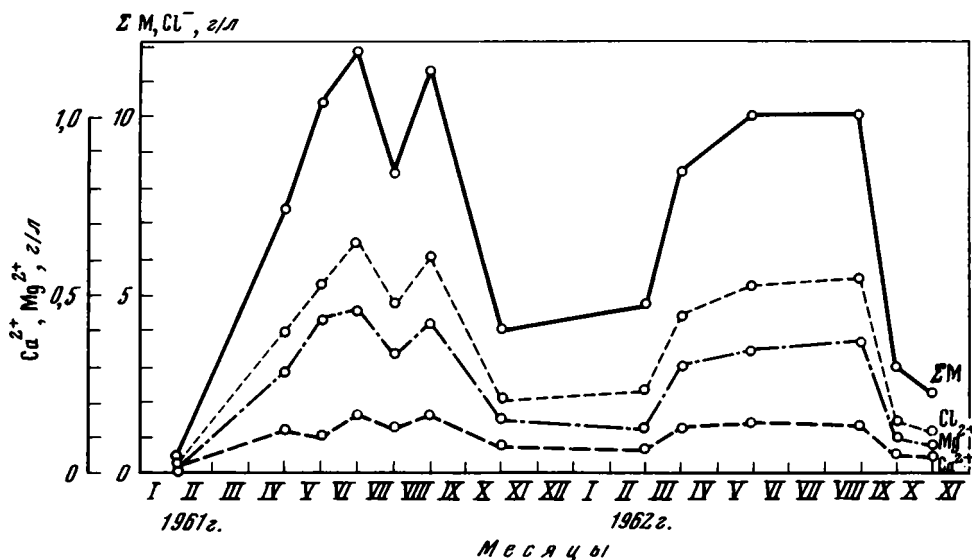


Рис. 13. Режим химического состава воды оз. Палеостоми [Гидрологический..., 1936–1977]

Таблица 16
Химический состав поверхностных водоемов Колхиды

№ пробы	Водоем	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ	Минерализация, мг/л
108	Озеро на поверхности пойменной террасы	25.06.73	22	6,75	+415	125,48
109	Сток с Набадского болота	30.05.76	18	5,35	+435	57,1
110	Болото Григолетти	18.06.76	17,5	6,35	+455	37,2
111	Озеро Имнати	23.06.76	Не опр.	7,15	Не опр.	177,3
112	Канал Додабера, дренирующий приморские болота	23.06.76	18	8,0	"	267,4
113	Анаклийское болото	21.10.71	17	4,3	495	449,6
114	Болото Очамчиры	12.10.71	17	7,3	+305	112,0
115	Старица в долине р. Пичоры	3.10.71	16,5	7,65	+450	413,0
116	Старица в пойме р. Риони	3.10.71	19,5	8,95	+365	152,0
117	Старица в пойме р. Ингури	21.10.71	18	8,1	+300	261,0
118	Старица в устье р. Гализги	16.10.71	17,3	8,5	+445	601,0
119	Озеро Гуялькари	3.10.71	17	8,2	+440	312,0
120	Озеро Малый Нарionali	28.09.71	23	8,65	+335	336,0
121	Озеро Палеостоми	6.10.71	19,3	8,65	+400	8210,3
122	Прибрежная лагуна	18.09.71	24,5	8,03	+405	17567,2

чирского – гидрокарбонатный натриевый, Набадского – гидрокарбонатный кальциевый (табл. 16). Для Анаклийского болота характерно повышенное по сравнению с другими болотами и поверхностными водоемами, за исключением лагун, содержание Cl^- и Na^+ . Оно связано с интенсивным выносом солевых частиц с поверхности моря и последующим ветровым переносом в сторону берега. Определенную роль в этом процессе играют и атмосферные осадки, которые во время выпадения захватывают из атмосферы находящиеся там частицы соли.

Болотные воды характеризуются наибольшими значениями концентраций водородных ионов среди всех природных вод Западной Грузии. Величины pH, близкие к 4, замерены нами на Анаклийском болоте. В других болотах pH несколько выше (до 6). Поскольку болота Колхиды в подавляющем большинстве низинные, то во время паводка pH в них может повышаться до значений, характеризующих паводковые речные воды. Eh болотных вод весьма высок и составляет примерно +500 мВ.

Озера Колхиды по генезису подразделяются на болотные, старичные и лагунные. Озера болотного генезиса (оз. Имнати и др.) наименее минерализованы. По составу их воды близки к водам современных болот и характеризуются величинами pH менее 7,2. Происхождение озер старичного типа (оз. Нарionali, Гуялькари и др.) связано с миграцией рек, в частности р. Риони от границы Колхиды с Аджаро-Имеретией на север до ее современного русла. Химический состав их вод в настоящее время близок составу воды дренирующей центральную часть Колхиды р. Пичоры.

Находящиеся на побережье Черного моря озера лагунного типа (оз. Палеостоми и др.) формируют свой состав в результате атмосферного питания, поверхностного стока и морских вод, поступающих в лагуны во время штормов и нагонных ветров западных румбов. В результате их взаимодействия наблюдается резкая неоднородность химического состава озерных вод во времени. Минерализация вод оз. Палеос-

	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
1,3	24,45	3,2	7,6	15,8	25,5	46,4	1,23	
0,8	1,8	0,7	10,2	1,8	4,0	32,9	4,9	
0,6	3,5	2,1	3,2	5,0	2,0	17,0	3,8	
1,0	28,3	5,2	15,6	31,9	6,0	87,3	2,0	
2,3	13,6	8,5	39,2	8,5	11,0	173,3	11,0	
1,4	115,9	9,8	16,2	99,3	171,1	24,4	11,5	
—	12,0	4,0	7,0	12,0	7,0	56,0	14,0	
—	48,0	7,0	48,0	41,0	1,0	240,0	28,0	
9,0	9,0	6,0	22,0	10,0	15,0	84,0	6,0	
—	5,0	8,0	46,0	6,0	20,0	165,0	11,0	
—	75,0	11,0	85,0	101,0	50,0	265,0	14,0	
—	10,0	8,0	50,0	6,0	7,0	203,0	28,0	
2,0	18,0	6,0	54,0	12,0	7,0	219,0	18,0	
104,7	2545,2	236,5	121,6	4353,1	658,2	183,0	8,0	
239,7	5200,5	739,1	201,0	9498,0	1518,1	170,8	10,1	

томи изменяется от 0,5 до 12 г/л при сохранении постоянного хлоридного натриевого состава (рис. 13). Необходимо отметить, что колебания минерализации и содержания отдельных компонентов в разные годы неодинаковы. Наименьшие значения минерализации характерны для зимних месяцев, наибольшие — для летних. Изменение содержания $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$ происходит синхронно с минерализацией. Среди других компонентов следует отметить сравнительно высокое содержание сульфатов (200–850 мг/л), а также преобладание Mg^{2+} над Ca^{2+} . В среднем минерализация воды оз. Палеостомы составляет 6 г/л, содержание Ca^{2+} — 110, Mg^{2+} — 220, SO_4^{2-} — 450 и Si — 1,96 мг/л.

Прибрежные озера и лагуны имеют низкие концентрации водородных ионов, их pH составляет 8,3–8,9, а Eh колеблется от +300 до +450 мВ.

ЧЕРНОЕ МОРЕ

Черное море — уникальный внутренний водоем, связь которого с океаном очень ограничена. В результате его соленость значительно меньше, чем у океанической воды и составляет 17–18‰ в поверхностных и 21–22‰ в более глубоких частях.

Изоляция Черного моря привела к тому, что в нем отсутствуют глубинные течения и глубокая вертикальная циркуляция, а это, в свою очередь, явилось причиной того, что ниже 200 м образовалась маловентилируемая зона, характеризующаяся полным исчезновением кислорода и появлением H_2S .

Это хорошо известные общие гидрохимические закономерности были подтверждены также и для юго-восточной части Черного моря, изучение которой осуществлялось во время рейса нис "Академик Сергей Вавилов" в июле 1974 г. (рис. 14).

На основании химических анализов проб (табл. 17), отобранных во время рейса,

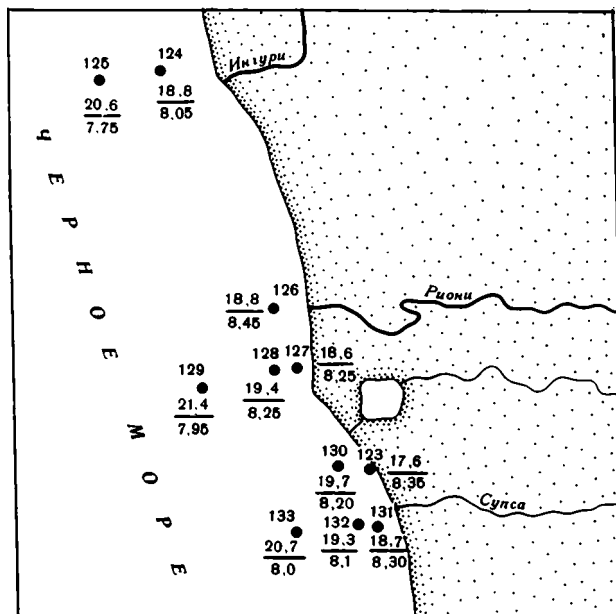


Рис. 14. Схема расположения мест отбора проб придонных вод в юго-восточной части Черного моря

123—133 — номера проб; в числителе — минерализация (в г/л), в знаменателе — pH

Таблица 17

Химический состав воды Черного моря в районе, прилегающем к Колхидской низменности

№ пробы	Дата отбора глубина, м	t°, C	pH	Eh, мВ	Минерализация, г/л	Компоненты, мг/л			
						K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	
123	18.09.71 1	24	8,35	+405	17,6437	239,7	5200,5	739,1	
124	18.07.74 50	14	8,05	+400	18,8026	195,0	6082,8	463,9	
125	18.07.74 120	8	7,75	+405	20,6933	195,0	6711,4	524,2	
126	18.07.74 15	17	8,45	+425	18,8335	190,0	6109,3	457,9	
127	18.07.74 15	17	8,25	+395	18,6219	190,0	6038,4	463,9	
128	18.07.74 50	8	8,25	+385	19,4044	195,0	6316,0	488,0	
129	18.07.74 460	6	7,98	+145	21,4622	195,0	6982,1	548,3	
130	19.07.74 58	8	8,21	+265	19,6892	198,0	6030,6	714,0	
131	19.07.74 74	9	8,30	+395	18,7095	195,0	5704,9	689,4	
132	19.07.74 70	—	8,1	+405	19,3241	198,0	5900,9	707,8	
133	19.07.74 235	—	8,0	+355	20,7009	200,0	6332,8	763,2	

можно сделать следующие выводы. В поверхностной части моря до глубин 10 м минерализация воды менее 18 г/л. В интервале глубин 10–50 м она увеличивается до 19 г/л, а 50–100 м – до 21 г/л. На глубинах 300 м минерализация воды превышает 21 г/л. Соответственно происходит и увеличение концентрации Na^+ и Cl^- – основных компонентов, определяющих минерализацию морской воды. Так, концентрация Na изменяется от 5200 мг/л в поверхностных частях моря до 6982 мг/л в наиболее глубокой из исследованных точек, а Cl соответственно от 9498 до 11742 мг/л. Содержание Ca невелико и составляет 220–255 мг/л. Характерно некоторое увеличение концентрации Ca с глубиной. Содержание K довольно выдержанно. Наблюдается и отчетливое увеличение с глубиной концентрации Si. Так, содержание H_4SiO_4^0 в поверхностных частях моря составляет 0,4–0,6 мг/л, а на глубинах > 100 м увеличивается до 2–5 мг/л.

Следует также отметить весьма интересную закономерность распределения в юго-восточной части Черного моря Mg, который в отличие от других химических элементов изменяет свое содержание не только по вертикали, но и по площади. Так, к северу от устья р. Риони его концентрация в морской воде на всех глубинах менее 550 мг/л (минимальная – 460 мг/л), а к югу – более 600 мг/л (максимальная – 760 мг/л). Одновременно происходит и некоторое увеличение содержания Mg с глубиной.

Как сказано выше, отсутствие вертикальной циркуляции в Черном море определяет своеобразие газового состава, что, в свою очередь, обуславливает увеличение Eh и pH, а Eh изменяется от +400 мВ в поверхностных частях моря до +150 мВ на глубинах 400–500 м. Величина pH в поверхностных частях превышает 8, а в отдельных

Компоненты, мг/л									
	Ca^{2+}	Br^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	HBO_2	H_4SiO_4^0	Al_2O_3
	201,0	35,7	9498,0	1518,1	170,8	24,0	12,5	Не опр.	Не опр.
	237,3	38,6	10095,6	1476,1	201,3	6,0	4,0	0,56	0,02
	245,3	37,3	11169,6	1600,3	189,1	6,0	4,0	2,80	0,010
	221,4	33,3	9952,9	1670,3	189,1	6,0	2,0	0,38	0,004
	221,4	35,2	10024,0	1448,1	189,1	6,0	4,0	0,45	0,002
	225,4	36,2	10525,2	1439,9	176,9	24,0	Сл.	0,45	0,003
	253,1	36,4	11742,4	1495,8	201,3	6,0	Сл.	5,33	0,010
	242,7	36,7	10740,0	1489,6	231,8	–	4,0	1,01	0,002
	232,5	31,7	10167,2	1481,8	195,2	6,0	4,0	0,45	0,010
	242,7	32,5	10525,2	1497,8	207,4	6,0	4,0	1,01	0,016
	252,7	35,6	11312,8	1575,2	219,6	–	4,1	2,24	0,010

частях моря достигает 8,25–8,35. На глубинах 200–500 м рН несколько снижается и составляет 7,95.

Приведенные данные показывают, что гидрохимические условия изученной 5-километровой прибрежной части Черного моря не являются идентичными для всей толщи морской воды. Наблюдается закономерное увеличение солености и содержания большинства компонентов с глубиной. Исключение составляет Mg, распределение которого изменяется по площади.

ИЛОВЫЕ ВОДЫ

Иловые воды современных бассейнов осадконакопления Колхиды ранее не изучались. Их исследования проводились во время полевых работ 1971, 1974, 1976 гг.

В первые два года оценивались (in situ) геохимические показатели среды бассейнов континентального и морского осадконакопления. В 1976 г. были отобраны пробы ила объемом 2–3 кг донных и пойменных отложений основных рек, ряда болот и озер. В лаборатории из этих проб методом центрифугирования на ультрацентрифуге были выделены иловые воды объемом 100–150 см³. Их химический анализ был выполнен следующим образом. Анионы определялись в гидрохимической лаборатории Института курортологии, K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, SiO₂ — в химической лаборатории ИГЕМ АН СССР методами пламенной фотометрии и атомной адсорбции.

Результаты химического анализа исследованных нами иловых вод донных отложений рек, болот, озер сведены в табл. 18.

Иловые воды современных пойменных и русловых отложений рек Колхиды представляют собой сравнительно маломинерализованные природные водные растворы. Минерализация рассматриваемых проб колеблется от 320,8 мг/л в иловых водах рус-

Т а б л и ц а 18

Состав иловых вод современных осадков рек и поверхностных водоемов

№ пробы	Река, водоисточник	Фация	рН	Еh, мВ	Минерализация, мг/л		
						К ⁺	
140	Риони, верховье	Русловая	8,1	+465	549,8	5,9	
141	Риони, нижнее течение	"	7,8	+395	320,8	3,8	
145	Ингури	"	7,3	+375	499,1	28,0	
144	"	Пойменная	7,2	+435	372,7	12,2	
143	Хоби	Русловая	7,45	+395	622,2	5,2	
142	"	Пойменная	7,2	+425	505,5	6,4	
138	Супса	Русловая	6,85	+415	751,7	9,7	
129	"	"	6,85	+395	636,5	15,6	
149	Хевисцкали	Пойменная	7,7	+335	634,5	8,8	
146	Бжуджа	Русловая	6,75	+465	404,6	3,0	
150	Натанеби	"	6,7	+375	393,4	4,6	
147	Чаквисцкали	"	6,55	+375	435,3	2,7	
136	Большое Набадское болото	Болотная	5,25	+475	453,7	2,8	
135	Болото Григолетти	"	5,75	+490	245,7	6,8	
152	Озеро Имнати	Озерная маломинерализованная	6,4	Не опр.	274,5	3,6	
151	Озеро Малое Нарioni	То же	7,7	+315	289,9	3,0	
153	Озеро Палеостоми	Лагунная	7,1	+290	15033,2	199,9	

ловых отложений нижнего течения р. Риони до 751,7 мг/л в русловых отложениях р. Супсы. Необходимо отметить, что минерализация и содержание большинства компонентов в иловых водах, выделенных из отложений с преобладанием песчаных фракций, выше, чем в случае преобладания глинистых (499,1 и 372,1 мг/л соответственно в отложениях р. Ингури, 622,2 и 505,5 мг/л – р. Хоби и 751,7 и 636,5 мг/л – р. Супсы). В большинстве своем это гидрокарбонатно-кальциевые, реже кальциево-натриевые (реки Супса, Бжуджа, Натанеби) воды. Для большинства иловых вод речных отложений характерно высокое содержание SiO_2 . Так, в иловых водах русловых отложений рек Супсы и Хевисцкали концентрации H_4SiO_4^0 достигают 68,3 мг/л. В то же время воды илов, содержащих больше тонкодисперсной фракции, имеют более высокие концентрации H_4SiO_4^0 , чем с преобладанием песчаного материала (44,5 мг/л против 19,5 в иловых водах русловых отложений р. Ингури).

Значения pH иловых вод, замеренные *in situ*, колеблются в пределах 6,55–8,1. Значения выше 7 характерны для иловых вод рек Большого Кавказа и Колхиды, меньше 7 – для рек Аджаро-Триалетин. Величины Eh иловых вод речных отложений составляют от +195 до +465 мВ. Причем наибольшие его значения характерны для иловых вод отложений, характеризующихся наибольшей песчанистостью, а наименьшие – глинистостью. По-видимому, это связано с более высоким содержанием органики в глинистых отложениях.

Иловые воды донных отложений современных болот пресноводных озер Колхиды также представляют собой маломинерализованные водные растворы. Минерализация рассмотренных проб колеблется от 245,7 мг/л в болоте Григолетти до 453,7 мг/л в Набадском болоте. Последнее значение, очевидно, связано с влиянием Черного моря, так как в иловых водах донных отложений Набадского болота обнаружено много Cl – 84,8 мг/л и Na – 67,3 мг/л. Минерализация иловых вод донных отложений пресноводных озер Колхиды составляет 274,5 мг/л в оз. Имнати и 289,9 мг/л в оз. Малое

Содержание компонентов, мг/л

	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{3+}	Mn	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	H_4SiO_4^0	Fe^{3+}
	20,8	24,6	71,2	0,015	5,7	2	402,8	16,8	0,091
	18,1	6,0	45,3	3,76	11,7	2	199,2	34,7	0,049
	18,0	7,4	70,0	0,02	14,9	2	339,3	19,5	0,049
	26,7	10,6	35,4	0,52	9,6	2	231,9	44,3	0,049
	19,0	12,7	116,3	0,37	9,6	3	456,4	68,3	0,049
	20,2	7,3	77,8	1,37	17,3	2	305,1	66,4	0,049
	34,9	25,4	101,4	5,41	16,7	2	512,6	49,0	0,049
	50,4	19,5	62,9	2,71	10,6	3	427,1	47,4	0,049
	59,5	10,1	77,6	0,015	10,6	2	407,6	68,3	0,049
	48,6	9,6	35,6	0,039	10,6	2	268,5	26,7	0,049
	10,7	28,3	39,5	0,039	13,1	2	272,9	35,8	0,049
	9,6	19,7	60,4	3,55	9,2	3	292,9	37,8	0,049
	67,3	8,7	68,9	0,22	84,8	2	213,6	5,6	0,049
	8,2	18,8	11,3	0,31	20,6	2	122,0	56,0	14,14
	38,7	3,7	15,3	0,054	6,0	31,9	122,3	88,0	0,049
	19,0	14,9	75,8	0,015	12,8	2	309,9	29,3	0,049
	2616,9	336,1	2187,4	0,054	7490,2	1902,1	273,3	27,2	0,37

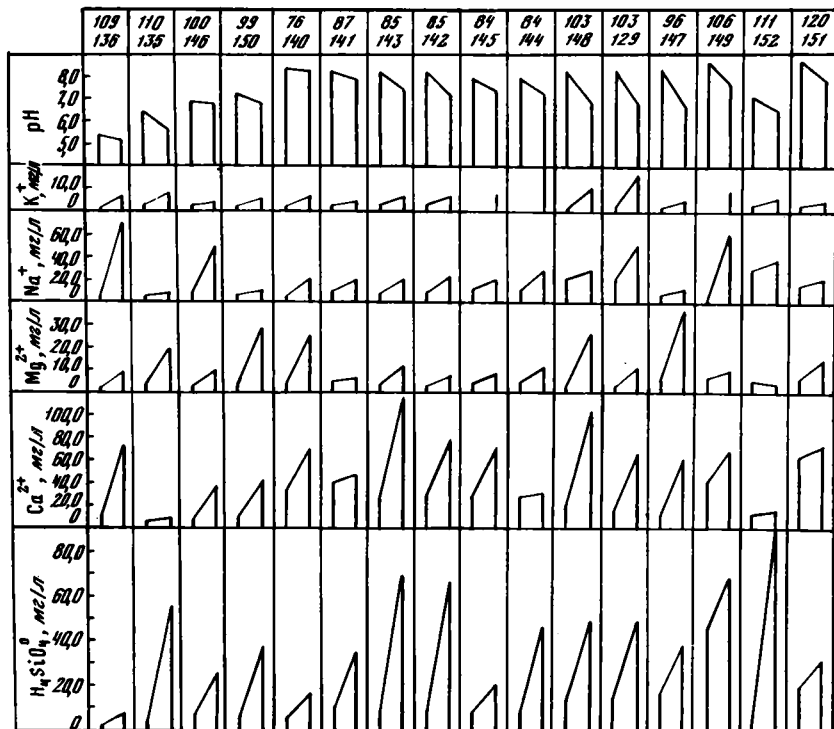


Рис. 15. Изменение величины pH и концентрации K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и $H_4SiO_4^0$ от поверхностных вод (в числителе – номер пробы) бассейнов современного осадконакопления (в знаменателе – номер пробы) к иловым водам тех же водоемов. 109, 136 – Набадское болото; 110, 135 – болото Григолетти; 100, 146 – р. Бжуджа, русло; 99, 150 – р. Натанеби, русло; 76, 140 – р. Риони, верховье, русло; 87, 141 – р. Риони, низовье, русло; 85, 143 – р. Хоби, русло; 85, 142 – р. Хоби, пойма; 84, 145 – р. Ингури, русло; 84, 144 – р. Ингури, пойма; 103, 148 – р. Супса, русло; 103, 129 – р. Супса, пойма; 96, 147 – р. Чаквисцали, русло; 106, 149 – р. Хевисцали, русло; 111, 152 – оз. Имнати; 120, 151 – оз. Малое Нарionaли

Нарионали. Таким образом, можно считать, что в большинстве случаев воды иловых донных отложений болот и озер Колхиды имеют минерализацию 200–300 мг/л и характеризуются гидрокарбонатным анионным составом. Катионный состав разнообразен. Среди катионов могут преобладать Na (оз. Имнати), Mg (болото Григолетти) и Ca (оз. Малое Нарionaли). Для всех водоемов характерны довольно высокие величины pH: для болот – 5,25–5,75, для озер – 6,4–7,7. Иловым водам болот свойственны высокие значения Eh от +475 до +490 мВ.

Среди проб иловых вод донных отложений Колхиды особняком стоит проба, отобранная в оз. Палеостоме. Минерализация иловых вод составляет более 15 г/л. Это минерализованный раствор с высоким содержанием Cl и SO_4 (более 4 г/л), Na и Ca (более 2 г/л).

Химизм иловых вод современных донных отложений континентальных водоемов и водостоков нельзя рассматривать в отрыве от состава вод озера, болота или реки. Их сравнение (рис. 15) показывает, что во всех случаях минерализация и содержание рассматриваемых нами компонентов в иловых водах выше, чем в водах соответствующего бассейна или реки. Это говорит о том, что процессы взаимодействия между иловыми водами и минеральным веществом осадка приводят к мобилизации из твердой в жидкую фазу целого ряда компонентов. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже при обсуждении диагенетических процессов.

В заключение еще раз подчеркнем, что в целом иловые растворы всех полученных нами проб оказались более минерализованными, чем воды соответствующих водотоков, с большим содержанием всех катионов, в том числе и водородных ионов, мобилизация которых, по-видимому, связана с разложением органики.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Гидрогеохимические особенности подземных вод Юго-Западного Кавказа теснейшим образом связаны с их гидродинамическим режимом. Как показано выше, изучаемая территория может быть подразделена на два основных гидрогеологических подрайона: горные сооружения, занимающие большую часть района, и собственно Колхидская низменность, примыкающая непосредственно к Черному морю.

В пределах горных сооружений в разрезе обычно выделяют две гидродинамические зоны: активного водообмена и глубокой циркуляции. Первая охватывает толщу горных пород выше местных базисов дренирования и характеризуется нисходящим типом циркуляции подземных вод. Для второй зоны типична более глубокая и длительная циркуляция, во время которой подземные воды обогащаются рядом химических соединений, основным источником которых являются минеральные вещества горных пород. В районах альпийской складчатости, в том числе на Кавказе, воды глубинной циркуляции обычно обогащены углекислотой.

В пределах равнинных частей района зона активного водообмена может находиться как выше, так и ниже местных базисов дренирования. Она обычно имеет небольшую мощность (до первых сотен метров, чаще десятки) и в ряде случаев характеризуется напорным режимом. Минерализация подземных вод этой зоны обычно невелика и редко превышает 1 г/л. В предгорных равнинах и в Колхидской низменности смена зон различной интенсивности водообмена происходит в горизонтальном направлении по направлению движения подземных вод от областей питания в пределах Большого Кавказа к области разгрузки — Черному морю. Характерная особенность гидродинамики равнинной части Юго-Западного Кавказа в пределах Колхидской низменности — наличие на глубинах 1500–3000 и в хорошо проницаемых карбонатных отложениях верхнего мела подземных вод сравнительно активного водообмена (см. рис. 5).

Геохимические особенности подземных вод Юго-Западного Кавказа обусловлены главным образом двумя основными факторами: динамикой подземных вод и литологией водовмещающих пород, являющихся источником поступающих в подземные воды химических элементов. В соответствии с этим ниже рассматриваются гидрогеохимические особенности подземных вод Юго-Западного Кавказа.

Воды зоны активного водообмена

Подземные воды зоны активного водообмена горной части Юго-Западного Кавказа приурочены к различным, начиная от докембрийских и палеозойских и кончая палеогеновыми, литолого-стратиграфическим горизонтам. Они относятся к гидрогеологическим областям трещинных вод кристаллического субстрата Большого Кавказа, к водонапорным системам складчатой зоны южного склона Большого Кавказа и к водонапорным системам Аджаро-Триалетской складчатой зоны. Эти области занимают возвышенное положение, имеют глубоко расчлененный рельеф (до 1,5–2 км) и характеризуются значительной дислоцированностью пород, что приводит к сравнительно глубокому проникновению подземных вод в верхнюю часть земной коры.

Питание подземных вод зоны активного водообмена осуществляется в результате как инфильтрации атмосферных осадков, так и таяния широко распространенных в центральной части Большого Кавказа ледников и снежников.

Центральную, наиболее возвышенную часть Большого Кавказа занимает кристаллическое ядро. Этот комплекс докембрийских и нижнепалеозойских метаморфических формаций и палеозойских и мезозойских гранитоидов в поверхностной части сильно

Таблица 19

Химический состав подземных вод зоны активного водообмена

№ пп	Местоположение водоисточника	Водовмещающие породы	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ
14	Черная речка	Известняки нижнего мела	3.10.72	9,5	8,05	+390
15	Речкисцкали	То же	11.10.72	11,3	8,1	+440
16	Бассейн р. Авадхары	Гранодиориты палеозоя	17.10.72	5	6,6	+430
17	Бассейн р. Гвандры	То же	3.07.73	10	6,8	+455
18	Бассейн р. Кодори	Глинистые сланцы	3.07.73	11	6,8	+395
19	Долина р. Супсы	Вулканогенно-осадочные отложения эоцена	26.09.72	19	8,2	+390
20	Долина р. Риони	Глинистые сланцы	2.06.76	11	7,85	+395
21	Долина р. Бжуджи	Вулканогенно-осадочные отложения эоцена	12.06.76	9,5	7,0	+435
22	Зеленый Мыс	Кора выветривания	20.06.76	17	6,85	+370
23	Дзирульский массив	Кора выветривания гранитоидов	21.06.76	12	7,15	+420
24	Бассейн р. Цхенисцкали	Вулканогенно-осадочные отложения байоса	24.06.76	16	7,6	+415
25	Вблизи Набеглави	Вулканогенно-осадочные	22.09.77	12,5	6,57	"
26	Долина р. Чаквисцкали	Кора выветривания	23.09.77	12	6,7	Не опр.
27	То же	Кора выветривания	23.09.77	16	6,4	"
28	Долина р. Авадхары	Сланцы лейаса	1.10.77	5,5	7,45	"
29	Долина р. Авадхары	Гранодиориты палеозоя	9.10.77	7	7,55	"
30	Меквети	Вулканогенно-осадочные отложения байоса	4.10.77	12	7,35	"
31	Шиосцхаро	Глинистые песчаники юры	4.10.77	12,5	7,6	"
32	Дзирульский массив	Гранитоиды палеозоя	21.06.76	12	7,55	+430
33	Долина р. Бжуджи	Андезиты эоцена	12.06.76	10	5,7	+440

раздроблен трещинами выветривания. В возвышенных частях кристаллические массивы гидрогеологически раскрыты и хорошо дренированы.

Подземные воды активного водообмена кристаллического комплекса в пределах Большого Кавказа и других горных сооружений характеризуются наименьшей минерализацией среди всех других типов подземных вод. Обычно она имеет значения 0,1–0,3 г/л, а в пределах наиболее возвышенных частей Большого Кавказа – около 0,1 г/л. Характерным примером подобных вод может служить источник, выходящий из палеозойских гранитоидов в верховьях р. Авадхары (табл. 19). Его воды имеют гидрокарбонатный кальциево-натриевый состав и минерализацию 101,3 мг/л при весьма низком содержании всех компонентов, за исключением HCO_3^- и H_4SiO_4^0 (32 мг/л), а также гранитов Дзирульского массива (минерализация 125,2 мг/л, концентрация H_4SiO_4^0 35,2 мг/л). Высокие содержания SiO_2 вообще характерны для подземных вод, дренирующих кристаллические горные породы, что, по-видимому, объясняется широ-

Минерализация, мг/л	Содержание катионов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
241,53	0,83	8,0	8,5	39,1	2,8	8,0	169,6	4,7
245,65	0,55	2,5	11,7	42,3	8,6	16,0	158,6	5,4
101,3	0,3	4,8	1,4	6,9	2,2	4,0	49,7	32,0
72,5	0,4	1,6	2,8	9,8	6,7	8,6	24,4	19,2
378,8	1,5	11,0	9,0	56,6	1,8	14,2	225,7	59,0
188,5	0,5	37,9	3,5	8,8	23,7	2,0	103,7	8,0
271,0	1,1	10,6	22,8	29,5	16,9	1,0	179,5	9,6
74,7	0,6	2,5	4,0	6,7	1,7	0,5	42,7	16,0
107,0	1,2	5,5	2,9	12,3	11,6	1,0	47,6	24,9
279,4	2,8	16,6	14,6	28,6	6,2	1,0	181,0	28,6
148,4	0,5	7,4	8,2	14,4	5,7	1,0	96,4	14,8
295,2	1,8	4,1	15,3	32,7	1,2	3,8	183,0	53,3
97,26	1,86	7,2	4,1	13,4	11,4	4,0	34,2	21,1
153,75	0,55	4,3	5,1	24,0	2,6	4,0	102,0	11,2
108,62	0,62	9,3	2,4	12,2	2,8	8,0	61,0	12,3
99,08	0,48	1,1	2,7	18,2	2,0	8,0	59,0	7,6
291,89	0,69	18,5	9,0	43,5	6,8	35,0	168,8	9,6
168,33	0,83	13,1	6,1	14,0	3,6	4,0	98,1	28,6
125,2	2,8	9,5	1,4	10,3	1,6	3,0	61,4	35,2
44,3	0,3	4,4	1,0	3,2	3,9	4,0	11,5	16,0

ким развитием современных процессов гидролиза алюмосиликатов. Более подробно процессы взаимодействия подземных вод с горными породами и формирование химического состава первых будут рассмотрены в следующей главе.

Породы нижней и средней юры, широко распространенные в горной части южного склона Большого Кавказа, представлены в основном глинисто-сланцевой толщей. Подземные воды зоны интенсивного водообмена в этих породах приурочены к участкам эндогенной трещиноватости и дробления, примыкающим к тектоническим разломам. В основном распространены безнапорные грунтовые воды гидрокарбонатно-сульфатного кальциевого состава с минерализацией 0,05–0,6 г/л. Примером подобных вод является источник, дренирующий глинистые сланцы средней юры в верховьях р. Гвандры и сланцы лейаса в долине р. Авадхары (см. табл. 19).

Весьма широкое распространение имеют подземные воды зоны активного водообмена, приуроченные к вулканогенно-осадочным отложениям байоса. Последние

Т а б л и ц а 20

Химический состав подземных вод зоны сравнительно активного водообмена

№ пп	Скважина	Водовмещающие породы, глубина	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ	
34	Гуялькари	Аллювиальные отложения, 90–100 м	28.09.71	17,5	7,85	+310	
35	Чаладиди	То же, 100–160 м	29.09.71	20,5	8,06	+550	
36	Оквари	То же, 100–120 м	5.10.71	13	8,25	+400	
37	Колодец в сел. Малтаква	Аллювиально-болотные отложения, 5 м	20.09.71	16	7,45	+415	
38	Пицунда		3.10.72	19,5	7,43	+430	
39	Собериа	Известняки мела	20.06.73	32	7,95	+140	
40	Отапи	То же	22.06.73	24,5	8,25	–20	
41	Охурей	”	5.10.72	101	7,18	+400	
42	Зугдиди	Известняки и доломиты мела	13.06.73	72	7,04	–75	
43	Цаиши-1	Трещинные песчаники апта, 800 м	13.10.72	82,0	6,75	+15	
44	Цаиши-2	Известняки баррема, 200 м	13.10.72	34,0	7,57	+200	
45	Менджи-2		21.06.73	58	7,05	+140	
46	Самтредиа-1		21.06.73	57,6	7,67	+105	
47	Гагра-1	Известняки и доломиты верхней юры, 1662–2312 м	9.10.72	44,0	7,5	Не опр.	
48	Источник Скури	Порфиритовая толща байоса	12.10.72	17,4	7,9	+140	

представлены в основном туфопесчаниками, туфами, туфобрекчиями и лавовыми покровами. Водоносными являются трещины выветривания и трещинные зоны, связанные с различными тектоническими нарушениями. Подземные воды в этих отложениях имеют минерализацию в пределах 0,1–0,8 г/л. По составу это гидрокарбонатные кальциевые и кальциево-натриевые воды. Они могут быть охарактеризованы на примере источников долин рек Кодори, Цхенискали и др. (см. табл. 19).

Особое место занимают имеющие очень широкое распространение на Юго-Западном Кавказе воды зоны активного водообмена, приуроченные к карбонатным породам — известнякам и мергелям верхнего и нижнего мела. Это типичные карстовые и трещинно-карстовые подземные воды, образующие ряд источников, наибольшие из которых являются истоками рек. Карстовые подземные воды имеют выдержанную минерализацию (0,2–0,4 г/л) и обычно характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом. Химические анализы наиболее мощных карстовых источников Речкискали и Черная речка с дебитом 1–2 м³/с приведены в табл. 19.

Подземные воды активного водообмена в Аджаро-Триалетии связаны в основном с комплексом эоценовых вулканогенно-осадочных отложений, которые представлены андезитовыми лавами, их туфами, туфобрекчиями, туфопесчаниками и т. п. Эти породы характеризуются мощной зоной вторичной трещиноватости, к которой и приурочен водоносный комплекс грунтовых вод с минерализацией 0,05–0,3 г/л и гидрокарбонатным натриево-кальциевым типом. Примером подобных вод служат источники, опробованные в долинах рек Супсы, Губазеули, Бжуджы, Чаквискали (см. табл. 19). Выветривание эоценовых вулканогенно-осадочных отложений в районах с высокой нормой атмосферных осадков приводит к образованию мощных кор выветривания.

Воды других отложений, встречающиеся на Юго-Западном Кавказе, широкого распространения не имеют.

Подводя итог рассмотрению подземных вод зоны активного водообмена в горно-складчатой части Юго-Западного Кавказа, можно отметить, что в большинстве своем это маломинерализованные воды гидрокарбонатного кальциево-натриевого состава

Минерализация, мг/л	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
371,6	3,4	53,6	14,8	40,6	7,1	4,0	219,6	28,5
398,5	4,1	40,5	14,8	32,4	9,9	2,0	268,4	26,4
439,0	—	66,0	8,0	34,0	39,0	3,0	256,0	33,0
532,0	—	21,0	18,0	89,0	31,0	26,0	325,0	22,0
337,3	0,3	21,2	11,7	42,3	5,6	10,0	219,6	26,6
303,5	2,0	7,6	20,9	35,3	5,8	23,0	195,2	13,7
588,3	8,0	140,0	12,4	8,6	113,4	19,7	268,4	17,8
889,2	32,3	115,2	23,5	123,4	385,8	79,0	78,1	51,2
1148,6	26,0	8,3	49,0	178,0	107,0	543,0	170,8	66,5
1836,0	40,0	253,0	39,8	231,0	282,0	783,5	146,4	60,3
2652,9	10,0	915,0	8,4	39,3	1232,0	95,5	317,2	35,5
2690,8	43,0	219,7	120,7	422,2	528,0	1170,3	134,2	52,7
2716,8	51,0	358,0	78,8	422,0	1060,0	599,0	100,0	48,0
2156,1	16,0	94,3	122,0	354,0	107,0	1228,0	195,0	39,8
1642,4	0,3	237,6	4,0	3272,0	644,3	390,9	18,3	19,8

со сравнительно высоким содержанием $H_4SiO_4^0$. Величина Eh этих вод обычно превышает + 400 мВ, рН вод, приуроченных к кристаллическим, метаморфическим и вулканогенно-осадочным отложениям Большого и Малого Кавказа, составляет 6,5–7,5.

Подземные воды зоны активного водообмена равнинных частей Юго-Западного Кавказа также имеют широкое повсеместное распространение. Большей частью они приурочены к комплексу четвертичных отложений, для которых характерен поровый тип циркуляции. Четвертичные отложения включают водоносные горизонты современных аллювиальных отложений, делювиально-пролювиальных и морских пляжевых образований, четвертичных болотных и древнечетвертичных аллювиальных отложений.

Почти все речные долины, пересекающие равнинную часть Юго-Западного Кавказа, выполнены разнообразными аллювиальными песками, галечниками и суглинистым материалом. Это долины рек Бзыби, Гумисты, Келасури, Кодори, Ингури, Техури, Цхенисцкали, Риони, Супсы, а также других более мелких рек. Мощность аллювиальных отложений колеблется от десятков метров в предгорной части до 200–300 м в устьевых частях, примыкающих к Черноморскому побережью. Подземные воды в делювиально-пролювиальных образованиях имеют прерывистое распространение, примыкая к подножиям склонов, сложенных преимущественно скальными породами. Водоносный горизонт морских пляжевых образований протягивается узкой полосой вдоль Черноморского побережья. Он сложен песчано-галечным материалом и лишь между реками Супсой и Гализгой представлен песчано-илистыми отложениями.

Подземные воды четвертичных болотных отложений широко развиты в Колхидской низменности. Водовмещающими породами являются торфы, илы и глины, переслаивающиеся с мелкозернистыми песками. Мощность болотных отложений 5–30 м. Наиболее распространены подземные воды, приуроченные к древнечетвертичным аллювиальным отложениям. Это разнообразные супеси, суглинки, пески и песчано-глинистые образования. Их мощность весьма велика и местами достигает 500 м. Помимо собственно грунтовых вод, подземные воды этих отложений образуют ряд напорных горизонтов.

Подземные воды четвертичных отложений, относящиеся к зоне активного водообмена, преимущественно представлены маломинерализованными (0,3–0,8 г/л) гидрокарбонатными водами. В катионном составе преобладает Са, реже Na. В табл. 20 приведен ряд характерных анализов подземных вод зоны активного водообмена, приуроченных к четвертичным отложениям (скважины Гуалькари, Чаладиди, Оквари). В большинстве случаев они имеют рН выше 7,5; их Еh выше +400 мВ. Воды четвертичных отложений характеризуются высокими концентрациями H_4SiO_4 .

Исключение составляют подземные воды древнечетвертичных аллювиальных отложений части Колхидской низменности, примыкающей к Черному морю, где в районе Поты в прибрежной полосе шириной 1,5–2 км их минерализация превышает 3 г/л, а вода имеет гидрокарбонатно-хлоридный натриевый состав.

Высокая активность водообмена свойственна не только подземным водам четвертичных отложений, но и отложениям неогена и палеогена Грузинской глыбы. Наибольший интерес представляют подземные напорные воды понтических и мэотических лагунно-морских отложений, перекрытых сверху киммерийскими глинами. Понт-мэотический комплекс в юго-западной части Грузии сложен разнообразными глинистыми и известковистыми конгломератами. Воды, приуроченные к этим отложениям, имеют минерализацию 0,3–0,9 г/л и гидрокарбонатный кальциево-натриевый состав (см. табл. 20; скважина Пицунда). "Нижняя зона активного водообмена", по И.М. Буачидзе, образуется при наличии хорошо проницаемых отложений и резкой разнице абсолютных отметок области их питания с выше- и нижележащими отложениями. Подобная картина типична для Колхидского, Мегрельского и Кодорского бассейнов, где активным водообменом характеризуются известняки неокома, залегающие между водоносными горизонтами, приуроченными к карбонатным верхнемеловым и вулканогенно-осадочным байосским отложениям, которые содержат высокоминерализованные воды зоны замедленного водообмена. В центральных частях бассейнов зона сравнительно активного водообмена спускается на глубины 2–3 тыс. м, где они прогреваются до 70–100°С. Естественная разгрузка этих вод происходит в акватории Черного моря, а также в антиклинальных структурах и линиях тектонических нарушений (Цаиши, Менджи).

Химический состав подобных вод тесным образом связан с особенностями их динамики. Минерализация воды и содержание в ней отдельных компонентов возрастают по мере удаления от областей питания, где нижнемеловые отложения выходят на поверхность. Эта закономерность хорошо иллюстрируется табл. 20, в которой скважины расположены в этой же последовательности. Так, в скважине Саберио, расположенной в нескольких километрах от областей питания, минерализация составляет всего 305 мг/л при гидрокарбонатном кальциево-магниевом составе. Скважина Охурей, расположенная уже на большем расстоянии от областей питания, имеет минерализацию 900 мг/л и хлоридный кальциево-натриевый состав. Еще более высокую минерализацию имеют воды, отобранные в скважинах Зутди и Цаиши (1200–1800 мг/л, сульфатный кальциево-натриевый состав). И наконец, подземные воды, вскрытые скважинами Менджи и Самтрedia, находящимися на значительном удалении от областей питания, имеют минерализацию 2700–3700 мг/л и характеризуются хлоридно-сульфатным натриево-кальциевым составом. По-видимому, этот участок является уже переходным к зоне замедленного водообмена. Высокотермальные воды нижнемелового горизонта имеют высокое (до 66 мг/л) содержание H_4SiO_4 .

Воды зоны глубокой циркуляции и замедленного водообмена

Подземные воды глубокой циркуляции в пределах горно-складчатых сооружений Юго-Западного Кавказа распространены весьма широко и в большинстве случаев имеют углекислый состав.

Подземные воды в кристаллических породах ниже местных базисов дренирования приурочены в основном к зонам тектонической трещиноватости, по которым про-

исходит насыщение их углекислотой, имеющей, по-видимому, метаморфическое происхождение. Минерализация подземных вод глубокой циркуляции в кристаллических породах невелика и обычно не превышает 3 г/л. Состав их гидрокарбонатный кальциево-натриевый.

Подземные воды глубокой циркуляции в глинистых сланцах лейаса и вулканогенно-осадочных образованиях байоса образуют мощную систему трещинных вод южного склона Большого Кавказа. Циркуляция вод связана с системой тектонической трещиноватости. Область питания этой водонапорной системы расположена весьма высоко, что создает необходимые условия для погружения подземных вод на большую глубину. Разгрузка вод глубокой циркуляции приурочена к тектоническим разломам и сводовым частям антиклинальных структур, локализуясь в местах их пересечения с речными долинами. Значительная насыщенность подземных вод глубокой циркуляции углекислотой (1,5–2 г/л) создает благоприятные условия для гидролитического разложения породообразующих силикатных минералов, что в конечном счете приводит к обогащению подземных вод химическими элементами и увеличению их минерализации до 15 г/л и более.

Характерным примером подземных вод глубокой циркуляции являются минеральные воды в бассейне р. Авадхара. На участке выхода минеральных вод развиты в основном сильнотрещиноватые глинистые песчаники, мощные слои средне- и тонкозернистых песчаников лейаса и туфогенной толщи байоса. Отложения лейаса в этом бассейне смяты в опрокинутые изоклинальные складки, разбитые на ряд блоков, к которым примыкает с юга толща байоса. К этой зоне тектонических нарушений и контакта с байосом и приурочены выходы подземных вод. В настоящее время скважинами здесь выведены на поверхность подземные воды с минерализацией 2,5–17 г/л. Химический состав некоторых из них приведен в табл. 21. Это низкотемпературные (13,5°С) углекислые гидрокарбонатные натриевые воды.

Для байосских вулканогенно-осадочных отложений в пределах южного склона Большого Кавказа характерны углекислые, гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды с минерализацией до 5 г/л, а иногда и до 10 г/л (источник Гверита).

В зоне, примыкающей к Грузинской глыбе, подземные воды глубокой циркуляции характеризуются метановым газовым составом и относятся к хлоридному кальциево-натриевому типу. Минерализация подобных вод при смешивании их в местах разгрузки с подземными водами активного водообмена составляет несколько граммов в литре (например источник Скури; см. табл. 20). В чистом виде разгрузка подобных вод наблюдается в источниках Лугела (табл. 22) и Окуми, где на поверхность выходят минерализованные (до 53 г/л) хлоридные кальциевые воды, формирование которых имеет сложный характер и связано с процессами метаморфизма подземных вод в ходе геологической истории.

В пределах Аджаро-Триалетии подземные воды глубокой циркуляции приурочены к комплексу среднеэоценовых морских вулканогенно-осадочных отложений. Это типичные углекислые гидрокарбонатные натриево-кальциевые воды с минерализацией 3–5 г/л. Примерами этих вод служат источники Набеглави, Саирме и Зваре.

Подземные воды зоны замедленного водообмена Грузинской глыбы, морфологически представляющей равнинную часть Юго-Западного Кавказа, распространены на глубинах 1,5–3 тыс. м и более в различных отложениях начиная с понта и мзотиса и кончая юрой. Положение этой зоны определяется особенностями динамики подземных вод. К северу от устья р. Окуми, где области питания подземных вод меловых и более молодых отложений удалены на несколько километров, верхняя граница зоны замедленного водообмена совпадает с верхами юры. Подземные воды этой зоны характеризуются исключительно высокой минерализацией. Так, скважина Очамчиры вскрыла в отложениях кимериджа-титона хлоридные кальциево-натриевые рассолы с минерализацией 330 г/л. Высокоминерализованные воды в отложениях байоса вскрыты скважиной Гумуриши на глубине 1350 м. Они имеют хлоридный кальциевый состав и минерализацию 240 г/л.

Т а б л и ц а 21

Химический состав углекислых минеральных вод глубокой циркуляции

№ пробы	Водоисточник	Водовмещающие породы, глубина	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ
56	Скважина Авадхара-4	Туфопесчаники и порфиристы байоса, 215 м	17.10.72	13,5	6,4	+20
57	Скважина Авадхара	То же, 122 м	1.10.77	12	6,7	+40
58	Источник Чвешури	Сланцы		9	6,4	Не опр.
59	Источник Гверита	Порфиристовая толща байоса		12	6,9	"
60	Источник Хопурский	Сланцы юры		14	6,5	"
61	Источник Саирме	Трещиноватые эоценовые вулканогенно-осадочные породы		—	6,6	"
62	Источник Эваре	Известняки верхнего мела		—	6,8	"
64	Источник Сакенский	Глинистые сланцы юры	22.09.77	10	6,3	"
63	Скважина Набеглави	Туфогенная толща эоцена 32—45 м	22.09.77	12,5	6,57	"

Примечание. Анализы 58—62 заимствованы из работы С.С. Чихелидзе [1961].

Т а б л и ц а 22

Химический состав подземных вод зоны замедленного водообмена

№ пробы	Скважина	Водовмещающие породы, глубина	Дата отбора	t°, C	pH	Eh, мВ
49	Сухуми-2	Известняки верхнего мела, 540—600 м	20.06.73	29	7,7	Не опр.
50	Менджи-19	Известняки верхнего мела, 503—652 м	21.06.73	29	8,0	"
51	Квалони-21	Известняки мела, 3098—3100 м	28.09.71	96	6,85	—100
52	Квалони-20	Известняки верхнего мела, 780 м	29.09.71	27	7,48	+400
53	Чаладиди-7	Известняки верхнего мела, 1768—1788 м	7.10.71	Не опр.	7,15	+250
54	Супса-42	Песчаники эоцена, 1985—2200 м	28.09.72	35	6,65	Не опр.
55	Лугела	Порфиристовая толща байоса	12.10.72	12,1	8,25	+450

В пределах Колхидского артезианского бассейна зона замедленного водообмена охватывает и более молодые отложения, наиболее водообильным из которых является комплекс понт-мэотических лагунно-морских песчано-глинистых образований, находящийся на глубинах 600—1800 м. Это хлоридные натриевые воды, минерализация которых возрастает по направлению от областей питания к области разгрузки — Черному морю, а также с глубиной, т.е. с уменьшением интенсивности водообмена. Подобные воды встречены на нефтеразведочных площадях Квалони, Кулеви и др. Скважина Квалони-20 на глубине 780 м вскрыла воды с минерализацией 39 г/л, а скважина Кулеви-7 на глубине 1800 м — с минерализацией 78 г/л (см. табл. 20). К зоне замедлен-

Минерализация, мг/л	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
5390,2	24,6	1250,4	66,7	1,2	72,4	4,0	3928,0	42,7
4347,6	38,1	1373,7	51,9	4,8	4,2	10,0	2830,0	73,0
2345,0	4,0	500,0	38,0	70,0	39,0	8,0	1667,0	19,0
10433,5	16,0	2451,0	111,0	200	383,0	21,0	7189,0	56,5
4321,0	12,0	614,0	41,0	178,0	98,0	7,0	3287,0	58,0
3106,6	10,0	451,0	85,0	270,0	149,0	40,0	2050,0	84,6
5142,2	38,0	1387,0	40,0	259,0	987,0	5,0	2391,0	35,2
2787,4	7,0	115,0	298,0	127,0	43,0	1,0	2159,0	22,4
5554,25	30,95	1487,3	127,5	1,0	114,0	176,0	3530,0	81,5

Минерализация, мг/л	Содержание компонентов, мг/л							
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰
14135,2	29,0	4680,0	132,0	1185,0	7773,0	4,9	357,0	14,3
14350,5	51,0	5262	119,6	144,9	8442,1	3,6	305,0	22,3
10600,2	219,0	2401,2	295,6	901,8	5596,9	942,1	170,8	72,8
38355,8	297,6	13067	603,6	711,6	23452,4	2,0	195,2	26,4
77144	158,4	27494,2	406,5	1560,0	45667,9	715,8	1098,0	42,0
36671,7	52,4	13308,0	74,9	169,7	17812,7	1691,7	3475,2	87,0
52671,4	4,5	3020,4	12	16178,4	32583,5	844,4	12,2	16,0

ного водообмена в этой же части Колхидской низменности относятся и подземные воды нижнего мела, которые вскрыты на глубинах более 3000 м (скважины Квалони-Хорга-21). Общая их минерализация значительно меньше, чем в вышележащих отложениях, и составляет ~ 10 г/л при том же хлоридном натриевом составе. Температура подземных вод зоны замедленного водообмена весьма велика и достигает 96°С.

Воды зоны замедленного водообмена в пределах Колхидской низменности характеризуются метановым газовым составом и имеют сравнительно высокие концентрации H₂S (12–33 мг/л). Последнее объясняет низкие значения Eh (до – 100 мВ). Величины pH подземных вод зоны замедленного водообмена близки к нейтральным.

Таблица 23

Пределы колебаний химического состава природных вод Юго-Западного Кавказа

Показатели среды и компоненты, мг/л	Атмосферные осадки		Поверхностные воды		Иловые воды поверхностных водоемов и водотоков		Черное море		Подземные воды	
	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
pH	4,55	7,6	4,3	8,95	5,25	8,1	7,75	8,45	5,7	8,25
Eh, мВ	+435	+440	+300	+515	+195	+490	+145	+425	-100	+550
K ⁺	0,01	6,23	0,1	239,7	2,7	199,9	190,0	239,7	0,3	297,6
Na ⁺	0,1	57,6	0,74	5200,5	8,2	2616,9	5200,9	6982,1	1,1	27494,2
Mg ²⁺	0,12	7,8	0,5	739,1	6,0	336,1	457,9	763,2	1,4	603,6
Ca ²⁺	0,20	5,10	2,2	201,0	11,3	2187,4	201,0	253,1	3,2	16178,4
Cl ⁻	0,42	88,88	1,5	9498,0	5,7	4184,0	9498,0	11742,4	1,2	45667,9
SO ₄ ²⁻	0,20	25,5	1,0	1518,1	2,0	4402,0	1439,9	1670,3	1,0	942,1
HCO ₃ ⁻	0,46	55,90	17,0	317,2	87,3	512,6	170,8	231,8	11,5	7189,0
H ₄ SiO ₄ ⁰	0,0	0,83	2,0	45,0	5,6	88,0	0,38	5,33	4,7	87,0
Минерализация, г/л	0,004	0,194	37,2	17,57	0,24	14,13	17,64	21,46	0,443	77,88

Таблица 24

Основные гидрогеохимические обстановки природных вод Юго-Западного Кавказа

Гидрогеохимическая обстановка	pH	Процессы и факторы, контролирующие гидрогеохимическую обстановку	Типы природных вод, характеризующиеся данной гидрогеохимической обстановкой
Кислая	5	Наличие органических кислот	Болота
Буферная			
Слабокислая	5-6,5	Карбонатное равновесие	Атмосферные осадки. Воды временных водотоков и водоемов. Иловые воды болот
Близкая к нейтральной	6,5-8	То же	Реки Кавказа и Колхиды. Большинство подземных вод активного и замедленного водообмена, углекислые воды глубокой циркуляции
Слабощелочная	8	Гидролиз алюмосиликатов Растворение карбонатов	Часть рек Аджаро-Триалетии, озера, старицы и прибрежные лагуны, подземные воды активного водообмена в карбонатных породах

Подводя итог рассмотрению гидрогеохимических особенностей природных вод Юго-Западного Кавказа, в первую очередь необходимо отметить, что в этом районе на небольшой площади можно встретить самые разнообразные их типы от ультрапресных атмосферных осадков с минерализацией в несколько миллиграммов в литре до рассолов, минерализация которых превышает 300 г/л. К сожалению, мы не могли отобрать пробы подобных рассолов, поэтому в последующих обобщениях использованы материалы, полученные автором во время полевых работ (табл. 23).

Наибольшим постоянством состава характеризуется вода Черного моря, колебания концентрации отдельных компонентов в которой не превышают 15% от средних значений. Атмосферные осадки, поверхностные, иловые и подземные воды имеют значительные колебания концентраций компонентов. В атмосферных осадках содержание большинства компонентов изменяется от долей единицы до десятков, в поверхностных водах от единиц до сотен, тысяч и в подземных водах от единиц до сотен и десятков тысяч миллиграммов в литре. Причем наибольшим колебаниям подвержены Na и Cl, меньшим — K, Mg, Ca (2–3 порядка) и наименьшим — SiO_2 (до 1 порядка).

Геохимические показатели среды — pH и Eh также охватывают большой диапазон. Результаты полевых измерений этих параметров, выполнявшихся *in situ*, приведены на рис. 12. Eh атмосферных осадков и поверхностных вод повсеместно имеет высокие выдержанные положительные значения, лежащие в пределах +305 — +515 мВ. Eh подземных вод более изменчив и колеблется от –100 до +550 мВ.

Концентрация водородных ионов в подземных водах наиболее стабильна (6,4–8,25), а в атмосферных осадках и поверхностных водах весьма изменчива (4,3–8,95).

В измеренном интервале pH можно выделить три основных типа гидрогеохимических обстановок (табл. 24).

ГЛАВА ПЯТАЯ

ГИДРОГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ МОБИЛИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Мобилизация вещества, в соответствии с идеями Н.М. Страхова [1963], является первым этапом формирования осадочных пород. Она осуществляется в результате механического и химического выветривания. Последнее — часть общего природного процесса разрушения горных пород верхних частей земной коры, приводящего к выветриванию рельефа. Оно заключается в изменении минералогического и химического состава породы в новых термодинамических условиях: в результате взаимодействия в системе порода — вода — газ — органическое вещество [Гинзбург, 1963; Келлер, 1963; Перельман, 1965; Казанский, 1969; Никитина и др., 1969; Педро, 1971; Матвеева; Черняховский, 1974; Loughnan, 1969; и др.].

В значительном большинстве, как было сказано выше, изменение химической энергии природных минеральных систем происходит в результате переноса "вполне подвижных компонентов" [Коржинский, 1962] от среды к системе или наоборот. В зоне химического выветривания этот процесс полностью контролируется гравитационным передвижением природных вод (атмосферных осадков — природных вод зоны активного водообмена), с которым связан конвективный режим массопереноса [Зверев, 1972а], т.е. перемещение содержащихся в природном растворе компонентов происходит одновременно с движущимися водами. Энергетический эффект этой совместной миграции очень велик, так как позволяет в течение длительного времени поддерживать высокий химический потенциал, обуславливающий сравнительно быстрое изменение минерального вещества горных пород в ходе химического выветривания. Это связано как с активным привносом веществ, являющихся наряду с растворяющей способностью

воды движущей силой гипергенных процессов (ионов водорода — протонов, растворенных газов, в том числе кислорода, соединений донаторов электронов), так и выносом продуктов реакций, находящихся в природных водах в форме ионов, ионных ассоциатов, комплексов.

В соответствии с этим можно наметить основные моменты, на которых необходимо остановиться при изучении гидрогеохимии процессов мобилизации и выветривания минерального вещества:

1) термодинамический анализ процессов преобразования минерального вещества на стадии выветривания, который включает исследования неравновесности между природными водами и минеральным веществом, а также выявление наиболее вероятных направлений изменения минерального вещества в условиях различных гидрогеохимических сред, контролирующих мобилизацию [Zverev, 1976];

2) количественная оценка роли природных вод в выносе химических элементов в процессе мобилизации [Зверев, 1982; Zverev, 1977], которая дана для опорных участков.

Но прежде чем перейти к ответу на поставленные выше задачи, кратко остановимся на гидрогеохимических условиях природных вод, контролирующих химическое выветривание и мобилизацию вещества.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ И МОБИЛИЗАЦИИ

Первичным водным раствором, который взаимодействует с выветриваемой породой, являются атмосферные осадки. На основании гидрогеохимической характеристики, данной в главе четвертой, атмосферные осадки по особенностям химизма можно подразделить на три основные группы: выпадающие в горных, равнинных и прибрежных районах Юго-Западного Кавказа.

Первые наименее минерализованы, имеют низкие концентрации всех компонентов и высокую концентрацию водородных ионов (табл. 25). На равнине атмосферные осадки несколько более минерализованы, но содержание большинства компонентов также невелико. Резко отличаются от них атмосферные осадки, выпадающие в узкой

Т а б л и ц а 25

Гидрогеохимическая характеристика природных вод, контролирующих мобилизацию вещества

Гидрогеохимическая среда	Минерализация, мг/л	pH	Eh, мВ
Атмосферных осадков			
горных ландшафтов	11,9	5,97	—
равнинных ландшафтов	17,34	5,98	—
прибрежных районов	71,01	6,17	+4,35
Временных водотоков	66,04	7,60	—
Подземных вод зоны активного водообмена			
магматических пород Большого Кавказа	99,5	7,2	+425
вулканогенно-осадочных отложений Большого Кавказа	220,15	7,5	+415
терригенных пород Большого Кавказа	267,8	7,35	+395
магматических пород Аджаро-Триалетии	44,3	5,7	+440
вулканогенно-осадочных отложений Аджаро-Триалетии	131,6	7,6	+412
карбонатных отложений Большого Кавказа	243,5	8,07	+415

прибрежной зоне. Это более минерализованные (до 70 мг/л и более) водные растворы с относительно высоким содержанием Na^+ .

Перераспределение материала от мест образования в долины рек, осуществляющих его последующий перенос, происходит в результате деятельности склонового стока — поверхностных временных водотоков, являющихся основным агентом механической эрозии и формирующихся в период выпадения значительных и особенно ливневых дождей. Гидрогеохимически — это природные водные растворы повышенной минерализации и несколько большим по сравнению с атмосферными осадками содержанием всех компонентов. Особенно значительно возрастает концентрация H_4SiO_4^0 , достигающая в среднем 7,8 мг/л, т.е. в 10 раз больше, чем в атмосферных осадках. Примерно в этом же порядке ниже в них концентрация водородных ионов (7,6).

Существенным фактором химического выветривания являются подземные воды зоны активного водообмена, циркулирующие выше местных базисов дренирования, которые, разрушая кристаллическую решетку породообразующих минералов, готовят породу к механическому выветриванию. Одновременно подземные воды зоны активного водообмена являются и основным агентом химической мобилизации вещества. Химический состав подземных вод зоны активного водообмена во многом зависит от литолого-минералогического состава дренируемых ими пород. В соответствии с этим и вытекающими гидрогеохимическими особенностями они подразделяются на шесть основных типов (см. табл. 25).

Наименее минерализованы (< 100 мг/л) подземные воды, дренирующие магматические породы. Для них характерны и невысокие концентрации катионов. В то же время они содержат существенные количества кремнекислоты (до 23,5 мг/л H_4SiO_4^0). В Аджаро-Триалетии, где норма атмосферных осадков весьма значительна, все названные выше параметры меньше, чем на Большом Кавказе. Подобное соотношение выдерживается и для подземных вод зоны активного водообмена, дренирующих вулканогенно-осадочные отложения, но минерализация и содержание катионов в них существенно (в 2—3 раза) выше.

Наибольшей минерализацией (> 250 мг/л) характеризуются подземные воды, дренирующие терригенные отложения Большого Кавказа. Они же имеют и наивысшие концентрации Na^+ , Mg^{2+} и H_4SiO_4^0 . Специфическую гидрогеохимическую среду

Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л					
K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H_4SiO_4^0	HCO_3^-
0,25	0,51	0,74	1,1	—	4,5
0,48	1,99	1,01	1,14	—	4,9
0,99	14,9	3,53	1,95	0,65	10,95
2,64	2,4	2,2	8,9	7,8	35,1
1,7	4,7	2,1	11,3	23,5	48,6
1,65	12,95	8,6	28,95	12,2	132,6
1,05	13,37	12,3	36,7	26,6	169,07
0,3	4,4	1,0	3,2	16,0	11,5
0,55	20,2	3,75	7,75	12,0	73,2
0,54	5,25	10,01	40,7	5,05	164,1

Таблица 26

Гидрогеохимическая характеристика подземных вод, участвующих в химической мобилизации вещества

Гидрогеохимические среды	Минерализация, мг/л	рН	Eh, мВ	Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л	
				К ⁺	
Подземных вод активного водообмена ниже местных базисов дренирования	435,3	7,9	+418	3,75	
Подземных вод зоны сравнительно активного водообмена	1541,9	7,48	+177	20,8	
Подземных вод зоны замедленного водообмена	34846,9	7,44	—	115,9	
Углекислых подземных вод глубокой циркуляции	4226,9	6,57	—	20,1	

представляют собой подземные воды карбонатных, в основном известковистых пород Большого Кавказа. Для них характерны высокие значения рН (> 8) и концентрации Ca^{2+} (> 40 мг/л). В целом подземные воды зоны активного водообмена — это гидрокарбонатные кальциевые, реже — калиево-натриевые.

Определенный вклад в химическую мобилизацию вещества вносят также воды более глубоких гидродинамических зон (табл. 26), к которым относятся и подземные воды зоны активного водообмена, циркулирующие ниже местных базисов дренирования (в основном в пределах Колхиды), зоны сравнительно активного и замедленного водообмена, а также углекислые воды глубокой циркуляции.

В соответствии с принципами гидрогеохимической зональности с увеличением глубины циркуляции возрастает и минерализация подземных вод. Эта зависимость четко прослеживается и на Юго-Западном Кавказе при переходе от зон активного водообмена, которые имеют среднюю минерализацию ~ 435 мг/л, к более замедленным, в которых она достигает в среднем 35 г/л. Одновременно происходит и увеличение концентрации всех компонентов. Обычно разгрузка подземных вод зоны замедленного водообмена имеет рассредоточенный характер, в результате чего происходит передача растворенных в них компонентов в более верхние зоны подземных вод, с которыми они поступают на поверхность.

Особую группу образуют углекислые минеральные воды глубокой циркуляции. Формирование их состава связано с активным привнесом углекислоты, освобождающейся в ходе метаморфизма карбонатных пород в глубоких частях горно-складчатых сооружений. В результате углекислотного выщелачивания происходит обогащение подземных вод катионами (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и ионами HCO_3^- . Разгрузка углекислых вод приурочена к тектоническим нарушениям, к зонам их пересечения с долинами рек.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ И ПОРОДЫ

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

Горные породы Юго-Западного Кавказа представлены широким комплексом различных формаций, включающих гранитоиды Дзирульского массива, в различной степе-

Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л

Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃
45,3	13,9	49	27,5	267,3
151,8	44,6	198,5	39,3	167,6
9890,4	234,9	2978,8	40,1	801,9
1069,6	95,4	126,3	52,5	3226,3

ни метаморфизованные породы кристаллического ядра Большого Кавказа, юрскую глинисто-сланцевую серию, вулканогенно-осадочные породы средней юры и эоцена, карбонатные породы мела и палеогена, а также ряд других. 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 др. Поэтому термодинамический анализ процессов взаимодействия природных вод, контролирующих выветривание и мобилизацию с минеральным веществом пород, дан для большинства перечисленных выше минералов.

Прежде чем перейти к термодинамическому анализу, необходимо отметить, что оценка агрессивности подземных вод и изучение направления преобразования минерального вещества при взаимодействии с этими водами даны только в теоретическом аспекте. В основу оценки агрессивности положены гидрохимические параметры жидкой фазы.

В качестве критерия агрессивности подземных вод по отношению к породообразующим минералам в главе второй предложен "показатель агрессивности" А (уравнение 3). Там же приведен расчет констант равновесия реакций взаимодействия минералов с природными водами, необходимых для вычисления "показателя агрессивности". Активности продуктов реакций и исходных веществ в растворенном состоянии рассчитаны по данным химических анализов различных типов природных вод.

Расчеты агрессивности природных вод Юго-Западного Кавказа по отношению к отдельным минералам выполнены на основании рассмотрения реакций растворения кальцита, гипса и доломита, гидrolитического разложения диопсида и каолинитизации калиевого полевого шпата, альбита, анортита, флогопита, хлорита, иллита и Mg-монтмориллонита и гиббситизации каолинита.

Результаты расчетов агрессивности различных типов природных вод Юго-Западного Кавказа, контролирующих процессы мобилизации, приведены на графиках (рис. 16, 17), которые дают весьма наглядное представление об агрессивности природных вод различных типов. На этих графиках высота столбика относительно нулевой агрессивности показывает сравнительную "агрессивность" воды по отношению к названным 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

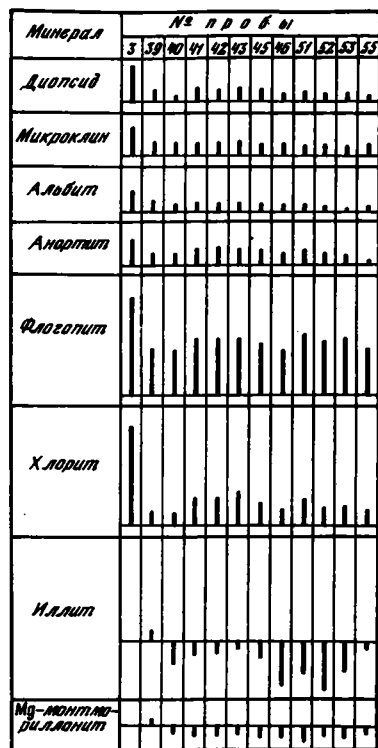
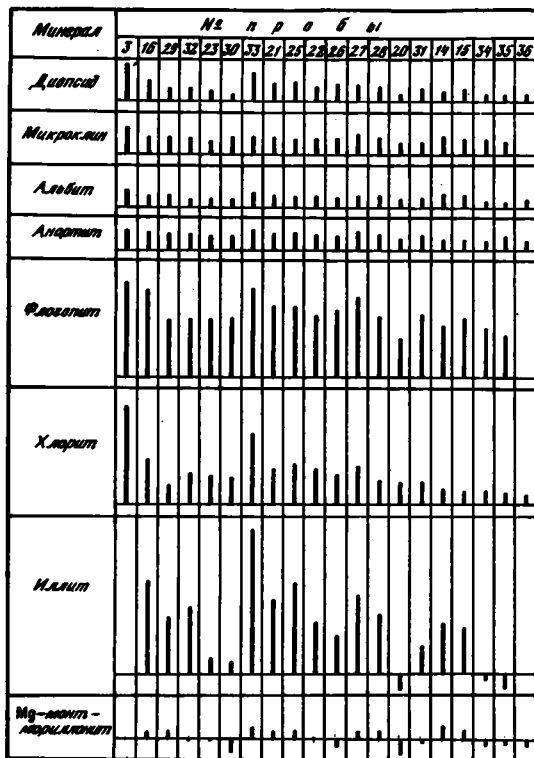


Рис. 16. Сравнительная оценка степени неравновесности между подземными водами зоны активного водообмена и некоторыми породообразующими силикатами

Места отбора проб: 3 — атмосферные осадки; источники: 16, 29 — из гранодиоритов в бассейне р. Авадхара, 32 — из гранитоидов Дзирульского массива, 23 — из элювия Дзирульского массива, 30 — из порфириров в бассейне р. Риони, 33 — из андезито-базальтов в бассейне р. Бжуджи, 21, 25 — из вулканогенно-осадочных отложений в бассейне р. Бжуджи, 22 — из коры выветривания порфириров в районе Зеленого Мыса, 26, 27 — из коры выветривания порфириров в бассейне р. Чиквисцали, 28 — из глинистых сланцев в бассейне р. Авадхара, 20 — из глинистых сланцев в бассейне р. Риони, 31 — из песчано-глинистых отложений в бассейне р. Риони, 14 — из известняков р. Черной, 15 — из известняков р. Речкисцали; скважины: 34 — Гуалькари, 35 — Чаладиди, 36 — Оквари

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

Места отбора проб: 3 — атмосферные осадки; скважины: 39 — Саберио, 40 — Отапи, 41 — Охурей, 42 — Зугдиди, 43 — Цаиши-2, 45 — Менджи-2, 46 — Самтредиа-1, 51 — Квалони-21, 52 — Квалони-20, 53 — Чаладиди-7, 55 — Лугела

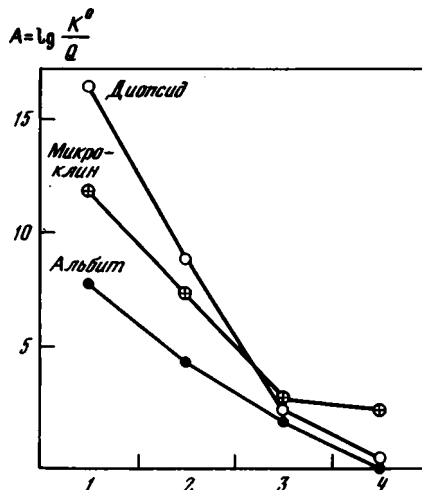
собой измененные в результате взаимодействия с почвенным горизонтом атмосферные осадки.

Подземные воды зоны активного водообмена также агрессивны по отношению к большинству породообразующих минералов. Наибольшую агрессивность по отношению к породообразующим 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 большинству породообразующих минералов, а такие мине-

Рис. 18. Изменение агрессивности природных вод по отношению к породообразующим силикатам в зависимости от интенсивности водообмена

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



ралы, как альбит, кальцит, иллит, монтмориилонит 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, выделенным Н.Б. Вассоевичем [1957]: подземные воды зоны замедленного водообмена — глубинному выветриванию ("зона регрессивного эпигенеза" по Л.Б. Рухину [1961]), подземные воды 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 увеличением времени контакта с породами. Наиболее четко эта зависимость показана на рис. 18, на котором приведены значения показателя агрессивности подземных вод, характеризующихся различной интенсивностью водообмена по отношению к диопсиду, калиевому полевоому шпату и альбиту. Это показывает, что породы по мере подъема к земной поверхности контактируют со все более агрессивными природными водами, что способствует интенсивному их выветриванию в поверхностных условиях.

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

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 пород, сложенных этими минералами, и вынос растворенных веществ с подземным химическим стоком.

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

Для теоретического определения вероятного направления преобразования минерального вещества в различных типах природных вод, контролирующих процессы мобилизации, использованы диаграммы устойчивости алюмосиликатных минералов в координатах $\lg$ отношения активностей соответствующего металла к водороду и $\lg$ активностей $H_4SiO_4^0$.

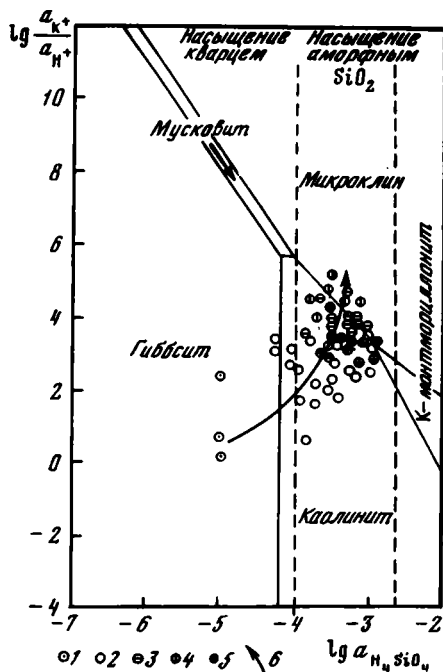


Рис. 19. Диаграмма равновесия микроклин – мусковит – гиббсит – каолинит – монтмориллонит в системе $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ при 25°C и 1 атм с нанесением данных по составу подземных вод

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

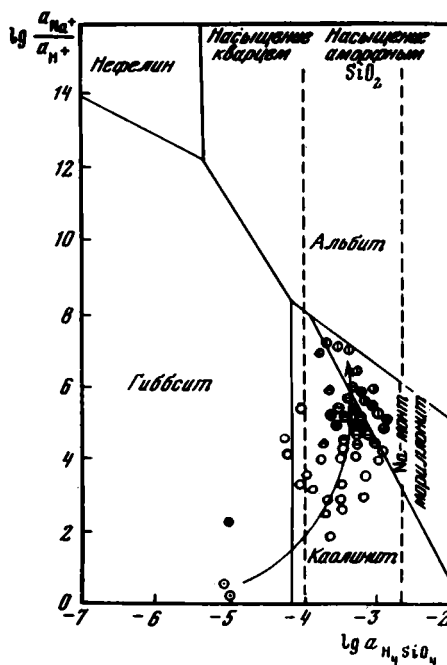


Рис. 20. Диаграмма равновесия альбит – гиббсит – каолинит – монтмориллонит в системе $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ при 25°C и 1 атм с нанесением данных по составу подземных вод

Условные обозначения см. на рис. 19

Для получения наиболее полного представления о характере преобразования минерального вещества рассмотрены диаграммы (рис. 19–22) для следующих систем: $\text{HCl-H}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, $\text{HCl-H}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{HCl-H}_2\text{O-CO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и $\text{HCl-H}_2\text{O-CO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Эти диаграммы позволяют оценить влияние следующих параметров, характеризующих гидрогеохимические среды: концентрации ионов H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также содержание H_4SiO_4^0 , т.е. элементов, входящих в состав основных породообразующих минералов, на характер изменения минерального вещества. Эти диаграммы позволяют сделать следующие выводы.

Из диаграммы (см. рис. 19), построенной в координатах $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ и $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$, следует, что микроклин большей частью является стабильным в водах замедленного водообмена. В водах зон активного водообмена он неустойчив 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.

Диаграммы, построенные в координатах $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$, $\lg(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+})$ и $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+})$ и $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ (см. рис. 20–22), 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

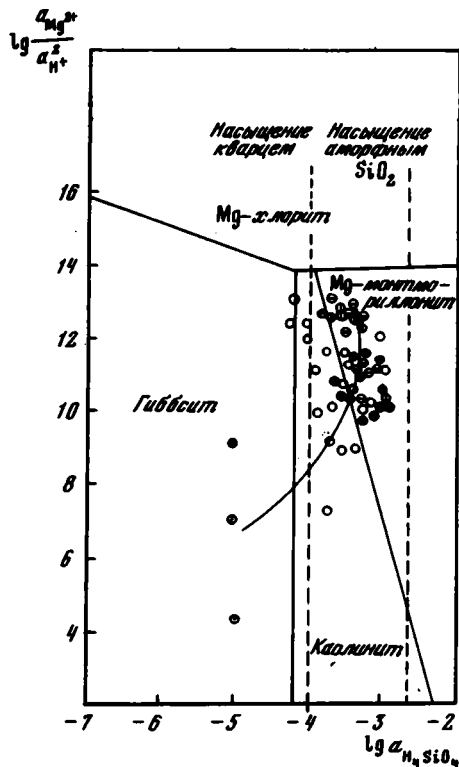


Рис. 21. Диаграмма равновесия хлорит – гиббсит – каолинит – монтмориллонит в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при 25°C и 1 атм с нанесением данных по составу подземных вод
Условные обозначения см. на рис. 19

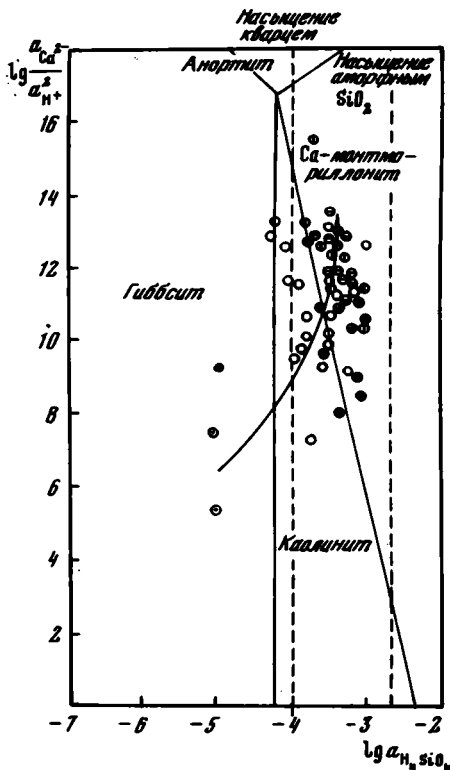


Рис. 22. Диаграмма равновесия анортит – гиббсит – каолинит – монтмориллонит в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при 25°C и 1 атм с нанесением данных по составу подземных вод
Условные обозначения см. на рис. 19

подземных водах зоны активного водообмена, а также 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 вероятного направления 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. В подобных условиях происходит наиболее полное преобразование алюмосиликатных минералов, заканчивающееся выносом всех химических элементов и накоплением $\text{Al}(\text{OH})_3$. По мере накопления в подземных водах катионов металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), а также кремнекислоты, поступающих в них в результате метасоматического замещения водородом, агрессивность подземных вод падает и алюмосиликаты подвергаются менее глубоким преобразованиям.

Таким образом, наблюдается тесная связь между изменением минерального состава пород и подземных вод в ходе их фильтрации. Подземные воды в результате взаимодействия с минеральным веществом пород изменяют свой состав; эти измененные воды в свою очередь будут взаимодействовать с теми же породами, но уже по другой схеме. В результате подобных последовательных реакций возможно возникновение определенной минералогической зональности 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 равновесным и неравновесные минеральные ассоциации. Равновесные — это термодинамически равновесные с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами минеральные ассоциации. Под близкими к равновесным нами понимаются 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 с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами минералов. Результаты этого анализа приведены в табл. 27. Она показывает, что для гидрогеохимических сред атмосферных осадков равновесным минералом является гиббсит, метастабильным — каолинит, а остальные рассмотренные породообразующие минералы неравновесны. В гидрогеохимических средах, характеризующих подземные воды зоны активного водообмена, равновесным минералом является каолинит, а метастабильным — монтмориллонит. Большинство же породообразующих минералов в средах подземных вод зон активного водообмена неравновесно.

Более сложные минеральные ассоциации прогнозируются для зоны так называемого регрессивного эпигенеза, по Л.Б. Рухину [1961] и А.В. Копелиовичу [1965], или глубинного выветривания, по Н.Б. Вассоевичу. Равновесными в гидрогеохимических средах подземных вод зон сравнительно активного и замедленного водообмена, контролирующих названный этап преобразования минерального вещества, являются каолинит, монтмориллонит и иллит, т.е. большинство глинистых минералов. Метастабильные — мусковит и альбит и неравновесные — анортит, микроклин, биотит, форстерит, диопсид и хлорит.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что так называемые неравновесные минералы могут сохраняться в земной коре весьма значительные с геологической точки зрения отрезки времени. Это объясняется, с одной стороны, особенностями фильтрации подземных вод, которые во многих породах имеют не сплошной характер, осуществляясь по локальным, хорошо проницаемым зонам, в результате чего значительные массы пород с подземными водами не контактируют, с другой — рассмотренными выше особенностями взаимодействия воды и породы, при которых начальные преобразования на границе раздела твердой и жидкой фаз происходят весьма быстро, а затем существенно замедляются в связи с образованием вторичной равновесной с жидкой фазой минеральной пленкой. Наличие последней лимитирует дальнейшее преобразование твердой фазы диффузионной кинетикой.

В целом выполненные построения следует рассматривать как своеобразные теоретические гидрогеохимические модели природного минералообразования на различных этапах выветривания в зависимости от состава контролирующих их гидрогеохимических сред. Как же соответствуют эти теоретические модели реальным природным условиям?

Образование гиббсита в гидрогеохимических средах атмосферных осадков хорошо подтверждается наличием на Юго-Западном Кавказе широко известных кор выветривания с высоким содержанием гиббсита [Черняховский, 1968; Лисицына, 1973]. Его происхождение объясняется высокой нормой атмосферных осадков на Батумском побережье и в прилегающих районах, которая обуславливает промывной режим почв и позволяет постоянно поддерживать гидрогеохимические среды, способствующие гиббситообразованию. В других районах, где норма осадков меньше, подобные условия не могут поддерживаться длительное время и образование гиббсита не происходит.

В свою очередь, гидрогеохимические среды подземных вод, профильтровавших через достаточный слой породы (подземные воды зоны активного водообмена), как показали приведенные выше детальные исследования опорных участков, способствуют образованию минералов типа каолинита и монтмориллонита, что подтверждается

Таблица 27

Теоретические соотношения между гидрогеохимическими средами подземных вод и минеральными ассоциациями Юго-Западного Кавказа

Гидрогеохимические среды	Время взаимодействия воды и минерального вещества	Минеральная ассоциация теоретически		
		равновесная	близкая к равновесию	неравновесная
		с гидрогеохимическими средами		
Атмосферные осадки	Часы	<i>Gb</i>	<i>Klt</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fo, Di, En, Ant, Mu, Phl, Mnt, Cal, Q</i>
Подземные воды зоны активного водообмена	Десятки—сотни лет	<i>Klt</i>	<i>Mnt, Q</i>	<i>Ab, An, Mcr, Fo, Di, En, Ant, Trm, Mu, Phl, Clt, Cal</i>
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>
зоны замедленного водообмена	Десятки тысяч лет	<i>Mnt, Il, Q</i>	<i>Klt, Mrc, 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>

образованием смешанослойного каолинит-монтмориллонита [Черняховский, 1973; и др.].

Таким образом, можно сделать заключение, 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 направлений преобразования алюмосиликатов от гиббсита через каолинит в подземных водах зон активного водообмена и глубокой циркуляции в горных районах до монтмориллонита и гидрослюда в водах зоны замедленного водообмена Рионского межгорного прогиба (см. стрелки на рис. 19–22). Это хорошо прослеживается на схематическом разрезе (рис. 23), на котором выделены зоны, характеризующиеся вероятным направлением преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод Юго-Западного Кавказа.

Следовательно, отмечается определенная закономерность в изменении вероятных направлений преобразования минерального вещества, наблюдаемое при движении подземных вод от областей питания, которое тесно связано с интенсивностью водообмена и временем взаимодействия подземных вод с горными породами. Снижение интенсивности водообмена до определенных пределов увеличивает время взаимодействия воды и породы, способствует накоплению в районе катионов металлов и увеличению pH, что в конечном счете и ограничивает преобразование алюмосиликатов каолинитизацией, монтмориллонитизацией и гидрослюдазацией [Копорулин, 1974].

Из изложенного следует, что особенности преобразования минерального вещества в процессе гипергенеза и регрессивного эпигенеза определяются такой скоростью движения природных вод и интенсивностью водообмена, которые позволяют поддерживать гидрогеохимические условия, необходимые для реализации определенных процессов.

В результате осуществления реакций, характерных для процесса выветривания, в жидкую фазу переходят значительные количества различных химических элементов, которые затем выносятся подземными водами. Эта масса вещества, позволяющая судить о темпах преобразования минерального вещества в процессе выветривания, определяется показателями подземного химического стока [Зверев, 1982].

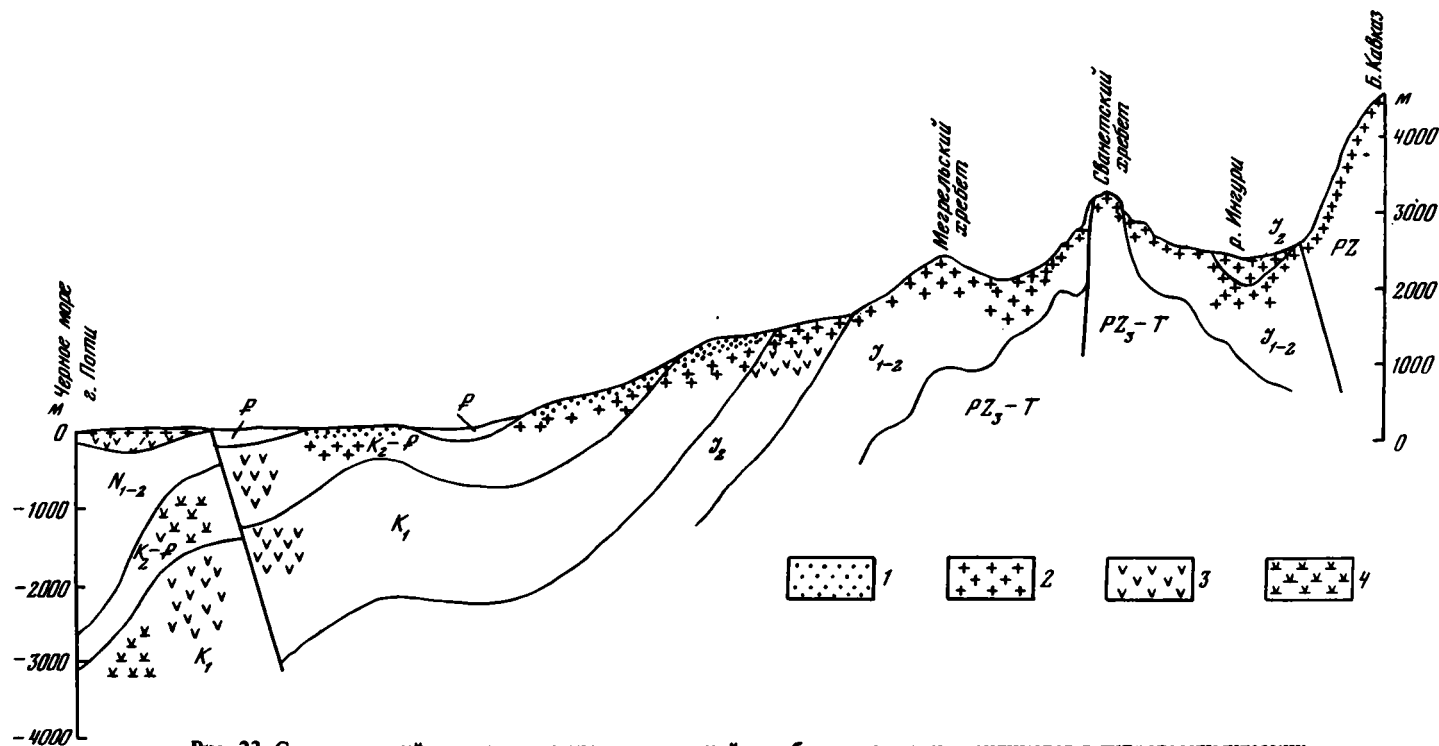


Рис. 23. Схематический разрез вероятных направлений преобразования алюмосиликатов в гидрогеохимических средах подземных вод Юго-Западного Кавказа

1 — гидролитическое разложение в подземных водах зоны интенсивного 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

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ ДЛЯ ОПОРНЫХ УЧАСТКОВ

Количественная оценка интенсивности процессов химического выветривания выполнена для четырех опорных участков. Это палеозойские гранитоиды Дзирульского массива, нижнеплиоценовые сиенит-диориты долины р. Бжуджи, среднеэоценовые авгит-лабрадоровые порфириды долины р. Чаквисцкали и нижнемеловые известняки южного склона Большого Кавказа. Выбор участков определялся как наличием 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.

В пределах Дзирульского кристаллического массива — обнаженной части Грузинской глыбы — широко распространены палеозойские гранитоиды, слагающие его центральную часть. В настоящей работе рассматриваются гранитоиды, обнажающиеся на правом берегу р. Дзирулы. Макроскопически это полнокристаллические розовые граниты. Микроскопическое изучение показало, что они содержат все характерные для гранита минералы: микроклин, кислый плагиоклаз, кварц, биотит и рудные минералы. По полному химическому анализу (табл. 28)¹ рассчитано процентное содержание основных породообразующих минералов и примесей.

Пересчет выполнен следующим образом. TiO_2 вошел в состав ильменита, P_2O_5 — апатита и Fe_2O_3 — магнетита. Содержание биотита определено при условии, что Mg, Mn и остатки Fe^{2+} идут на построение октаэдрического слоя. Остаток K входит в состав микроклина, а Na и Ca — плагиоклаза, общая формула которого $\text{Na}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{Al}_{0,71}\text{Si}_{3,29}\text{O}_8$. Излишки SiO_2 соответствуют содержанию кварца. Полученный минералогический состав гранита, близко соответствующий микроскопическому, приведен в табл. 29.

Гранитоиды Дзирульского массива подвергаются интенсивной физической дезинтеграции и химическому выветриванию. Для элювия гранитоидов характерно наличие глубоко серицитизированных плагиоклазов, калиевого полевого шпата и биотита. Рентгеноструктурный анализ (рис. 24) показывает, что основным продуктом выветривания гранита является гидрослюда с небольшой примесью монмориллонита.

Сравнение полных химических анализов свежего и выветрелого гранитов (см. табл. 28) указывает на вынос катионов и накопление Fe и Al. Процентное содержание минералов в продуктах выветривания, рассчитанное для свежего гранита по микроскопическим данным и результатам полного химического анализа, приведено в табл. 29. Оно показывает, что более 35% выветрелого гранита составляют новообразованные глинистые минералы (в основном гидрослюда) и аморфные окислы, среди которых преобладает FeOOH . Расчет процентного минералогического состава велся так же, как и в описанном случае, с той разницей, что Mg идет на образование гидрослюды, состав которой 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, сосредоточены выходы подземных вод. Опробование на месте и химический анализ в лаборатории показали, что подземные воды, дренирующие массив гранитоидов, маломинерализованы (табл. 30). Они характеризуются гидрокарбонатным кальциево-натриевым составом с pH 7,55 и имеют низкие концентрации катионов при сравнительно высоком (35,5 мг/л) содержании

¹ Химический анализ горных пород выполнен в химической лаборатории, рентгеноструктурный — в лаборатории физических методов ГИНа, химический анализ природных вод — в химической лаборатории Института курортологии, неустойчивые компоненты и геохимические показатели среды природных вод (pH и Eh) определялись в поле.

Таблица 28

Химический состав горных пород и продуктов их выветривания (в вес. %)

Окислы	Гранитоиды Дзиркульского массива		Сиенит-диорит бассейна р. Бжуджи		Авгит-лабрадоровые порфиры долины р. Чаквисцкали	
	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
MgO	0,60	0,42	0,57	0,52	7,77	1,89
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

Таблица 29

Минералогический состав горных пород и продуктов выветривания, рассчитанный по данным полного химического анализа (в вес. %)

Порода	Гранит Дзиркульского массива		Сиенит-диорит бассейна р. Бжуджи		Авгит-лабрадоровый порфирит бассейна р. Чаквисцкали	
Свежая	Кварц	3,43	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-монт-мориллонит	71,7
	Ильменит	0,1	Анализ	0,4	Гётит	14,6
	Апатит	0,2	Гидрослюда	36,3	Окислы	1,7
	Гидрослюда	24,1	Каолинит-монт-мориллонит	6,0		
	Монтмориллонит	2,2				
	Аморфные окислы	9,9				

растворенной кремнекислоты. Модуль подземного стока Дзиркульского массива составляет 9 л/с · км². В бассейне р. Бжуджи обнажается нижнемиоценовая интрузия сиенит-диорита. Вмещающие породы представлены среднеэоценовой вулканогенно-осадочной свитой. Сиенит-диориты характеризуются гипидиоморфной структурой и состоят из анортоклаза, олигоклаза, биотита и аксессуаров: магнетита, апатита и анатаза. По полному химическому анализу (см. рис. 28) в соответствии с данными микроскопии рассчитан процентный минералогический состав пород, приведенный в табл. 29.

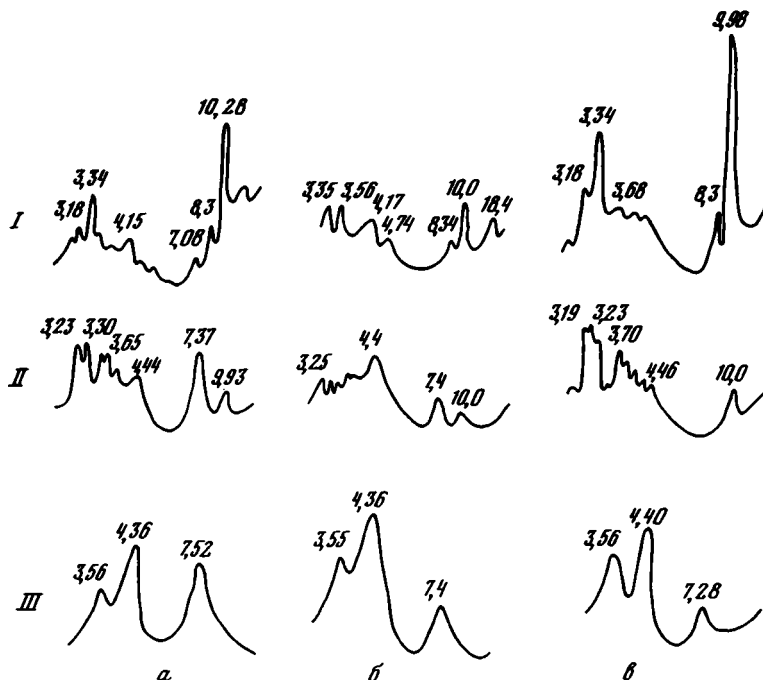


Рис. 24. Рентгендифрактограммы фракции $< 0,001$ мм из выветрелых пород Юго-Западного Кавказа
 а — природный в воздушно-сухом состоянии; б — в глицерине; в — после прокаливания до 550°C . I — гранит Дзирульского массива; II — сиенит-диорит бассейна р. Бжуджи; III — авгит-лаб-
 радоровый порфирит бассейна р. Чаквисскали

Расчет выполнен следующим образом. TiO_2 входит в состав анатаза, P_2O_5 — апатита и Fe_2O_3 — магнетита. Mg, Mn и остаток Fe^{2+} идут 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 анортотклаза, формула которого согласно расчету $\text{K}_{0,57}\text{Na}_{0,43}\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Продукты выветривания сиенит-диорита, как показывают данные рентгеноструктурного анализа, содержат гидрослюда и неупорядоченный смешанослойный каолинит-монтмориллонит (см. рис. 24).

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 накапливаются Al и Fe^{3+} .

Процентное содержание минералов в продуктах выветривания рассчитано по данным химического анализа (см. табл. 29). Ca и эквивалентное ему количество Na входят в состав олигоклаза. Остаток Na и эквивалент K отнесены на счет анортотклаза. Остаток K и Mg входят в состав гидрослюды. Излишки SiO_2 и Al_2O_3 образуют смешанослойный каолинит-монтмориллонит.

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 всех катионов. pH воды в источнике составляет 5,7 (см. табл. 30).

Количество атмосферных осадков в бассейне р. Бжуджи превышает 2000 мм, а показатель подземного стока достигает $32 \text{ л/с} \cdot \text{км}^2$.

Авгит-лабродовые порфиры среднеэоценового возраста распространены в нижнем течении р. Чаквисскали. Они залегают в основании мощной толщи выветрелых пород,

Таблица 30

Химический состав вод, использованный в расчетах интенсивности и энергетического эффекта химического выветривания (в мг/л)

Показатели	Атмосферные осадки	Подземные воды, дренирующие массив			
		гранитоидов	сienит-диоритов	порфириров	известняков
t°, C	19	12	9,5	12	11,3
pH	6,05	7,55	5,7	6,7	8,1
Eh, мВ	+440	—	—	—	+440
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-}	2,00	3,00	4,0	3,8	16,0
HCO_3^{-}	3,78	61,4	11,5	183,0	158,6
$H_2SiO_4^0$	0,83	35,2	16,0	53,3	5,2
Общая минерализация	10,50	125,2	44,3	295,2	248,95

а также в виде останцов среди последних. Коры выветривания этого региона, как и всего Батумского побережья, подробно описаны многими исследователями [Черняховский, 1968; Лисицына, 1973; и др.]. В составе порфирита присутствуют вкрапленники авгита, лабрадора и магнетита. Основная масса плагиоклаз-пироксеновая, кристаллическая.

Результаты химического анализа авгит-лабрадорового порфирита приведены в табл. 28. По этим данным и результатам микроскопических исследований рассчитано процентное содержание породообразующих минералов. Расчет ведется по следующей схеме. TiO_2 входит в состав ильменита, Fe_2O_3 — магнетита и P_2O_5 — апатита. Весь Na и часть Ca содержатся в плагиоклазе, имеющем формулу $Na_{0,4}Ca_{0,6}Al_{1,6}Si_{2,4}O_8$. Остаток Ca и эквивалентное количество Mg отнесены на счет авгита ($CaMgAl_0,4Si_{1,6}O_8$). Fe^{2+} , Mn и эквивалентное количество Mg входят в пироксен, по составу соответствующий пижониту, присутствие которого возможно в основной массе вместе с авгитом и лабрадором. Остаток Mg отнесен к хлориту. Результаты расчета минерального состава породы приведены в табл. 29.

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

Сравнение химического состава свежих пород и конечных продуктов выветривания показывает, что в процессе химического выветривания происходит полный вынос Ca, Na и K. Лишь Mg остается в небольшом количестве. В конечных продуктах выветривания накапливаются Fe^{3+} и Al.

Расчет минералогического состава конечных продуктов выветривания по данным химического анализа выполнен следующим образом: Ca, Na и K входят в состав небольших количеств невыветрелых плагиоклазов, Mg-хлорита. Оставшиеся после этого большие части Al_2O_3 и SiO_2 образуют смешанослойный каолинит-монтмориллонит, а Fe^{3+} — гидроокись железа.

Из толщи коры выветривания, где-то на контакте ее с порфиритом, выходят источники, химический анализ воды которых приведен в табл. 29. Это гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды со сравнительно высоким для зоны активного водообмена содержанием Ca и Mg, высокой концентрацией $H_2SiO_4^0$ (55,3 мг/л), pH воды 6,7.

Таблица 31

Химический и минералогический состав известняков нижнего мела (в вес. %)

Окислы	Содержание	Минералы	Содержание
Al ₂ O ₃	0,48	CaCO ₃	93,57
CaO	52,42	CO ₂ (избыт.)	0,52
MgO	0,67	MgCO ₃	1,40
CO ₂	42,40		
C	Нет		
Нерастворимый остаток	2,18		
Сумма	98,15		

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

На южном склоне Большого Кавказа широко распространены толстослоистые известняки нижнего мела. Их химический анализ приведен в табл. 31. Как видно, большая часть породы состоит из карбоната кальция.

К известнякам приурочен мощный водоносный горизонт. Большая мощность горизонта, хорошая проницаемость по трещинам и богатое 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 таких источников образует карстовую речку Речкисцкали. Химический анализ его воды приведен в табл. 30. Это сравнительно маломинерализованные гидрокарбонатные кальциевые воды с pH 8,1.

В результате взаимодействия воды с известняками происходит полное выщелачивание карбонатной составляющей. Об этом говорят и мощные карстовые полости, обнаруживаемые в массиве известняков, а также преобладание Ca²⁺ и HCO₃⁻ в ионном составе дренирующих известняки подземных вод. Подземный сток в пределах поля карбонатных отложений нижнего мела составляет 30 л/с · км².

Таким образом, процессы химического выветривания гранитов, сиенит-диоритов и авгит-лабрадорового порфирита характеризуются реакциями гидрослюдизации плагиоклазов и биотита, каолинитизации плагиоклазов и гидрослюды, гидролитического разложения пироксенов и амфиболов, монтмориллонитизации гидрослюды и т.п. В соответствии с этим термодинамический анализ приведен для нижеследующих реакций. Помимо геологических предпосылок, выбор реакций определялся наличием термодинамических параметров.

Гидролиз пироксенов и амфиболов рассмотрен на примере реакций гидролитического разложения диопсида, энстатита, гиперстена и антофиллита: 6.3, 6.5, 6.6 и 6.8 (см. табл. 6). Каолинитизация плагиоклазов, калиевого полевого шпата и слюд характеризуется следующими реакциями: 8.3, 8.4, 8.5, 8.7, 8.9, 8.11 и 8.14 (см. табл. 8). Преобразование хлорита и иллита в монтмориллонит описывается реакциями 9.5 и 9.6 (см. табл. 9). Гидрослюдизация калиевого полевого шпата, плагиоклазов и биотита выражается реакциями 10.1, 10.2, 10.3, 10.4 (см. табл. 10).

Термодинамические параметры основных породообразующих минералов и нейтральных молекулы и ионов в водных растворах, использованные для расчетов констант устойчивости, приведены в главе второй. Результаты расчета констант равновесия взаимодействия воды и породы сведены в табл. 6–10.

По данным химического анализа атмосферных осадков и подземных вод рассчитаны квотанты реакций взаимодействия между ними и основными породообразующими ми-

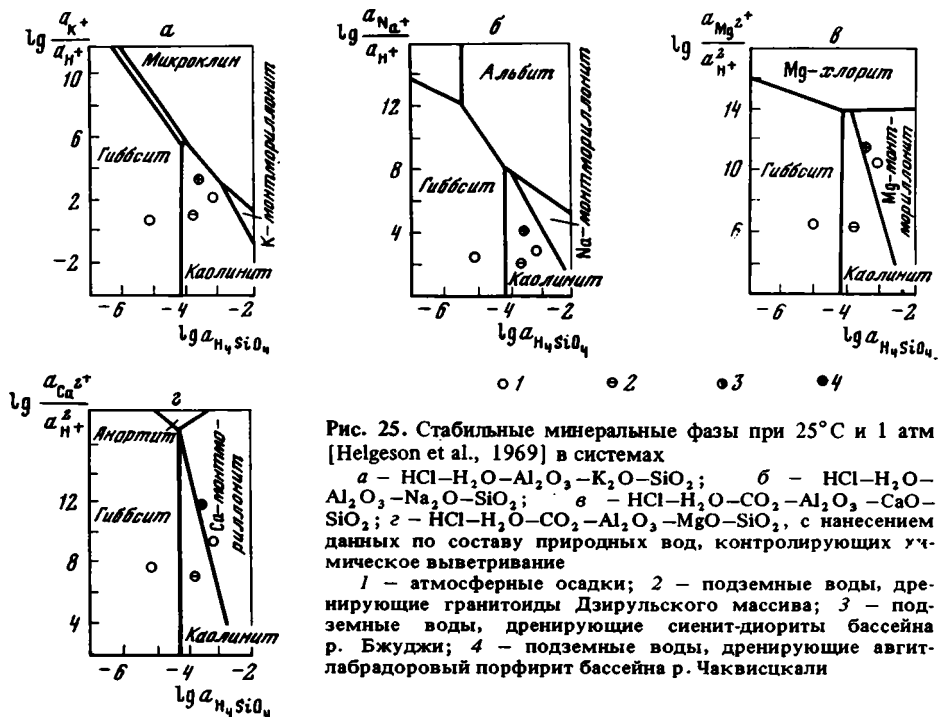


Рис. 25. Стабильные минеральные фазы при 25°С и 1 атм [Helgeson et al., 1969] в системах

а — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; б — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; в — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$; г — $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, с нанесением данных по составу природных вод, контролирующих химическое выветривание

1 — атмосферные осадки; 2 — подземные воды, дренирующие гранитоиды Дзиркульского массива; 3 — подземные воды, дренирующие сиенит-диориты бассейна р. Бжуджи; 4 — подземные воды, дренирующие авгит-лабрадориты порфира бассейна р. Чаквисцкали

нералами гранита Дзиркульского массива, сиенит-диорита долины р. Бжуджи и авгит-лабрадоритового порфира долины р. Чаквисцкали, приводящие к образованию выявленных продуктов выветривания. Их сравнение с константами равновесия соответствующих реакций показывает, что во всех случаях показатель неравновесности будет значительно меньше единицы. Следовательно, из термодинамического анализа следует, что приведенные выше реакции гидролитического разложения, каолинизации, монтмориллонитизации и гидрослюдазации пироксенов, плагиоклазов, слюды и других силикатов могут происходить в реальных природных условиях.

Сравнение индексов неравновесности для атмосферных осадков и подземных вод, профильтровавшихся через гранит, сиенит-диорит и порфирит, показывает, что атмосферные осадки более агрессивны по отношению к породообразующим минералам, т.е. по мере фильтрации в толще кристаллических горных пород агрессивность природных вод уменьшается. Одновременно происходит и изменение вероятных теоретических направлений преобразования минерального вещества при взаимодействии его с жидкой фазой, что связано с изменением концентрации водородного иона, катионов (K, Na, Ca, Mg) и SiO_2 (рис. 25).

В среде атмосферных осадков теоретически наиболее вероятно образование гиббсита. По мере увеличения концентрации катионов и особенно SiO_2 теоретические конечные продукты выветривания будут сменяться каолинитом, а затем и монтмориллонитом. Подобная смена конечных продуктов выветривания при фильтрации воды в кристаллических породах получена и в результате физико-химического моделирования необратимых процессов минералообразования на ЭВМ [Кашик, Карпов, 1978].

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 показывают данные рентгеноструктурного анализа. В среде подземных вод, дренирующих сиенит-диорит бассейна р. Бжуджи, преобразование минерального вещества теоретически должно заканчиваться каолинитом, что подтверждается при-

Т а б л и ц а 32

Стехиометрический баланс масс химического выветривания гранитов Дзиркульского массива

Составляющая баланса	Компоненты, моль/л · 10 ⁻³									Изменено горной породы, моль/л	Новообразовано горной породы, моль/л
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
Подземные воды, дренирующие массив гранитоидов	—	0,070	0,414	0,057	0,258	1,006	0,031	0,046	0,367	—	—
Атмосферные осадки	—	0,006	0,014	0,031	0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	—	—
0,615Na _{0,6} ,Ca _{0,3} ,Al _{1,3} Si _{2,7} O ₈ + + 0,64H ⁺ + 0,160K ⁺ + 1,08H ₂ O = = 0,320K _{0,3} Al _{1,3} Si _{2,7} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,400Na ⁺ + 0,215Ca ²⁺ + 0,540H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,640	-0,160	0,400	—	0,215	—	—	—	0,540	0,615	0,320
0,009KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,62H ⁺ = = 0,0036K _{0,3} Al _{1,3} Si _{3,3} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,0072H ₂ O + 0,0072K ⁺ + 0,026Mg ²⁺ + + 0,0144H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,062	0,0072	—	0,026	—	—	—	—	0,0144	0,009	0,0036
0,249KAlSi ₃ O ₈ + 0,199H ⁺ + 0,798H ₂ O = = 0,099K _{0,3} Al _{1,3} Si _{3,3} O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,199K ⁺ + 0,399H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,199	0,199	—	—	—	—	—	—	0,399	0,249	0,00995
0,036K _{0,3} Al _{1,3} Si _{3,3} 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	—	—	—	—	—	—	0,054	0,036	0,045
0,919CO ₂ + 0,919H ₂ O = 0,919HCO ₃ ⁻ + + 0,919H ⁺	0,919	—	—	—	—	0,919	—	—	—	—	—
0,5404H ₄ SiO ₄ ⁰ = 0,5404SiO ₂ + 0,5404H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5404	—	—
Разность между подземными водами и другими источниками	0,0	0,0	0,0	0,0	0,016	0,013	0,003	0,019	0,0	—	—

Таблица 33

Стехиометрический баланс масс модели химического выветривания сиенит-диоритов бассейна р. Бжуджи

Составляющая баланса	Компоненты, моль/л · 10 ⁻³									Изменено горной породы, моль/л	Новообразовано продуктов выветривания, моль/л
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
Подземные воды, дренирующие массив сиенит-диоритов	—	0,008	0,191	0,041	0,082	0,253	0,041	0,110	0,160	—	—
Атмосферные осадки	—	0,006	0,014	0,081	0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	—	—
0,0033K(Mg, AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,022H ⁺ = 0,0013K _{0,8} Al _{2,8} Si _{3,8} O ₁₀ (OH) ₂ + 0,002K ⁺ + 0,01Mg ²⁺ + 0,00535H ₄ SiO ₄ ⁰ + 0,0026H ₂ O	-0,022	0,002	—	0,010	—	—	—	—	0,00535	0,0033	0,0013
0,188Na _{0,7} Ca _{0,8} Al _{1,8} Si _{2,7} O ₈ + 0,19H ⁺ + 0,0475K ⁺ + 0,324H ₂ O = 0,095K _{0,8} Al _{2,8} Si _{3,8} O ₁₀ (OH) ₂ + 0,128Na ⁺ + 0,055Ca ²⁺ + 0,162H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,190	-0,0475	0,128	—	0,055	—	—	—	0,162	0,183	0,095
0,114K _{0,8} Na _{0,4} AlSi ₃ O ₈ + 0,090H ⁺ + 0,362H ₂ O = 0,046K _{0,8} Al _{2,8} Si _{3,8} O ₁₀ (OH) ₂ + 0,042K ⁺ + 0,049Na ⁺ + 0,181H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,090	0,042	0,049	—	—	—	—	—	0,181	0,114	0,046
0,011K _{0,8} Al _{2,8} Si _{3,8} 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	—	—	—	—	—	—	0,0105	0,011	0,014
0,179CO ₂ + 0,179H ₂ O = 0,179HCO ₃ ⁻ + 0,179H ⁺	0,179	—	—	—	—	0,179	—	—	—	—	—
0,207H ₄ SiO ₄ ⁰ = 0,207SiO ₂ + 0,207H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	0,207	—	—
Разность между подземными водами и другими источниками	-0,128	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,007	0,083	0,0	—	—

Таблица 34

Стехиометрический баланс масс модели химического выветривания авгит-лабрадоровых порфиров долины р. Чаквисскали

Составляющая баланса	Компоненты, моль/л · 10 ⁻³									Изменено горной породы, моль/л	Новообразовано продуктов вы- ветривания, моль/л
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰		
Подземные воды, дренирующие массив порфиров	—	0,046	0,178	0,630	0,815	2,999	0,040	0,035	0,550	—	—
Атмосферные осадки	—	0,006	0,022	0,031	0,027	0,074	0,034	0,027	0,008	—	±
0,04KAlSi ₃ O ₈ + 0,04H ⁺ + 0,18H ₂ O = = 0,02Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,04K ⁺ + + 0,08H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,04	0,040	—	—	—	—	—	—	0,080	0,04	0,02
0,196NaAlSi ₃ O ₈ + 0,156H ⁺ + 0,702H ₂ O = = 0,078Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,156Na ⁺ + + 0,312H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,156	—	0,156	—	—	—	—	—	0,312	0,196	0,078
0,374CaAl ₂ Si ₂ O ₈ + 0,748H ⁺ + 0,374H ₂ O = = 0,374Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂ + 0,374Ca ²⁺	0,748	—	0,374	—	0,374	—	—	—	0,374	0,374	0,374
0,414CaMgAl ₂ Si ₂ O ₈ + 1,821H ⁺ + + 0,2484H ₂ O = 6,0828Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 0,414Ca ²⁺ + 0,414Mg ²⁺ + 0,4968H ₄ SiO ₄ ⁰	-1,821	—	—	0,414	0,414	—	—	—	0,4968	0,414	0,0828
0,1655Mg _{0,9} Fe _{0,1} Si ₂ O ₆ + 0,662H ⁺ + + 0,331H ₂ O = 0,149Mg ²⁺ + 0,185Fe ²⁺ + + 0,331H ₄ SiO ₄ ⁰	-0,662	—	—	0,149	—	—	—	—	0,331	0,1655	—
0,0072Mg ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ + 0,072H ⁺ = = 0,0072Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 0,036Mg ²⁺ + + 0,0072H ₄ SiO ₄ ⁰ + 0,036H ₂ O	-0,072	—	—	0,036	—	—	—	—	0,0072	0,0072	0,0072
0,185Fe ²⁺ + 0,0925O ₂ + 0,185H ₂ O = = 0,185FeOOH + 0,185H ⁺	0,185	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,185
3,04CO ₂ + H ₂ O = HCO ₃ ⁻ + H ⁺	2,925	—	—	—	—	2,925	—	—	—	—	—
0,609H ₄ SiO ₄ ⁰ = 0,669SiO ₂ + 0,669H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,669	—
Разность между подземными водами и другими источниками	0,389	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,006	0,08	0,0	—	—

Таблица 35

Интенсивность химического выветривания

Порода	Минералы	Количество измененного или новообразованного минерального вещества	
		Граниты Дзиркульского массива	
		г/л	10^{-3} г/см ² · год
Свежая	Плагиоклаз	0,164	4,649
	Микроклин	0,069	1,956
	Анортоклаз	—	—
	Пироксен	—	—
	Биотит	0,0037	0,105
	Хлорит	—	—
	Всего	0,2367	6,71
Выветрелая	Гидрослюда	0,159	4,507
	Монтмориллонит	0,016	0,454
	Смешанослойный каолинит-монтмориллонит	—	—
	Гётит	—	—
	Всего	0,175	4,961

Таблица 36

Стехиометрический баланс масс модели выщелачивания меловых известняков Юго-Западного Кавказа

Составляющая баланса	Компоненты, моль/л · 10 ⁻³					
	ОН ⁻ Н ⁺	К ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Подземные воды	—	0,014	0,108	0,240	1,29	
Атмосферные осадки	—	0,006	0,014	0,031	0,027	
0,209CaMg(CO ₃) ₂ + + 0,418H ₂ O = 0,209Ca ²⁺ + + 0,209Mg ²⁺ + 0,418HCO ₃ ⁻ + + 0,418HO ⁻	0,418	—	—	0,209	0,209	
1,054CaCO ₃ + 1,054H ₂ O = = 1,054Ca ²⁺ + 1,054HCO ₃ ⁻ + + 1,054OH ⁻	1,054	—	—	—	1,054	
1,054CO ₂ + 1,054H ₂ O = = 1,054HCO ₃ ⁻ + 1,054H ⁺	1,054 -0,418(OH ⁻)	— 0,088	— 0,094	— 0,0	— 0,0	

сутствием смешанослойного каолинит-монтмориллонитового минерала в продуктах выветривания. Такое же направление преобразования характерно и для порфиров в гидрогеохимической среде дренирующих их подземных вод. Термодинамически конечными продуктами их преобразования может быть как каолинит, так и монтмориллонит. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают присутствие смешанослойного каолинит-монтмориллонита (в ассоциации с гётитом).

Таким образом, минералогический, химический и рентгеноструктурный анализы свежих пород и продуктов их выветривания и химический анализ атмосферных осад-

Количество измененного или новообразованного минерального вещества

Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджи		Авгит-лабрадорный порфирит бассейна р. Чаквисцкали	
г/л	10^{-3} г/см ² · год	г/л	10^{-3} г/см ² · год
0,049	4,877	0,155	12,090
—	—	0,011	0,858
0,030	3,005	—	—
—	—	0,128	9,984
0,0014	0,137	—	—
—	—	0,033	2,534
0,0804	8,014	0,327	25,505
0,0498	4,972	—	—
—	—	—	—
0,0081	0,809	0,145	11,310
—	—	0,016	1,248
0,579	5,781	0,161	12,558

Компоненты, моль/л · 10 ⁻³				Выщелочено поро- ды, моль/л	Выщелочено поро- ды, г/л
HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₄ SiO ₄		г/км ² · год
2,60	0,165	0,240	—	—	—
0,074	0,034	0,027	0,008	—	—
0,418	—	—	—	0,418	0,057
					5,301
1,054	—	—	—	1,054	0,105
					9,765
1,054	—	—	—	—	0,162
0,0	0,131	0,213	—	—	15,066

ков и подземных вод, контролирующих химическое выветривание, а также термодинамический анализ возможных реакций преобразования минерального вещества позволили построить следующие геохимические модели химического выветривания.

Выветривание гранита Дзирульского массива описывается реакциями гидрослюдизации плагиоклаза, микроклина и биотита, а также частичным преобразованием гидрослюда в монтмориллонит (табл. 32). Приблизительно по такой схеме происходит и выветривание сиенит-диорита: плагиоклаз, анортозит и биотит преобразуются в гидрослюда. Отличие состоит в том, что последняя каолинитизируется (табл. 33).

Конечным продуктом выветривания авгит-лабрадоритового порфирита является каолинит. В него превращаются лабрадор и авгит. Пироксен (пижонит?) претерпевает гидролитическое разложение. Освобождающееся при этом двухвалентное железо окисляется и образует гётит (табл. 34).

Главным источником формирования химического состава подземных вод, дренирующих массив выветриваемой породы, как было сказано выше, являются процессы взаимодействия между газовой, жидкой и твердой фазами. Поэтому для количественной оценки интенсивности процессов химического выветривания целесообразно использовать метод стехиометрического баланса масс. Он заключается в том, что концентрация отдельных химических компонентов, содержащихся в подземных водах, дренирующих массив известного минерального состава, балансируется с массой химических элементов, поступающих в жидкую фазу в результате реализации реакций преобразования минерального вещества до известных продуктов выветривания [Гаррелс, Маккензи, 1974].

Рассмотрим его на примере количественной оценки интенсивности химического выветривания гранитов Дзирульского массива (см. табл. 32). Все концентрации химических элементов даны в молях на литр. В первую очередь из величин, характеризующих концентрации ионов и нейтральных молекул H_4SiO_4 в подземных водах, дренирующих массив гранитоидов, вычитаются концентрации этих же компонентов в атмосферных осадках. Последние являются единственным источником сульфата и Cl . Na и Ca поступают в подземные воды в результате гидрослюдизации плагиоклаза. Это весь Ca , 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 Ca . В свою очередь, для образования гидрослюды из раствора в новообразованную твердую фазу переходит соответствующее количество K . При выветривании биотита (с образованием гидрослюды) в жидкую фазу переходят весь Mg и эквивалентное ему количество K .

Все названные реакции гидрослюдизации происходят в результате гидролиза алюмосиликатов, заключающегося в метасоматическом замещении ионов металла водородом, концентрация которого поддерживается карбонатным равновесием за счет растворения CO_2 атмосферного происхождения. Следовательно, количество иона H^+ , израсходованного на метасоматическое замещение ионов металлов в кристаллической решетке алюмосиликатов, должно быть равно его количеству, образованному 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 содержание K , перешедшего в жидкую фазу при разложении биотита, микроклина и части новообразованной гидрослюды, равно количеству этого элемента, содержащегося в подземных водах (за вычетом атмосферных осадков) и израсходованного при образовании гидрослюды из плагиоклаза, можно определить количество K , перешедшего в раствор в результате разложения микроклина и части гидрослюды. При гидролизе алюмосиликатов в жидкую фазу переходит также избыточное количество SiO_2 , часть которой расходуется на образование аморфной SiO_2 .

Таким образом, стехиометрический баланс K , Na , Mg , Ca , SiO_2 , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl , мобилизуемых в процессе химического выветривания гранитов и накапливающихся в подземных водах, позволил определить, 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. 35).

Модуль подземного стока в пределах западной части Дзирульского массива составляет $28 \cdot 10^7$ л/км² · год [Буачидзе, Зедгенидзе, 1970]. Исходя из этого, интенсивность химического выветривания может составлять 67 г/м² · год, а скорость накопления продуктов выветривания — 49,6 г/м² · год.

Подобным же образом составлены стехиометрические балансы между исходной породой, продуктами выветривания и подземными водами, дренирующими эти породы, 98

для геохимических моделей химического выветривания сиенит-диорита долины р. Бжуджи (см. табл. 33) и авгит-лабрадоритового порфирита долины р. Чаквисцкали (см. табл. 34).

Расчеты показывают, что при фильтрации 1 л воды через толщу сиенит-диорита разрушается 0,049 г плагиоклаза, 0,030 г анортклаза, 0,0014 г биотита и образуется 0,050 г гидрослюда и 0,008 г каолинит-монтмориллонита, а при фильтрации 1 л воды через авгит-лабрадоритовый порфирит — 0,166 г плагиоклаза, 0,128 г пироксена и 0,033 г хлорита с образованием 0,145 г каолинит-монтмориллонита и 0,016 г гетита (см. табл. 35).

Подземный сток в долинах Бжуджи и Чаквисцкали соответственно равен $99,8 \cdot 10^7$ и $78 \cdot 10^7$ л/км² · год. Отсюда интенсивность химического выветривания сиенит-диорита характеризуется величиной 80 г/м² · год, а авгит-лабрадоритового порфирита — 255 г/м² · год.

Стехиометрический баланс между известняками и подземными водами более прост, так как происходит в основном лишь полное выщелачивание карбонатов (остальные процессы не рассматриваются) (табл. 36).

При фильтрации 1 л подземных вод через массив известняков происходит выщелачивание 0,105 г CaCO₃ и 0,057 г CaMg (CO₃)₂. Интенсивность составляет 41,1 г/м² · год.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ГИДРОГЕОХИМИЯ СОВРЕМЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

Следующими после мобилизации этапами формирования осадочных пород являются транспортировка выветрелого на водосборных площадях минерального вещества и накопление его в конечных водоемах стока. Непосредственно к ним примыкает начальный диагенез, протекающий под тесным влиянием иловых вод. Транспортировка и осаждение минерального вещества происходят в водной среде, т.е. на этих стадиях минеральное вещество находится в постоянном взаимодействии с природными водами, характеризуемыми разнообразными гидрогеохимическими средами. По классификации Г. Мюллера [1971], подобные преобразования вещества в пресноводной обстановке носят название акватолиза, в минерализованных водах — гальмиролиза.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЦИАЛЬНЫХ СРЕД

В предыдущей главе было показано, что природные воды, контролирующие мобилизацию, — атмосферные осадки, воды временных водотоков и подземные воды зоны активного водообмена — весьма агрессивны по отношению ко всем породообразующим минералам. Дальнейшее взаимодействие минерального вещества с природными водами происходит уже во время его транспортировки в реках. При этом горные части рек можно рассматривать в основном как механизм переноса, а равнинные несут двойную функцию. С одной стороны, это среды, в которых осуществляется транспортировка, с другой — среды современного осадконакопления русловых и пойменных фаций [Зверев, Тимофеев, 1976; Timofeev, Zverev, 1976].

На основании гидрогеохимической характеристики речных вод, данной в главе четвертой, реки Юго-Западного Кавказа можно подразделить на пять основных групп: верховья рек Большого Кавказа и реки юга Аджаро-Триалетии, карстовые реки Большого Кавказа, равнинные части рек, берущих начало на Большом Кавказе (реки Риони, Ингури и др.), реки восточной части Аджаро-Триалетии и реки собственно Колхиды.

Основные гидрогеохимические отличия названных групп следующие (табл. 37). Верховья рек Большого Кавказа и юга Аджаро-Триалетии характеризуются наименьшими минерализацией и концентрациями большинства химических компонентов. Среднее

Таблица 37

Гидрогеохимическая характеристика основных фациальных сред современного осадконакопления Колхиды и ее горного обрамления

Процесс	Гидрогеохимические среды	Минерализация, мг/л	pH	Eh, мВ
Перенос	Верховья рек Большого Кавказа и юга Аджаро-Триалетии	110,94	7,61	+460
Перенос и осадконакопление	Карстовые реки Большого Кавказа	181,0	8	+440
	Реки восточной части Аджаро-Триалетии	157,78	8,29	+404
	Низовья рек Большого Кавказа	162,95	8,125	+444
	Реки Колхиды	521,97	7,35	+455
Осадконакопление	Старицы рек	356,75	8,3	+387,5
	Болота Колхиды	163,97	5,8	+422,5
	Озера Колхиды	275,1	8,0	+387,5
	Прибрежные лагуны	12888,75	8,34	+402,5
	Черное море	19443,0	8,15	+361,8

значение pH 7,6. Сравнительно низкими значениями минерализации и концентрации компонентов характеризуются и другие реки Аджаро-Триалетии. Однако величины pH в этих водах достигают 8,3. Значительно выше в них и концентрация H_4SiO_4^0 (22,7 мг/л), максимальная для водотоков и водоемов Юго-Западного Кавказа. Специфическими гидрогеохимическими чертами характеризуются реки карстового происхождения. Они имеют сравнительно высокую минерализацию и большие величины pH. Для них характерны высокие концентрации Ca и низкие – H_4SiO_4^0 . Реки собственно Колхиды имеют наибольшую минерализацию и наименьшие значения pH (7,35) среди рек Юго-Западного Кавказа. И, наконец, равнинные части рек, берущих начало на Большом Кавказе, характеризуются средними значениями основных гидрогеохимических параметров, что, несомненно, связано с путями формирования их вод, образующихся в результате смешения речных вод остальных типов.

По гидрогеохимическим параметрам поверхностные водоемы Колхиды подразделяются на четыре группы. Это старицы рек, болота, маломинерализованные озера и прибрежные солоноватые лагуны. Особое место, как характерная гидрогеохимическая фациальная среда, занимает юго-восточная часть акватории Черного моря.

Наибольшую минерализацию среди пресноводных поверхностных водоемов имеют старицы рек (356 мг/л). Их среда обладает и наибольшими показателями pH (8,3),

Таблица 38

Гидрогеохимическая характеристика основных фациальных сред современного начального диагенеза в пределах Колхиды

Фациальная среда	Минерализация, мг/л	pH	Eh, мВ	Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л
				K^+
Речная русловая	512,6	+7,15	+435,55	8,72
Речная пойменная	504,2	7,37	+265	9,13
Болотная	349,7	5,5	+482,5	4,8
Озерная	282,2	7,05	+195	3,3
Лагунная	14127,1	7,1	+290	199,9

Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л					
K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻
0,48	4,39	2,87	15,74	9,99	67,05
0,34	18,15	6,08	34,32	7,29	128,48
0,49	11,99	3,325	18,95	22,7	82,875
0,60	7,75	3,97	26,93	10,35	98,82
7,05	91,66	16,68	42,74	15,31	171,85
—	34,25	8	50,25	14,75	188,5
0,47	38,96	4,15	9,15	8,55	32,575
1,5	18,76	6,64	39,86	16	169,76
172,2	3872,85	487,8	161,3	9,05	176,9
199,1	6128,1	596,3	234,1	1,46	197,4

достигающими в отдельных случаях 8,9 — максимальных значений для Юго-Западного Кавказа. Весьма специфической гидрогеохимической обстановкой характеризуются болота Колхиды. Минерализация их вод несколько выше, чем обычно у болот, вследствие некоторого атмосферного засоления со стороны Черного моря. Воды болот имеют pH < 6, которое на отдельных участках приближается к 4.

Минерализованные поверхностные водоемы (озера, прибрежные лагуны) и Черное море характеризуются щелочной обстановкой (pH > 8,2). Между собой они различаются по величине минерализации и концентрации отдельных компонентов. Характерная черта прибрежных лагун и особенно Черного моря — низкая концентрация соединений кремния (H₄SiO₄⁰).

Таким образом, речные воды, осуществляющие в основном транспортировку минерального вещества в поверхностные водоемы, в которых происходит современное осадконакопление, характеризуются существенными колебаниями величины pH (4—9), общей минерализации (0,05—1,8 г/л), а также концентраций K, Na, Mg, Ca и Si — химических элементов, входящих в состав основных породообразующих минералов. Следовательно, минеральное вещество при переносе и на этапе, предшествующем погребению (акватолиз и гальмиролиз), находится в весьма разнообразных гидрогеохимических средах, что, несомненно, должно приводить к различному характеру его преобразования.

Среднее содержание ионов и нейтральных молекул, мг/л				
Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻
24,5	20,42	54,05	29,75	352,41
35,46	9,33	60,26	59,66	314,87
37,75	13,75	40,1	30,8	167,9
28,85	9,3	13,3	35,2	58,65
2616,9	336,1	2187,4	27,2	173,3

По сравнению с другими этапами литогенеза время нахождения минерального вещества в подобных условиях невелико. При переносе оно измеряется в основном часами и сутками; в бассейнах осадконакопления в зависимости от размеров частиц переход в осадок может осуществляться как в течение нескольких часов, так и растягиваться на большие отрезки времени, достигающие, вероятно, нескольких месяцев. Вместе с тем необходимо отметить, что в результате интенсивной механической эрозии в процессе переноса минеральные частицы на рассматриваемом этапе обладают весьма высокой реакционной способностью.

Изучение иловых вод донных отложений основных водотоков и водоемов Колхиды показало существенное отличие гидрогеохимических условий на этапе начального диагенеза, которое заключается в более высоких концентрациях компонентов, контролирующих направление и интенсивность преобразования минерального вещества. В первую очередь это относится к концентрации водородного иона, HCO_3^- и SiO_2 (табл. 38).

Гидрогеохимические среды, характеризующие этапы начального диагенеза, речной, русловой и пойменной фаций близки по своим основным параметрам; для них свойственны величины pH 7,15–7,4, сравнительно высокая минерализация (свыше 500 мг/л) и концентрация SiO_2 (H_4SiO_4^0 – 30–60 мг/л).

Существенно отличаются от них другие пресноводные гидрогеохимические среды начального диагенеза. Иловые воды болотных отложений характеризуются кислой средой (pH=5,5) и минерализацией около 350 мг/л. В пресноводных озерах среда близка к нейтральной (pH=7) при более низкой концентрации (380 мг/л). Такой же характер среды свойствен и иловым водам лагун (pH=7,1), однако минерализация воды в них немного выше (до 14 г/л). Соответственно выше и концентрация всех катионов. Более кислый по сравнению с придонной водой характер среды в иловых водах объясняется широко развитой органической деятельностью, которая приводит к увеличению $p\text{CO}_2$ и соответственно концентрации ионов H^+ . Концентрация последнего в процессе преобразования алюмосиликатного материала приводит к увеличению концентраций катионов, H_4SiO_4^0 и гидрокарбонатного иона по сравнению с первичными придонными водами.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Микроскопическое изучение современных осадков, накапливающихся в конечных водоемах стока и в пределах русел и пойм рек, как и следовало ожидать, показало, что они представляют собой продукты разрушения коренных пород водосборных бассейнов.

В алевритовой фракции русловых и пойменных отложений рек Большого Кавказа преобладают обломки гранитоидов (до 35%), андезито-базальтов (15%), алевролитов (10%), карбонатов (5%), кварца (до 20%), а также зерна калиевого полевого шпата, плагиоклазов, роговой обманки, биотита и мусковита. В аналогичных отложениях рек Аджаро-Триалетии преобладают обломки андезито-базальтов (до 50%), а также пироксенов, главным образом диопсид-геденбергитового ряда. В значительно меньших количествах в них встречаются обломки кислых пород, кварца и полевых шпатов.

В конечных водоемах стока в пределах Колхиды аккумулируются продукты разрушения пород как Большого, так и Малого Кавказа. Они содержат обломки гранитоидов, андезито-базальтов, алевритов, кварца, пироксенов, карбонатов, зерна плагиоклазов, калиевого полевого шпата.

Если рассматривать минеральный состав алевритовой фракции, то можно с уверенностью сказать, что основными порообразующими минералами, присутствующими в современных осадках, являются кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы (альбит и анортит), диопсид, биотит и некоторые другие.

Глинистая фракция современных осадков рек Большого Кавказа представлена гидрослюдой, хлоритом, смектитом и смешанослойной гидрослюдой-монтмориллонитом, Аджаро-Триалетии — хлоритом, монтмориллонитом и смешанослойным

монтмориллонит-гидрослюдистым минералом. В конечных водоемах стока глинистая фракция представлена хлоритом и смешанослойной гидрослюдой-монтмориллонитом.

Таким образом, изучение состава твердой и жидкой фаз, участвующих в современном процессе, позволяет подойти к изучению процессов взаимодействия между ними, которое ведется термодинамическими методами, описанными во второй главе.

Термодинамический анализ процессов взаимодействия минерального вещества с природными водами в ходе переноса, акватоллиза, гальмиролиза и начального диагенеза включает дифференциацию различных типов природных вод по степени их термодинамической неравновесности — агрессивности по отношению к основным породообразующим минералам, что позволяет установить, в каких гидрогеохимических средах при прочих равных условиях тот или иной минерал может более интенсивно преобразовываться.

Для подразделения природных вод по степени их неравновесности, как и в предыдущей главе, использован показатель агрессивности, который дает возможность оценить сравнительную неравновесность между тем или иным минералом и природными водами. Для диопсида рассмотрена реакция его полного гидролитического разложения, а для микроклина, альбита, анортита, флогопита, хлорита и иллита — реакции их каолинитообразования. Константы устойчивости этих реакций приведены в табл. 3,4, а результаты расчета агрессивности показаны на рис. 26–28.

Кратко остановимся на особенностях изменения показателей агрессивности по отношению к названным минералам для наиболее характерных типов поверхностных и иловых вод, контролирующих перенос, осадконакопление и начальный диагенез.

Речные воды — среды переноса выветрелых продуктов Юго-Западного Кавказа, за исключением вод рек Хевисцкали, Супсы и Хоби, неравновесны с диопсидом. Наибольшей агрессивностью характеризуются воды рек верховьев Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии (Бжуджа — 8,5, Гвандра — 9, Натанеби — 8, Гализга и Авадхара — 6). Несколько изменяются показатели агрессивности вод низовьев рек, протекающих в пределах Колхидской низменности (Пичора — 5, Риони — 2,5, Ингури — 3). Более низкая агрессивность свойственна водам рек Чаквисцкали (2) и Дзирула (2). И, как уже говорилось выше, в среде вод рек Хевисцкали, Супсы и Хоби диопсид устойчив.

Среди бассейнов осадконакопления наибольшей агрессивностью по отношению к диопсиду обладают воды болот (12–16). Значительно менее агрессивны воды стариц (2–5) и Черного моря (2–3). В то же время он устойчив в среде маломинерализованных (оз. Малый Наринали) и минерализованных (оз. Палеостоми) озер Колхиды.

Все иловые воды донных осадков бассейнов современного осадконакопления неравновесны с диопсидом. Наибольшей неравновесностью характеризуются иловые воды болот (10–17). Для иловых вод русловых и пойменных отложений показатели агрессивности изменяются от 7 для верховьев горных рек Аджаро-Триалетии до 2 в низовьях рек Колхиды.

По отношению к калиевому полевому шпату, альбиту и анортиту показатели агрессивности всех рассмотренных типов поверхностных и иловых вод имеют положительные значения, т.е. преобразования этих минералов могут осуществляться в ходе переноса, отложения и начального диагенеза. Наибольшую агрессивность по отношению ко всем названным минералам имеют воды болот и верховьев рек, наименьшую — воды озер и стариц. Флогопит, так же как и рассмотренные выше минералы, неравновесен со всеми изученными типами вод.

Несколько иной характер имеют показатели агрессивности различных типов природных вод к широко распространенному в глинистой фракции современных осадков хлориту, по отношению к которому речные, болотные, а также иловые воды всех бассейнов осадконакопления в той или иной мере агрессивны. Исключение составляют воды р. Хевисцкали, в среде которых хлорит равновесен с жидкой фазой. Подобный же характер имеют процессы взаимодействия между жидкой фазой и хлоритом в средах Черного моря, минерализованных озер и лагун, а также некоторых пресноводных озер Колхиды.

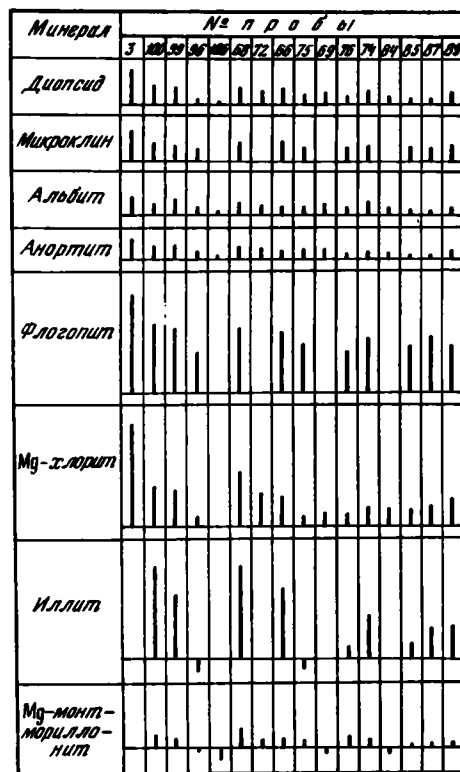


Рис. 26.

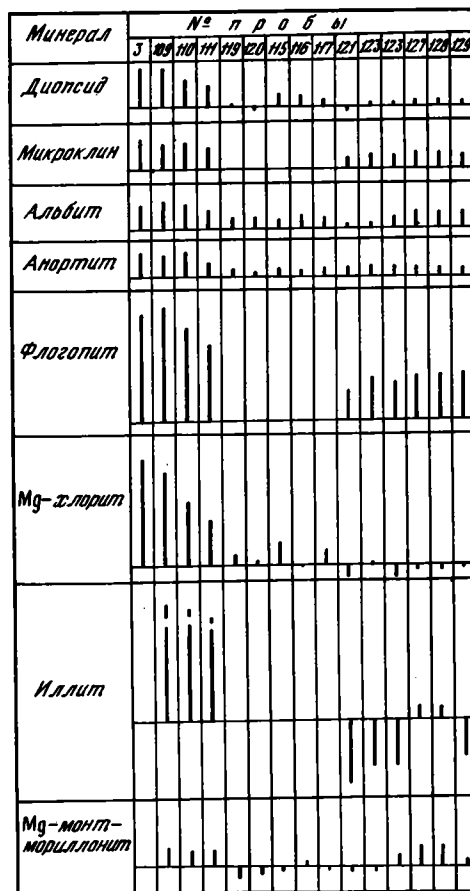


Рис. 27

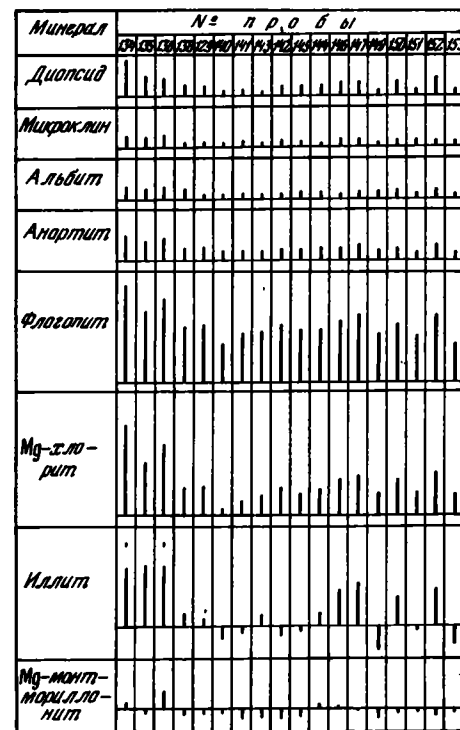


Рис. 28

Наиболее резко изменяется константа агрессивности природных вод и по отношению к иллиту. Высокоагрессивны воды болот, верховьев горных рек, а также иловые воды болот. В среде же лагун и минерализованных озер Колхиды, придонных вод Черного моря, а также в иловых водах этих водоемов и низовьев рек Большого Кавказа иллит находится в равновесии с жидкой фазой.

Из всех рассмотренных минералов наиболее стабильным является Mg-монтмориллонит. Лишь воды болот, некоторых горных рек и иловые воды болот неравновесны с этим минералом. В гидрогеохимических средах других водотоков, водоемов и иловых вод большинства из них Mg-монтмориллонит находится в равновесии с жидкой фазой.

Таким образом, оценка агрессивности поверхностных вод Юго-Западного Кавказа, контролирующих процессы переноса, осадконакопления и начального диагенеза, по отношению к основным породообразующим минералам показывает, что в речных водах и в ходе переноса должно главным образом продолжаться гидролитическое разложение породообразующих силикатов и алюмосиликатов. В бассейнах седиментации в ходе акватоллиза и гальмиролиза характер и направление их преобразования резко различны в зависимости от гидрогеохимического режима водоемов. На этапе начального диагенеза взаимодействие иловых вод с осадком существенно меняется по сравнению с акватоллизом и гальмиролизом, что связано с интенсивным преобразованием органического вещества, приводящего к значительному подкислению среды.

Наибольшей агрессивностью по отношению ко всем рассмотренным минералам отличаются воды рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии, показатели которых близки к атмосферным осадкам и временным поверхностным водотокам. Вниз по течению агрессивность речных вод постепенно снижается, что связано с увеличением pH среды. Так, в верховьях реки Кодори pH составляет 7,45, в 50 км ниже истоков увеличивается до 7,7, а в устье — до 7,95 (см. рис. 12). Наблюдаемое снижение концентрации водородных ионов происходит в результате подщелачивания среды, происходящего при гидролизе взвешенных частиц породообразующих алюмосиликатов.

Реки, протекающие на северо-востоке и юге Аджаро-Триалетии, характеризуются значительно меньшей агрессивностью по отношению к рассмотренным минералам, чем горные реки. В реках Хевисцкали, Супса и Чаквисцкали Mg-монтмориллонит и иллит устойчивы.

Весьма специфическими гидрогеохимическими условиями обладают карстовые реки Большого Кавказа. Вследствие низких концентраций $H_4SiO_4^0$ в их гидрогеохимических средах возможно даже гидролитическое разложение каолинита.

Рис. 26. Сравнительная оценка неравновесности между речными водами и некоторыми основными породообразующими силикатами

Место отбора пробы: 3 — атмосферные осадки; реки: 100 — Бжуджа, 99 — Натанеби, 96 — Чаквисцкали, 106 — Хевисцкали, 68 — Гвандра, 72 — Гализга, 66 — Авадхара, 75 — Дзирула, 69 — Ингури, верховье, 76 — Риони, верховье, 74 — Черная, 84 — р. Ингури, низовье, 85 — Хоби, 87 — Риони, низовье, 89 — р. Пичора

Рис. 27. Сравнительная оценка степени неравновесности между поверхностными водами различных водоемов и некоторыми основными породообразующими минералами

Место отбора пробы: 3 — атмосферные осадки; 109 — Набадское болото; 110 — болото Григолетти; 111 — оз. Имнати; 119 — оз. Гуялькари; 120 — оз. Малый Нарionali; 115 — старица в долине р. Пичоры; 116 — озерко на пойменной террасе р. Риони; 117 — старица на пойменной террасе р. Ингури; 121 — оз. Палеостоми; 122 — прибрежная лагуна Малтаква; Черное море: 123 — с глубины 1 м, 127 — с глубины 15 м, 128 — с глубины 50 м, 129 — с глубины 460 м

Рис. 28. Сравнительная оценка степени неравновесности между иловыми водами донных осадков бассейнов современного осадконакопления и некоторыми породообразующими силикатами

Место отбора пробы: болота: 134 — Анаклийское, 135 — Григолетти, 136 — Набадское; реки: 138 — Супса, русло, 129 — Супса, пойма, 140 — Риони, верховье, 141 — р. Риони, низовье, 143 — Хоби, русло; 142 — Хоби, пойма, 145 — Ингури, русло; 144 — Ингури, пойма; 146 — Бжуджа; 147 — Чаквисцкали, 149 — Хевисцкали; 150 — Натанеби; озера: 151 — Малый Нарionali; 152 — Имнати; 153 — Палеостоми

Седиментация выветрелого материала, поступающего с Большого и Малого Кавказа в область современного осадконакопления — Колхидскую низменность и акваторию Черного моря, происходит уже в новых и часто резко отличающихся по неравновесности с породообразующими алюмосиликатами гидрогеохимических условиях.

В первую очередь необходимо остановиться на болотах, воды которых наиболее агрессивны по отношению ко всем рассмотренным алюмосиликатам. Подобная высокая агрессивность характеризует не всю площадь болот Колхиды, а участки с существенным преобладанием атмосферного питания. При переходе к окраинным частям болот наблюдается постепенное снижение агрессивности, приближающейся к значениям, характерным для смежных бассейнов озер, лагун и рек, участвующих в их питании.

Воды равнинных частей горных рек Большого Кавказа (Ингури, Риони) и рек собственно Колхиды (Пичора, Кукани, Оквари), в пойме и русловых частях которых также происходит современное осадконакопление, характеризуются сравнительно высокой агрессивностью по отношению к породообразующим минералам. Лишь в самых низовьях Риони, Ингури монтмориллонит устойчив. Наименее агрессивны воды стариц, озер, прибрежных лагун и Черного моря. Многие глинистые минералы (монтмориллонит, иллит, хлорит) в этих гидрогеохимических средах являются стабильными.

Новая смена гидрогеохимических условий происходит после осадконакопления, когда захваченная осадком вода водоема становится иловой.

Как и для всех других типов природных вод, наибольшей агрессивностью по отношению к рассмотренным минералам характеризуются иловые воды болот. Агрессивность иловых вод других типов водоемов примерно одинакова. Они умеренно агрессивны к пироксенам, плагиоклазам и полевым шпатам и сравнительно высоко к слюдам и хлориту. Наименее агрессивны по отношению ко всем рассмотренным минералам иловые воды минерализованных озер и лагун.

Помимо изучения агрессивности различных типов природных вод, несомненный интерес представляет и теоретическая оценка вероятных направлений преобразования породообразующих минералов во время переноса, акватоллиза, гальмиролиза и в ходе начального диагенеза. Она дается на основании диаграмм устойчивости алюмосиликатов для отдельных наиболее близких к природным условиям систем [Helgeson et al., 1969], которые позволяют наглядно показать, какие породообразующие алюмосиликаты стабильны в тех или иных гидрогеологических условиях.

Для анализа взаимодействия между породами и природными водами в настоящем разделе, как и в предыдущей главе, использованы диаграммы в координатах $\lg$ отношения активностей K, Na, Mg или Ca к активности или квадрату активности иона водорода и $\lg$ активности $H_4SiO_4^0$ для систем $HCl-H_2O-Al_2O_3-K_2O-SiO_2$, $HCl-H_2O-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$, $HCl-H_2O-CO_2-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ и $HCl-H_2O-CO_2-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ [Helgeson et al., 1969].

На диаграммы нанесены точки, соответствующие химическому составу рассмотренных типов поверхностных вод, контролирующих перенос и седиментацию (рис. 29–32). Совместный анализ диаграмм позволил установить следующие закономерности.

На всех диаграммах в поле устойчивости гиббсита попадают воды атмосферных осадков, временных поверхностных водотоков и рек Большого Кавказа, имеющих карстовое питание. Воды верховьев и большей части низовьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии, болот и рек Колхиды также попадают в поле устойчивости каолинита. Это дает основание считать, что алюмосиликаты в средах соответствующих типов поверхностных вод должны претерпевать изменения, направленные на образование гиббсита и каолинита.

Более сложный характер должно носить преобразование алюмосиликатов в других бассейнах осадконакопления. Воды низовьев р. Риони, некоторые реки Аджаро-Триалетии, старицы отдельных рек и озер попадают в поле устойчивости Mg - и Ca -монтмориллонитов, а воды соленых лагун (Малтаква) и Черного моря — в поле устойчивости Mg -хлорита. В то же поле попадают воды соленых лагун и Черного моря на диаграмме устойчивости силикатных минералов, построенной в координатах $\lg (a_{Mg^{2+}}/a_{H^+})$ и

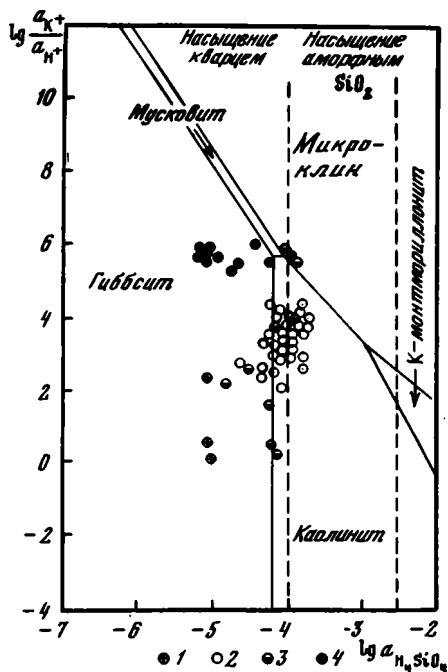


Рис. 29

Рис. 29. 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 1 атм с нанесением данных по составу поверхностных вод

1 – атмосферные осадки; 2 – реки; 3 – поверхностные водоемы: озера, болота и т.п.; 4 – Черное море

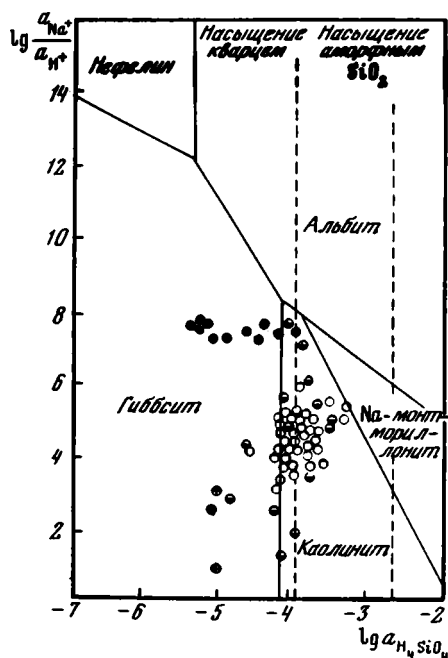


Рис. 30

Рис. 30. 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 1 атм с нанесением данных по составу поверхностных вод

Условные обозначения см. на рис. 29

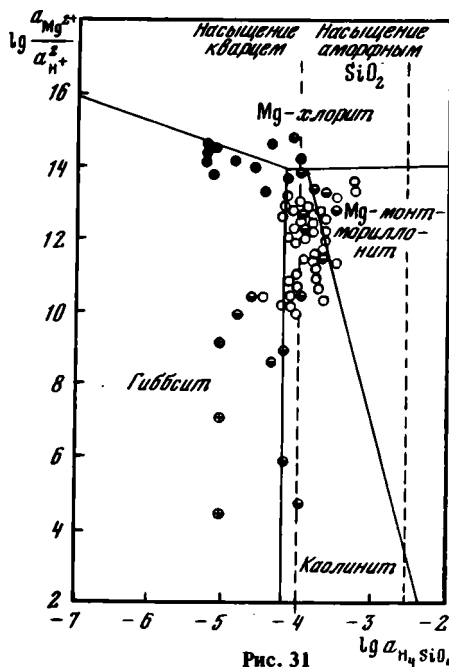


Рис. 31

Рис. 31. 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 1 атм с нанесением данных по составу поверхностных вод

Условные обозначения см. на рис. 29

$\lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ (рис. 33). На этой диаграмме, помимо полей устойчивости микроклина, каолинита и Mg-хлорита, выделено поле устойчивости иллита, в которое попадают воды оз. Палеостомы.

Таким образом, на основании анализа этих диаграмм можно выделить следующие наиболее вероятные направления преобразования породообразующих алюмосиликатных минералов в гидрогеохимических условиях, характеризующих основные среды переноса

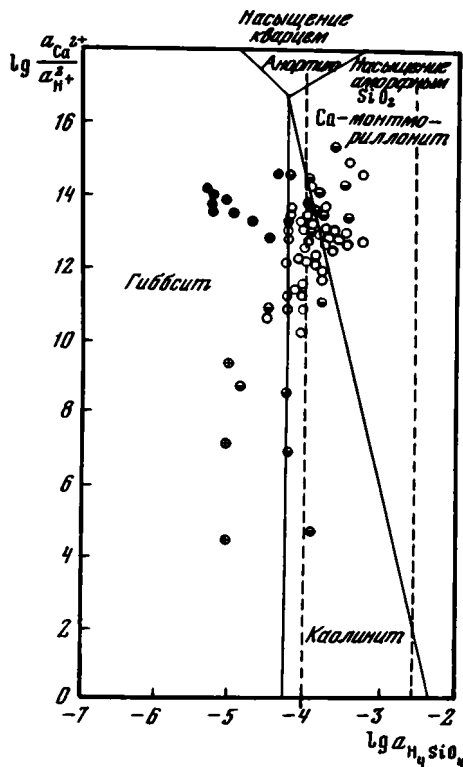


Рис. 32. Диаграмма равновесия анортит – гибсит – каолинит – монтмориллонит в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при 25°C и 1 атм с нанесением данных по составу поверхностных вод. Условные обозначения см. на рис. 29

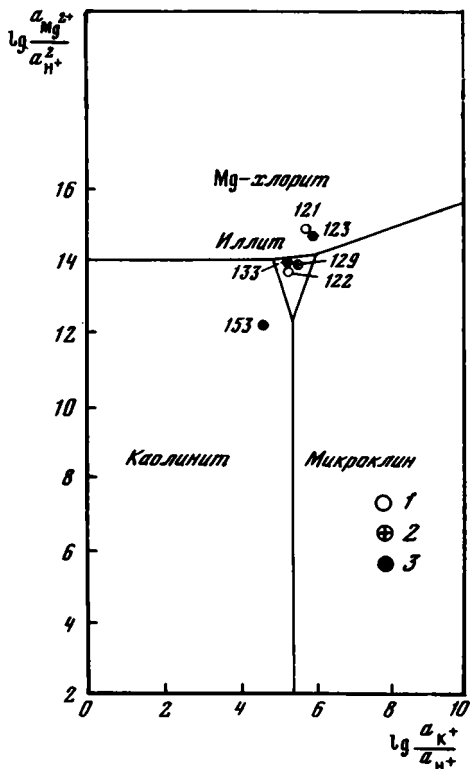


Рис. 33. Стабильные минеральные фазы при 25°C и 1 атм и $p\text{CO}_2 = -4$ в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. 1 – прибрежные лагуны; 2 – Черное море; 3 – иловые воды

са и осадконакопления: гидролитическое разложение с возможным образованием гибсита в руслах и поймах рек; каолинитообразование в руслах и поймах рек, старицах, болотах и озерах; образование Са- и Mg-монтмориллонитов в руслах и поймах рек, старицах и озерах; хлорито- и иллитообразование в солоноватых лагунах и Черном море.

Пространственное распределение поверхностных вод, для которых характерны выделенные направления вероятного изменения силикатов, показано на рис. 34.

В гидрогеохимических средах иловых вод, характеризующих преобразование минерального вещества на этапе начального диагенеза, направления преобразования алюмосиликатов становятся более однообразными. Это каолинитообразование в иловых водах болот и в основном монтмориллонитообразование в иловых водах остальных водоемов (рис. 35–38).

Как же направления преобразования минерального вещества, полученные в результате термодинамического анализа, сопоставимы с реальными формами глинистых минералов, аккумулярованных в современных бассейнах осадконакопления?

П.П. Тимофеевым и Л.И. Боголюбовой [1972], проводившими литолого-минералогические исследования современных осадков Колхиды, опубликованы результаты для двух объектов. Современное осадконакопление в болотах Колхиды характеризуется переходом глинистых минералов, главным образом монтмориллонита, в каолинит [Боголюбова, Тимофеев, 1969]. Сопоставление этих данных с результатами термодинамического анализа подтверждает их вывод. Однако подобное совпадение реально

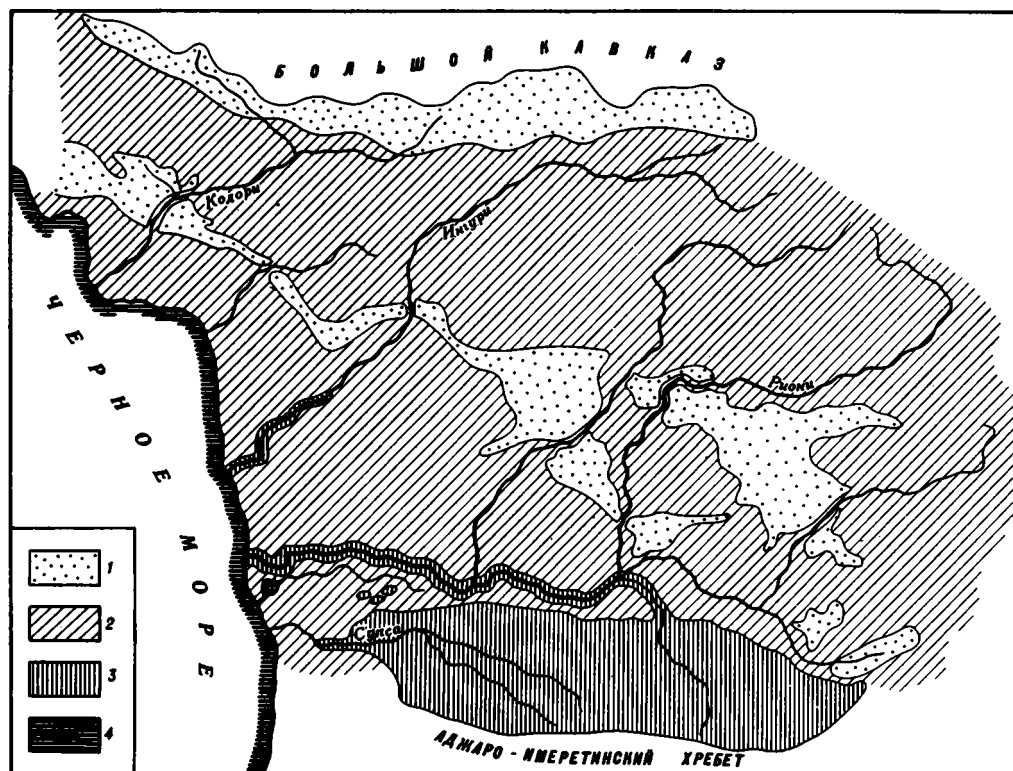


Рис. 34. Вероятные направления преобразования алюмосиликатов в фациальных гидрогеохимических средах современного акватолиза и гальмиролиза Колхиды и ее горно-складчатого обрамления
 1 — гидролитическое разложение с образованием гиббсита в руслах и поймах рек; 2 — каолинизация в руслах и поймах рек, старицах, болотах и озерах; 3 — образование Mg- и Ca-монтмориллонитов в руслах и поймах рек, старицах и озерах; 4 — хлорито- и иллитообразование в прибрежных лагунах в Черном море

существующих минералов и вероятных направлений преобразования алюмосиликатов не может быть постоянным, так как природные минеральные парагенезисы не всегда бывают равновесны с гидрогеохимической средой [Ратеев, 1964].

Рентгеноструктурный анализ глинистой фракции современных осадков, для которых изучены иловые воды, показал, что во всех случаях, когда в соответствии с приведенными выше расчетами монтмориллонит равновесен с жидкой фазой, он действительно присутствует в осадках. Наличие равновесного с иловыми водами иллита отмечено в пяти пробах из десяти, а хлорит, наоборот, практически всегда, несмотря на его неравновесность с жидкой фазой, присутствует в твердой.

Подобное соотношение между реально присутствующими глинистыми минералами и результатом термодинамической оценки их равновесия с контактирующими природными водами вытекает из равновесно-неравновесной природы взаимодействия в системе вода — порода [Шварцев, 1978], согласно которой равновесным в определенных гидрогеохимических условиях является тот или иной минерал. Отсутствие равновесия между природными водами и каким-либо минералом и указывает на процесс взаимодействия между ними, скорость которого контролируется диффузионной кинетикой, т.е. реакции протекают крайне медленно [Зверев, 1982].

Следует также отметить, что время взаимодействия минерального вещества с природными водами на разных стадиях седиментолитогенеза далеко не одинаково и изменяется в очень широких пределах. По-видимому, на этапах переноса и осадкона-

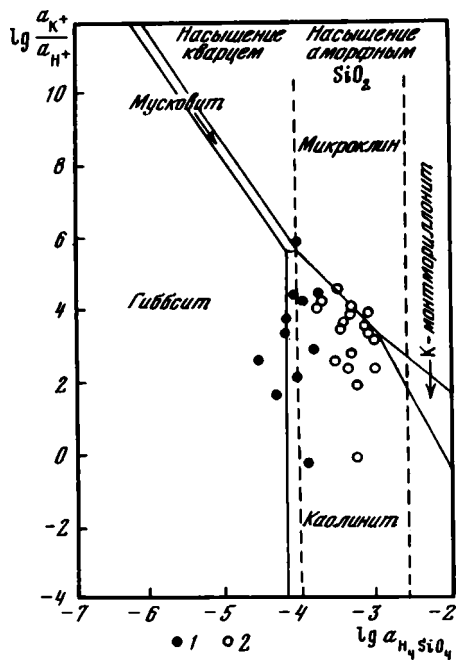


Рис. 35

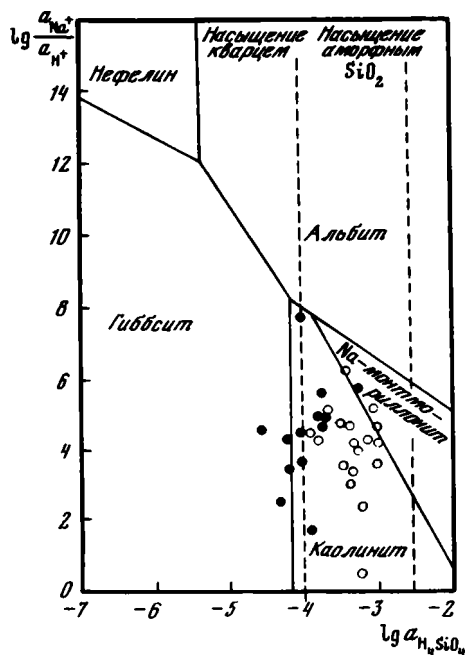


Рис. 36

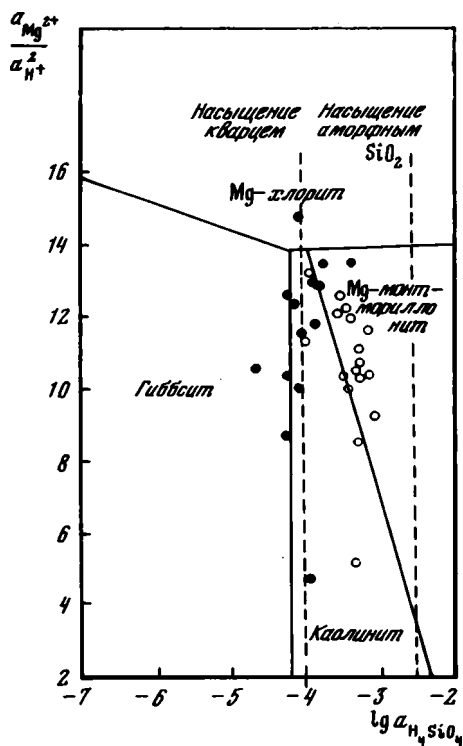


Рис. 37

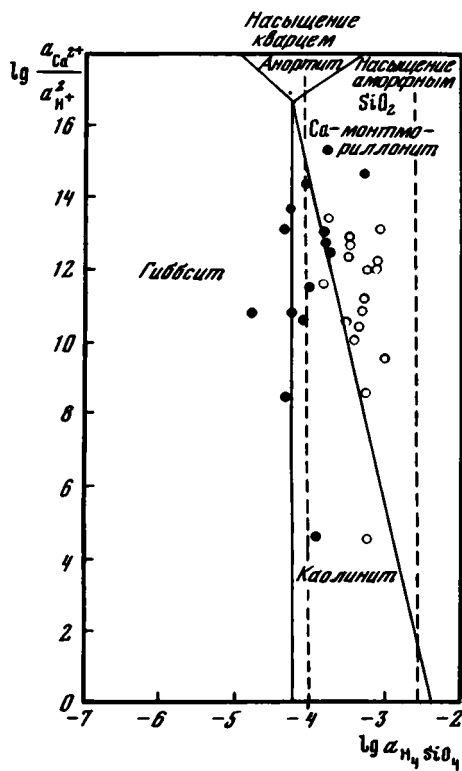


Рис. 38

копления, несмотря на высокую неравновесность большинства минералов с жидкой фазой, изменение минерального вещества происходит в самых незначительных масштабах, которые до настоящего времени не оценивались и не принимались во внимание. Несомненно, что основное преобразование минерального вещества при взаимодействии его с природными водами осуществляется на стадиях выветривания и диагенеза, время реализации которых превышает время переноса и седиментогенеза на 5–6 порядков.

Термодинамический анализ взаимодействия воды и породы, проведенный для гидрохимических сред, контролирующих современный перенос, осадконакопление и начальный диагенез, позволил выделить теоретически равновесные, метастабильные и неравновесные минеральные ассоциации.

Под метастабильными мы понимаем близкие к равновесным минеральные ассоциации, которые вследствие низкой агрессивности природных вод к соответствующим минералам могут существовать в них длительное время практически без изменения. Неравновесные минеральные ассоциации — совокупность высоконеравновесных с рассматриваемыми гидрогеохимическими средами минералов (табл. 39).

Таблица показывает, что стабильные минеральные ассоциации представлены в основном глинистыми минералами. Неравновесные минеральные ассоциации в своем большинстве состоят из оливинов, пироксенов, плагиоклазов и полевых шпатов. В условиях гидрогеохимических сред в эту группу попадает также слюда.

Метастабильными в средах, контролирующих перенос и акватолиз, в большинстве случаев оказываются хлорит и иллит, а гальмиролиз — каолинит и монтмориλλονит.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СРЕД НА ГРАНИЦЕ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ДИАГЕНЕЗА (синдиагенез)

Хорошо известно, что в процессе седиментации вместе с осаждающимся обломочным материалом захватываются и придонные воды, которые после образования осадка становятся иловыми. Это очень важный этап седименто-литогенеза, который знаменует начало преобразования мобилизованного и осажженного осадка в породу. В отличие от мобилизации, переноса, акватолиза и гальмиролиза, когда вода находится в постоянном активном круговороте, вынося продукты преобразования, с момента образования осадка иловые воды практически законсервированы в определенном объеме вновь образуемой породы, что приводит к более длительному взаимодействию воды и породы.

Как показывают результаты изучения гидрогеохимических условий поверхностных вод, контролирующих современную седиментацию Колхиды, и иловых вод новообразованных осадков, они в значительной мере отличаются друг от друга, т.е. на границе

Рис. 35. Диаграмма равновесия микроклин — мусковит — гиббсит — каолинит — монтмориλλονит 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 1 атм с нанесением данных по составу вод бассейнов осадконакопления (1) и иловых вод (2)

Рис. 36. Диаграмма равновесия альбит — гиббсит — каолинит — монтмориλλονит 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 1 атм с нанесением данных по составу вод бассейнов осадконакопления и иловых вод

Условные обозначения см. на рис. 35

Рис. 37. Диаграмма равновесия хлорит — гиббсит — каолинит — монтмориλλονит 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 1 атм с нанесением данных по составу вод бассейнов осадконакопления и иловых вод

Условные обозначения см. на рис. 35

Рис. 38. Диаграмма равновесия анортит — гиббсит — каолинит — монтмориλλονит 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 1 атм с нанесением данных по составу вод бассейнов осадконакопления и иловых вод

Условные обозначения см. на рис. 35

Таблица 39

Теоретические соотношения между гидрогеохимическими средами поверхностных иловых вод и минеральными ассоциациями

Стадии седименто-литогенеза		Типы природных вод, контролирующих процессы седименто-литогенеза	Время взаимодействия природных вод и минерального вещества, с	Гидрогеохимическая среда	Минеральные ассоциации теоретически		
					равновесные	близкие к равновесию	не равновесные
Перенос		Временные водотоки	10 ⁴ – 10 ⁵ (часы и дни)	Временных водотоков	Klt, Gb		Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Pl, Mnt, Cal
		Реки		Верховьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	Klt, Gb	Mnt	Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Pl, Cal, Q
				Карстовых рек Большого Кавказа	Cal, Gb	Klt	Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Pl, Mnt
				Низовьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	Klt, Mnt	Chl, Pl, Di	Ab, An, Mr, Mu, Cal
				Рек центральной и восточной частей Аджаро-Триалетии	Mnt, Klt	Chl, Pl	Ab, An, Mr, Di, Mu
				Рек Колхиды	Klt	Mnt, Mu	Ab, An, Mr, Di, Chl, Pl
				Карстовых рек Большого Кавказа	Cal, Gb	Chl	Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Pl
Осадконакопление	Акватолиз	Реки	10 ⁵ (дни)	Рек центральной и восточной частей Аджаро-Триалетии	Klt, Mnt	Chl, Pl, Di	Ab, An, Mr, Mu
				Низовьев рек Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии	Klt, Mnt	Chl, Pl	Ab, An, Mr, Di, Mu
				Рек Колхиды	Klt	Mnt, Mu	Ab, An, Mr, Di, Chl, Pl
		Старицы Болота	10 ⁵ – 10 ⁶ (дни, месяцы)	Стариц низовьев рек	Mnt, Chl	Pl, Klt	Ab, An, Mr, Di
	Болот Колхиды			Klt		Ab, An, Mr, Di, Mu, Chl, Pl, Mnt	
	Озера		Озер Колхиды	Mnt, Klt, Di	Chl	Ab, An, Mr, Pl, Mu	
			Гальмиролиз	Лагуны Море	Прибрежных лагун	Chl, Pl, Mu	Mnt, Klt
	Черного моря	Pl, Chl, Mu			Mnt	Ab, An, Mr, Di, Klt	
Начальный диагенез		Иловые воды	10 ⁷ – 10 ⁹ (годы, десятки лет)	Речная русловая	Mnt	Klt, Pl	Q, An, Ab, Mr, Phl, Chl
				Речная пойменная	Mnt	Klt, Pl	Q, An, Ab, Mr, Phl
				Болотная	Klt	Mnt	Q, An, Ab, Mr, Phl, Chl
				Озерная	Mnt, Pl	Q	An, Ab, Mr, Phl, Chl
				Лагунная	Mnt, Pl	Q	An, Ab, Mr, Phl, Chl

седиментогенеза и начального диагенеза происходит резкая смена гидрогеохимических сред.

Рассмотрим эти различия более подробно. В первую очередь происходит изменение геохимических показателей среды, что связано с преобразованием органики, в значительных количествах содержащейся в свежем осадке.

Органическое вещество в пресноводных бассейнах образуется в результате накопления и биохимического превращения продуктов распада отмирающих растительности (в болотах и древесной) и организмов планктона, бентоса и свободноплавающих организмов [Манская, Дроздова, 1964]. Участвующие в процессе бактерии обычно потребляют захороненное органическое вещество и кислород из иловых вод. В результате этого происходит резкое увеличение $p\text{CO}_2$, что приводит к снижению величины pH: с глубиной она может уменьшаться от 8 до 7 или 6,5. [Фербридж, 1971; Zobell, 1942]. Мощность подобной зоны достигает 50 см. Аналогичная картина наблюдается в иловых водах Колхиды (см. рис. 15), в которых pH от 8–8,5 снижается до 6,5–7,5.

Выделяемый в результате бактериальной деятельности CO_2 , взаимодействуя с водой по хорошо известной схеме $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, образует ионы водорода, который расходуется на гидролиз силикатов, способствуя переходу в раствор катионов металлов (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а ион HCO_3^- накапливается в иловых водах.

Все названные изменения характерны и для рассмотренных иловых вод бассейнов современной седиментации в пределах Колхиды (табл. 40–42). В этих таблицах приведена разность между содержанием K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- и H_4SiO_4^0 и величиной pH в иловых водах и водами бассейнов осадконакопления. Они показывают, что во всех полученных пробах иловых вод концентрации отмеченных компонентов значительно превышают их содержания в соответствующих речных, болотных и озерных водах.

Наиболее значительно, на порядок и более, в иловых водах возрастает концентрация K. Так, в иловых водах пойменных отложений р. Супсы содержание K^+ составляет 15,6 мг/л, а в речной воде только 0,2 мг/л. Несколько в меньших, но все же в значительных количествах (2–10 раз) происходит увеличение концентрации Na^+ и Mg^{2+} . Меньше всего среди катионов увеличивается содержание Ca^{2+} . Весьма существенно и увеличение в иловых водах содержания Si, которое возрастает, как и Ca^{2+} , примерно в 2–5 раз.

Среди отдельных групп водоемов наибольшим увеличением содержания всех компонентов характеризуются иловые воды русловой и пойменной фаций рек, далее идут иловые воды болот и озер, и наименьшие относительные, но наибольшие абсолютные увеличения характерны для минерализованных озер. Например, содержание Mg в иловых водах лишь на 30% больше, чем в воде оз. Палеостоми. Однако в абсолютном значении эта разница составляет 100 мг/л.

Увеличение содержания в иловых водах катионов сопровождается одновременным ростом концентрации SiO_2 и HCO_3^- . Первый образуется в результате преобразования силикатов, а второй — при взаимодействии образующегося при разложении органики CO_2 с водой. Причем их количество в растворе должно в какой-то мере балансироваться с содержанием катионов.

Как же влияют изменения химического состава вод при переходе от бассейна седиментации к иловым осадкам на характер взаимодействия в системе вода — порода? Сравнение показателей агрессивности поверхностных и иловых вод (рис. 39) позволяет сделать следующие выводы.

В условиях иловых вод болотных отложений в основном происходит снижение агрессивности, которая, однако, остается достаточно высокой. Для иловых вод донных отложений горных рек также отмечается уменьшение агрессивности при высоких по сравнению с другими реками ее значениях.

Для иловых вод равнинных рек характерно преимущественно незначительное увеличение агрессивности к большинству рассмотренных породообразующих силикатов, за исключением иллита и монтмориллонита, для которых отмечается обратная зависимость. И, наконец, для иловых вод озерных отложений можно отметить небольшое увеличение агрессивности.

Таблица 40

Баланс вещества между иловыми и поверхностными водами современных речных фаций Колхиды

Место отбора пробы	pH	Концентрация, г/л*					
		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻ , мг/л
Река Риони:	8,25	0,0004	0,0021	0,0046	0,0369	0,0059	136,1
верховые, пойменные отложения	8,1	0,0059	0,0208	0,0246	0,0712	0,0168	402,8
	-0,15	+0,0055	+0,0187	+0,02	+0,0343	+0,0109	+266,7
низовые, пойменные отложения	8,15	0,0007	0,0039	0,0045	0,0421	0,0091	146,4
	7,8	0,0038	0,0181	0,006	0,0453	0,0347	199,2
	-0,35	+0,0031	+0,0142	+0,0015	+0,0032	+0,0256	+52,8
Река Ингури:	7,9	0,0009	0,0081	0,004	0,028	0,018	94
русловые отложения	7,3	0,0280	0,018	0,0074	0,070	0,0195	339,3
	-0,6	+0,0271	+0,0099	+0,0034	+0,042	+0,0015	+245,3
пойменные отложения	7,9	0,0009	0,0081	0,004	0,028	0,018	94
	7,2	0,0122	0,0232	0,0106	0,0354	0,0443	31,9
	-0,2	+0,0113	+0,0151	+0,0066	+0,0074	+0,0263	+434,9
Река Хоби:	8,1	0,0004	0,0039	0,0022	0,0263	0,0073	93,4
русловые отложения	7,45	0,0052	0,019	0,01274	0,1163	0,0683	456,4
	-0,65	+0,0048	+0,0151	+0,01054	+0,09	-0,061	+363,0
пойменные отложения	8,1	0,0004	0,0039	0,0022	0,0263	0,0073	93,4
	7,2	0,0064	0,0202	0,0073	0,0778	0,0664	305,1
	-0,3	+0,006	+0,0163	+0,0051	+0,0515	+0,0591	+211,7

*В табл. 40—42: верхнее значение — для речных вод, среднее — для иловых, нижнее — разность в содержании компонентов и pH между иловыми и речными водами.

Таблица 41

Баланс вещества между иловыми и поверхностными водами современных речных фаций Аджаро-Триалетия

Место отбора пробы	pH	Концентрация, г/л					
		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻ , мг/л
Река Супса:	8,15	0,0002	0,0159	0,0016	0,0148	0,014	67,1
русловые отложения	6,85	0,0097	0,0349	0,0254	0,1014	0,049	512,6
	-1,3	+0,0095	+0,019	+0,0238	+0,0866	+0,035	+445,5
пойменные отложения	8,15	0,0002	0,0159	0,0016	0,0148	0,014	67,1
	6,85	0,0156	0,0504	0,0195	0,0629	0,0474	427,1
	-1,3	+0,0154	+0,0345	+0,0179	+0,0481	+0,0334	+360
Река Хевисцкали	8,45	0,0005	0,0215	0,006	0,040	0,045	165
	7,7	0,0088	0,0595	0,0101	0,0676	0,0683	1107,6
	-0,75	+0,0083	+0,038	+0,0041	+0,0276	+0,0233	+242,6
Река Бжуджа	7,35	0,0002	0,0039	0,0005	0,0052	0,008	20,7
	6,75	0,003	0,0486	0,0096	0,0356	0,0267	268,5
	-0,6	+0,0028	+0,0447	+0,00955	+0,0304	+0,0187	+247,8
Река Натанеби	7,25	0,0006	0,003	0,0019	0,0102	0,0053	32,3
	6,7	0,0046	0,0107	0,0283	0,0395	0,0358	272,9
	-0,55	+0,004	+0,0077	+0,0264	+0,0293	+0,0305	+240,6
Река Чаквисцкали	8,4	0,0004	0,0028	0,0036	0,0084	0,015	45,1
	6,55	0,0027	0,0096	0,0197	0,0604	0,0378	292,9
	-1,85	+0,0023	+0,0068	+0,0161	+0,052	+0,0228	+247,8

Таблица 42

Баланс вещества между иловыми и поверхностными водами современных болотных и озерных фаций Колхиды

Место отбора пробы	pH	Концентрация, г/л					
		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄ ⁰	HCO ₃ ⁻ , мг/л
Набадское болото	6,5	0,0008	0,0018	0,0007	0,0102	0,0049	32,9
	5,25	0,0028	0,0673	0,0087	0,0689	0,0056	213,6
	-1,25	+0,002	+0,0655	+0,008	+0,0587	+0,0007	+180,7
Болото Григо-летти	6,35	0,0006	0,0035	0,0021	0,0032	0,0038	17
	5,75	0,0068	0,0082	0,0188	0,0113	0,056	122
	-0,6	+0,0062	+0,0047	+0,0167	+0,0081	+0,0522	+105,6
Озеро Имнати	7,15	0,001	0,0283	0,0052	0,0153	0,0049	87,3
	6,4	0,0036	0,00387	0,0077	0,0156	0,088	122,3
	-0,75	+0,0026		-0,0015	+0,0003	+0,0831	+35
Озеро Малый Нарionali	8,65	0,0020	0,0185	0,0061	0,0545	0,018	219
	7,7	0,003	0,019	0,0149	0,0758	0,0293	309,9
	-0,95	+0,001	+0,0005	+0,00088	+0,0213	+0,0113	+90,9
Озеро Палеостоми	8,65	0,1047	2,5452	0,2365	0,1216	0,008	183
	7,1	0,1999	2,6169	0,3361	2,1874	0,0272	273,3
	-1,55	+0,0952	+0,0717	+0,0996	+2,0658	+0,0212	+90,3

Таким образом, следует сделать заключение, что в тех случаях, когда воды водоемов и водотоков имеют высокую агрессивность по отношению к породообразующим силикатам, происходит ее снижение, а когда она сравнительно низка, отмечается ее увеличение, т.е., иными словами, на этапе синдиогенеза происходит нивелирование, или выравнивание показателя агрессивности, или индекса неравновесности, природных иловых вод различных фациальных сред по отношению к основным породообразующим силикатным минералам.

Об изменении вероятных направлений преобразования алюмосиликатов можно также судить по смещению точек на диаграммах, построенных в координатах $\lg (a_{\text{катион}}/a_{\text{H}^+}^n)$ и $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$, где n — валентность катиона (см. рис. 35–38). Диаграммы показывают, что при переходе от поверхностных к иловым водам тех же бассейнов осадконакопления происходит смещение точек из поля преимущественной устойчивости каолинита в поле преимущественной устойчивости монтмориллонитов, которые, судя по результатам изучения сравнительной агрессивности, являются равновесными алюмосиликатами в большинстве иловых вод, контролирующих процессы синдиогенеза.

Изучение химического состава иловых вод и поверхностных вод современных бассейнов осадконакопления позволило подойти к количественной оценке минерального вещества, изменяющегося на стадии синдиогенеза. Как уже сказано выше, движущей силой взаимодействия воды и породы на этом этапе являются ионы водорода, поступающие в жидкую фазу при преобразовании органического вещества.

Поскольку основным источником катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и SiO_2 , содержащихся в иловых водах, является минеральное вещество осадка, мы можем принять, что разность в концентрациях названных компонентов в иловых водах современных осадков и водах водоема осадконакопления и представляет собой количество элементов, поступающих в жидкую фазу в результате взаимодействия между водой и породой.

Чтобы оценить количество изученных при этом алюмосиликатов, мы попытались составить стехиометрический баланс масс модели взаимодействия иловой воды и породы на стадии захоронения (синдиогенеза) современных осадков пойменной фации нижнего течения р. Чаквисцкали, которая дренирует вулканогенно-осадочные отложе-

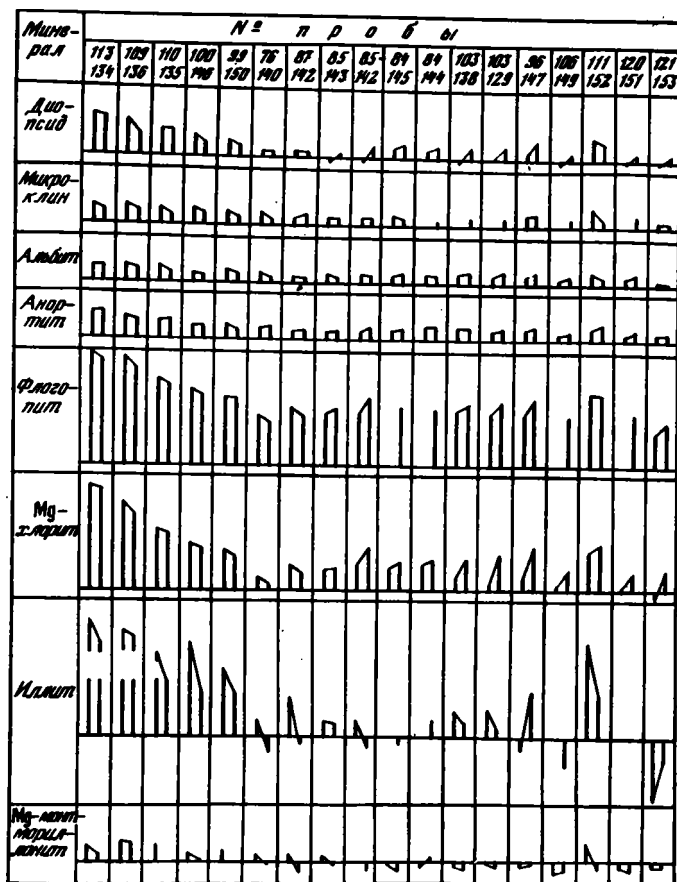


Рис. 39. Сравнительное изменение агрессивности поверхностных (в числителе – номер пробы) и иловых (в знаменателе – номер пробы) вод бассейнов современного осадконакопления

Место отбора пробы: болота: 113, 134 – Анаклийское, 109, 136 – Набадское, 110, 135 – Григолетти; реки: 100, 146 – Бжуджа, русло, 99, 150 – Натанеби, русло, 76, 140 – Риони, верховье, русло, 87, 142 – Хоби, низовье, русло, 85, 143 – Хоби, русло, 85, 142 – Хоби, пойма, 84, 145 – Ингури, русло, 84, 144 – Ингури, пойма, 103, 138 – Супса, русло, 103, 129 – Супса, пойма, 96, 147 – Чаквискали, русло, 106, 149 – Хевисцкали, русло; озера: 111, 152 – Имнати, 120, 151 – Малый Наринали, 121, 153 – Палеостомы

ния пхиоцена. Изучение осадка показало, что он состоит из обломков андезито-базальтов, пироксенов, калиевых полевых шпатов, в минеральном составе которых преобладают анортит, альбит, диопсид и ортоклаз. В глинистой фации осадка преобладает монтмориллонит, который, судя по термодинамическому анализу, является стабильным глинистым минералом в данных гидрогеохимических условиях. Поэтому основными реакциями преобразования алюмосиликатов в среде иловых вод будут монтмориллонитизация ортоклаза, альбита, анортита и гидролитическое разложение диопсида. Результаты балансовых расчетов приведены в табл. 43. Как видно, они имеют достаточную сходимость, а избыток $H_4SiO_4^0$, по-видимому, участвует в образовании аморфного вещества, обнаруженного на рентгенограммах.

Расчеты показывают, что для перехода в жидкую фазу находящихся в 1 л иловых вод катионов и SiO_2 необходимо преобразование 0,458 г соответствующих силикатов. Поскольку подобное количество иловых вод, удаляемых из осадка, содержится в ~4500 г, можно сделать заключение, что процессы взаимодействия воды и породы в

Т а б л и ц а 43

Стехиометрический баланс масс модели взаимодействия иловой воды и породы на стадии синдианагенеза современных отложений р. Чаквисцкали

Составляющие баланса		Компоненты, моль/л · 10 ⁻³						Изменение породы		
		H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	H ₄ SiO ₄ ⁰	моль/л · 10 ⁻³	г/л
Содержание компонентов в иловых водах		—	0,069	0,418	1,505	0,81	4,80	0,39	—	—
Содержание компонентов в речных водах		—	0,01	0,12	0,21	0,15	0,74	0,155	—	—
Разность между содержанием компонентов в иловых и речных водах		—	0,059	0,298	1,295	0,66	4,06	0,235	—	—
Действия воды и породы	7Mr + 6H ⁺ + 20H ₂ O = = 3K-mnt + 10H ₄ SiO ₄ ⁰ + 6K ⁺	0,059	0,059	—	—	—	0,059	0,098	0,069	0,019
	7Ab + 6H ⁺ + 20H ₂ O = = 3Na-mnt + 10H ₄ SiO ₄ ⁰ + 6Na ⁺	0,298	—	0,298	—	—	0,298	0,347	0,09	0,09
	7An + 12H ⁺ + 8H ₄ SiO ₄ ⁰ = = 6Ca-mnt + 16H ₂ O + 6Ca ²⁺	1,27	—	—	0,635	—	1,270	-0,846	0,74	0,143
	Di + 4H ⁺ + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄ ⁰ + + Ca ²⁺ + Mg ²⁺	2,64	—	—	0,66	0,66	2,640	0,66	0,66	0,474
	Количество компонентов, перешедших в раствор в результате реализации приведенных выше реакций	4,267	0,059	0,298	1,295	0,66	4,267	0,259	—	0,797
Разность между содержанием компонентов в иловых и речных водах и количеством компонентов, перешедших в раствор при взаимодействии воды и породы		0	0	0	0	0	-0,207	-0,024	—	—

Таблица 44. Интенсивность современного преобразования минерального вещества в ходе седиментогенеза и начального диагенеза

Стадия седименто-литогенеза		Типы природных вод, контролирующие процессы седименто-литогенеза	Время взаимодействия минерального вещества и природных вод, с	Интенсивность водообмена, $\frac{\text{см}^3}{\text{год} \cdot \text{см}^3}$ $\frac{\text{л/с} \cdot \text{км}^2}{\text{п} \cdot 10^2}$	Скорость преобразования минерального вещества	
					г/л	% измененного вещества
Химическое выветривание	Поверхностное	Атмосферные осадки	$10^3 - 10^4$ (минуты—часы)	$\frac{54,46 \cdot 10^{15}}{\text{п} \cdot 10^2}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,1
	Подземное	Подземные воды зоны активного водообмена	$10^5 - 10^7$ (дни—месяцы—годы)	$\frac{13,53 \cdot 10^{15}}{\text{п} \cdot (10^{-2} - 10)}$	0,2	5
Перенос		Поверхностные водотоки	$10^4 - 10^5$ (часы—дни)	$\frac{38,15 \cdot 10^{15}}{\text{п} \cdot (10 - 10^2)}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,01
		Реки				
Осадконакопление	Акватолиз	Реки	10^5 (дни)	$\frac{38,15 \cdot 10^{15}}{\text{п} \cdot (10 - 10^2)}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,1
		Болота, озера, старицы	$10^5 - 10^6$ (дни)	$\frac{45 \cdot 10^{12}}{-}$		
	Гальмиролиз	Лагуны		$\frac{40 \cdot 10^{12}}{-}$		
		Море		$\frac{412 \cdot 10^{13}}{-}$		
Начальный диагенез	Иловые воды	пойм и русел рек	$10^7 - 10^9$ (годы—десятки лет)	$\frac{10^{14}}{-}$	0,5	1—0,01
		болот озер		$\frac{45 \cdot 10^{12}}{-}$		
		лагун		$\frac{2 \cdot 10^{12}}{-}$		

слое осадка мощностью до 50 см приводят к преобразованию в рассмотренном примере всего лишь 0,010% твердой фазы.

Скорость осадконакопления в пределах Колхиды составляет 10^{-2} см/год [Черетели, 1966], а скорость преобразования достигает примерно $0,4 \cdot 10^{-2}$ г/км² · с.

Рассмотренный нами пример является средним среди всех изученных объектов, и мы можем принять эту цифру как среднюю скорость преобразования минерального вещества при взаимодействии его с жидкой фазой на стадии начального диагенеза.

К сожалению, подобная оценка интенсивности взаимодействия природных вод и минерального вещества для других этапов седиментогенеза методически пока не представляется возможной. Поэтому для получения хотя бы приближенных оценок мы экстраполировали полученные выше данные на перенос и осадконакопление исходя из времени взаимодействия воды и породы, содержания в природных водах компонентов, контролирующих это взаимодействие, и массы воды, участвующей во взаимодействии. Их результаты приведены в табл. 44. Как видно, они весьма малы по сравнению с интенсивностью на этапах выветривания и начального диагенеза.

Исходя из скорости преобразования минерального вещества на различных этапах седиментогенеза, можно определить количество новообразованного минерального вещества и сопоставить его с массой взвешенных наносов, мобилизованных и вынесенных с той же территории, для седиментогенеза и с массой вещества, аккумуляированного в 50-сантиметровом слое осадка, для начального диагенеза. Эти данные, выраженные в процентах первого от второго, приведены в той же таблице. Они показывают, что наибольшие масштабы новообразования минерального вещества (глинистых минералов) имеют место на стадии химического выветривания, составляя примерно 5% от массы механически мобилизованного вещества. Существенные количества глинистых минералов могут образовываться в ходе начального диагенеза. В наиболее благоприятных условиях, например в осадках болот, они могут составлять многие проценты.

В то же время изменения и новообразования минерального вещества, происходящие в процессе переноса, акватоллиза и гальмиролиза, весьма незначительны и составляют лишь сотые доли процента от массы мобилизуемого вещества. Подобные количества, в отличие от зон химического выветривания и начального диагенеза, вряд ли могут быть обнаружены при литологических исследованиях.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СОВРЕМЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ И ПОРОДЫ

Превращения, претерпеваемые минеральным веществом в ходе седиментогенеза, в большинстве своем, как было показано выше, происходят в результате реализации гидрогеохимических процессов взаимодействия природных вод с горными породами.

Все эти реакции обладают тем или иным энергетическим эффектом, учет которого должен послужить одной из составляющих общего энергетического баланса седиментогенеза, а также в какой-то мере дополнить имеющиеся сведения о балансе тепла в верхних частях земной коры.

Получение правильных представлений о принципиальной роли геохимических преобразований важно и потому, что среди геологов еще живы идеи Н.И. Белова [1952] и В.И. Лебедева [1954], которые считали их главной движущей силой глубинных про-

цессов, использующих поглощенную кристаллическим веществом Земли солнечную энергию при выветривании алюмосиликатов. Поскольку Д.С. Коржинский [1955] убедительно показал ошибочность этих взглядов, останавливаться на их критике мы не будем.

Физико-химические изменения вещества земной коры, происходящие при выветривании вещества земной коры и на других этапах седиментогенеза, могут быть выражены более или менее простыми химическими уравнениями. Это дало возможность путем определения знака и количественной оценки тепловых эффектов отдельных реакций подойти к определению энергетики процесса в целом [Зверев, Поляк, 1970; Зверев, 1972б; Тимофеев, Щербаков, 1978, 1979].

Как показали В.А. Николаев и В.В. Доливо-Добровольский [1961], Р.Керн и А. Вайсброд [1966], определение теплового эффекта реакций, происходящих в земной коре, может быть выполнено как экспериментально путем определения теплот растворения, участвующих в них минералов, так и с использованием стандартных данных.

Тепловой эффект любой реакции

$$\sum_i n_i M_i \rightarrow \sum_j n_j M_j$$

описывается уравнением изменения энтальпии

$$H_{298}^0 = \sum_j n_j M_j,$$

где H_{298}^0 — стандартная энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе, значения которой в последующих расчетах (табл. 46—48) брались из сводок И.К. Карпова, С.А. Кашика и В.Д. Пампуры [1968], Г.Б. Наумова, Б.Н. Рыженко и И.Д. Ходаковского [1971], И.К. Карпова, А.И. Киселева и Ф.А. Летникова [1976] и Г. Хелгесона [Helgeson, 1969] (см. табл. 3, 4).

Поскольку основные массы химических элементов, мигрирующих в водной среде, переходят в нее в самых верхних частях земной коры (первая тысяча метров), где температура не превышает 100°C , использование стандартных данных с достаточной степенью надежности позволяет судить как о порядках, так и величине тепловых эффектов реакций. Ранее это было показано нами и для более высоких температур [Зверев, Поляк, 1970].

От теплового эффекта реакций легко перейти к определению количества тепла, выделяемого при преобразовании 1 г вещества:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{реакц}}^0 / n \cdot M,$$

где M — молярный вес соединения; n — стехиометрический коэффициент.

Стадии седиментогенеза, катагенеза и отчасти метagenеза осуществляются в самой верхней части литосферы и сопровождаются привносом — выносом вещества подземными водами. На этих этапах 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 горных пород верхней части земной коры, гидросферы и атмосферы. Под их воздействием происходит разрушение минералов и горных 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, являются окисление, гидратация, растворение и гидролиз минералов.

Все процессы окисления характеризуются высоким удельным энергетическим эффектом, который, как показано в главе первой, проявляется при окислении скоплений органических веществ и сульфидов.

При окислении органического и неорганического вещества, рассеянного в толще осадочных пород, тепловой эффект процесса будет на несколько порядков ниже и не

Т а б л и ц а 45

Тепловой эффект характерных реакций выветривания силикатов

Процесс	Реакция	Общий эффект, ΔH° ккал/моль	Масса удельной горной породы, г	Удельный эффект, ΔH° ккал/г
Гидрологическое разложение	$Di + H^+ + H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_4SiO_4^\circ$	-36,06	216	-166,49
	$Hy + H^+ + 2H_2O = Mg^{2+} + Fe^{2+} + 2H_4SiO_4^\circ$	-36,48	232	-156,0
Каолинитизация	$2Ab + 2H^+ + 9H_2O = Klt + 2Na^+ + 4H_4SiO_4^\circ$	-3,245	524	-6,16
	$An + 2H^+ + H_2O = Klt + Ca^{2+}$	-31,585	251	-125,72
	$2Phl + 14H^+ + H_2O = Klt + 4H_4SiO_4^\circ + 2K^+ + 6Mg^{2+}$	-99,829	834	-62,64
	$Chl + 10H^+ = Klt + 5Mg^{2+} + 5H_2O + H_4SiO_4^\circ$	-112,595	556	-202,54
	$20Il + 22H^+ + 63H_2O = 23Klt + 12K^+ + 24H_4SiO_4^\circ$	-73,395	7680	-9,56
Монтмориллонитизация	$70Chl + 10H^+ + H_4SiO_4^\circ = 6Mg-mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+}$	-781,01	38920	-20,07
	$70Il + 55H^+ + 8H_4SiO_4^\circ = 69Mg-mnt + 44H_2O + 42H^+ + 6Mg^{2+}$	-174,6	2688	-6,49

Т а б л и ц а 46

Тепловой эффект некоторых реакций ката- и метагенеза

Процесс	Реакция	Общий эффект, ΔH° ккал/моль	Масса исходной горной породы, г	Удельный эффект, ΔH° ккал/г
Дегидратация	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$	+397	172	+23,08
Преобразования глин	$7Klt + Mg^{2+} + 8H_4SiO_4^\circ = 6Mg-mnt + 2H^+ + 23H_2O$	+7,115	1806	+3,94
	$69Mg-mnt + 44H_2O + 42K^+ + 6Mg^{2+} = 70Il + 55H^+ + 8H_4SiO_4^\circ$	+174,6	25116	+6,95
	$6Mg-mnt + 58H_2O + 34Mg^{2+} = 7Chl + 10H^+ + H_4SiO_4^\circ$	+781,01	2184	+357,6
	$3Il + 0,5K^+ + 6H_2O + H^+ = 23Mu + 0,75Mg^{2+} + 3,6H_4SiO_4^\circ$	+1,98	1152	+1,72

оказывает заметного влияния на тепловой режим недр, но обязательно учитывается при составлении энергетического баланса.

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 горных пород — галита, гипса, доломитов и известняков.

Переходя в раствор, вещество перемещается вместе с подземными водами. Балансовые гидрогеохимические расчеты позволяют выяснить интенсивность рассматриваемых процессов. В случае растворения она выражается мощностью выщелачиваемых

Таблица 47

Энергетический эффект гидрогеохимических процессов

Стадия литогенеза	Процесс	Удельный тепловой эффект реакций, кал/г	Количество тепловой энергии, выделяющейся в реальных условиях, в кал/см ² · с	
			регионально	максимально
Гипергенез	Окисление	– (1500–10 000)	$-n \cdot 10^{-8}$	$-4 \cdot 10^{-8}$
	Гидратация	–20	$-n \cdot 10^{-9}$	
	Растворение			
	Растворение $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \\ \text{CaSO}_4 \\ \text{NaCl} \end{array} \right\}$	– (2–30) +15	$-n \cdot 10^{-9}$ $+n \cdot 10^{-9}$	$-n \cdot 10^{-8}$ $+3 \cdot 10^{-7}$
	Гидролиз	– (5–200)	$-n \cdot 10^{-8}$	$-2 \cdot 10^{-7}$
Седиментогенез	Кристаллизация	+ (2–30) –15	$\pm n \cdot 10^{-9}$	
Диагенез	Восстановление	–25		
Ката- и метакатагенез	Дегидратация	+20		
	Гидрослюдизация	+2–10	$+n \cdot 10^{-8}$	
	Хлоритизация	+50		

пород в единицу времени. Зная этот показатель и тепловой эффект реакции, можно оценить геоэнергетическое значение процесса. Количество выделяющегося (поглощающегося) тепла (Q) определяется соотношением

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

где h — интенсивность выщелачивания; γ — объемный вес карстующихся пород; F — площадь их распространения.

Наиболее распространенными гипергенными процессами являются реакции гидролитического разложения породообразующих силикатных минералов, приводящие к образованию глин (см. табл. 45). Более или менее детально энергетический анализ подобных процессов выполнен на примере химического выветривания магматических пород в пределах Юго-Западного Кавказа, которое будет рассмотрено в следующем разделе.

Рассмотрение теплового эффекта гидрогеохимических реакций, происходящих в зоне гипергенеза, показало, что подавляющее большинство из них носит экзотермический характер, однако количество выделяемого тепла, за исключением процессов окисления, намного ниже средних тепловых потоков. Оно полностью нивелируется колебанием в гелиотермозоне. Этот вывод подтверждает точку зрения Л.В. Пустовалова, высказанную им еще в 1940 г.

Существенные изменения минерального состава горных пород, связанные с миграцией жидкой фазы, происходят и на стадии катагенеза. В первую очередь это минералогическая переработка и раскристаллизация глинистого вещества [Коссовская, 1962], из которой следует выделить гидрослюдизацию каолинита и монтмориллонита, протекающую, как и другие процессы на этой стадии, с поглощением тепла в количестве 2–350 кал/г (см. табл. 46).

Характерным процессом преобразования вещества на стадии катагенеза является реакция дегидратации. На ранних стадиях изменения пород эти явления охватывают минеральные соединения, содержащие кристаллизационную воду (типа $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Выделение кристаллизационной воды является эндотермическим процессом.

Разюмируя изложенное, следует подчеркнуть, что, во-первых, большинство гидрогеохимических процессов, реализующихся на стадиях катагенеза, имеют эндотермичес-

кий характер и, во-вторых, энергетический эффект их невелик, в связи с чем они не могут оказать заметного влияния на тепловой режим недр.

Осредненные результаты определения энергетических эффектов наиболее важных гидрогеохимических реакций, связанных с переходом вещества из твердой в жидкую фазу, сведены в табл. 47. Из нее следует, что гидрогеохимические процессы преобразования вещества в верхних частях земной коры протекают как с выделением, так и с поглощением тепла, что определяется энергетической природой движущих сил их реализации.

Основной причиной экзотермических геохимических реакций является изменение химической энергии системы, связанное с поступлением в нее с подземными водами химически активных веществ, что и реализуется на стадии гипергенеза.

Большинство геохимических реакций, протекающих с поглощением тепла, идут в соответствии с принципом Ле-Шателье на фоне возрастающих температур, характерных для зоны катагенеза.

Оценивая удельные тепловые эффекты различных гидрогеохимических реакций, можно сделать заключение, что за исключением процессов окисления они имеют один и тот же порядок и соизмеримы друг с другом. Геоэнергетический эффект различных природных гидрогеохимических реакций определяется скоростью их реализации и в первую очередь связан с особенностями динамики природных вод.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ

Оценка энергетического эффекта химического выветривания кристаллических пород Юго-Западного Кавказа выполнена на примере описанных в главе пятой отдельных участков, для которых оценена интенсивность химического выветривания.

Реакции, характеризующие химическое выветривание кристаллических пород опорных участков, приведены в табл. 6–10, а их энергетические эффекты суммированы в табл. 48. Процессы гидrolитического разложения пироксенов и амфиболов (реакции 5.3, 5.5, 5.6, и 5.8) протекают с выделением тепла. В среднем их энергетический эффект составляет 176 кал/г. Большинство реакций каолинитизации плагиоклазов и других алюмосиликатов также идет с выделением тепла (реакции 8.3, 8.4, 8.5, 8.7, 8.9 и 8.11, 8.14). Исключение составляет лишь преобразование микроклина, которое, по нашим расчетам, сопровождается поглощением тепла. В целом же процесс каолинитизации протекает с выделением тепла, средняя величина которого составляет ~56 кал/г. Также с выделением энергии протекают процессы монтмориллонитизации (9.5, 9.6) и гидрослюдизации (10.1, 10.2, 10.3, 10.4). Тепловой эффект последних в среднем равен ~46 кал/г.

Сравнение средних тепловых эффектов отдельных процессов химического выветривания показывает, что чем глубже преобразования силикатов и чем больше обмен веществом происходит между жидкой и твердой фазами, тем большее количество энергии выделяется. Таким образом, зная величины средних тепловых эффектов отдельных реакций и показатели интенсивности химического выветривания, легко определить и энергетический эффект всего процесса.

Наибольший вклад в общий энергетический эффект выветривания гранита Дзиркульского массива вносит гидрослюдизация плагиоклаза, которая по абсолютной величине выше, чем суммарный энергетический эффект всего процесса (см. табл. 48), который составляет $-0,029 \cdot 10^{-6}$ кал/см² · с.

Энергетический эффект выветривания сиенит-диорита бассейна р. Бжуджи несколько ниже и равен $-0,0022 \cdot 10^{-6}$ кал/см² · с. Как и в предыдущем случае, наибольший вклад в нем принадлежит каолинитизации плагиоклаза.

Наибольшим энергетическим эффектом ($-0,109 \cdot 10^{-6}$ кал/см² · с) характеризуется химическое выветривание авгит-лабрадорного порфирита бассейна р. Чаквисцкали. Эта величина весьма велика. Она составляет 7,3% от общего теплового потока в этом районе, равного $1,5 \cdot 10^{-6}$ кал/см² · с. Наибольший вклад в высокий энергетический показатель химического выветривания порфирита вносит гидrolитическое разложение

Таблица 48

Энергетический эффект химического выветривания

Порода	Минерал	Граниты Дзиркульского массива		
		Интенсивность $10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{год}$	Энергетический эффект	
			кал/г	кал/см ² · с
Свежая	Плагиоклаз	4,649	-52,49	$-3,24 \cdot 10^{-8}$
	Микроклин	1,956	22,50	$0,57 \cdot 10^{-8}$
	Анортоклаз	—	—	—
	Пироксен	—	—	—
	Биотит	0,105	-115,78	$-0,16 \cdot 10^{-8}$
	Хлорит	—	—	—
	Всего	6,71	—	—
Выветрелая	Гидрослюда	4,507	—	—
	Монтмориллонит	0,454	-6,49	$-0,04 \cdot 10^{-8}$
	Смешанослойный каолинит-монтмориллонит	—	—	—
	Гётит	—	—	—
	Всего	4,961	—	—
Суммарный энергетический эффект		—	—	$-2,87 \cdot 10^{-8}$

пироксенов с последующим образованием гидроокислов железа и преобразованием авгита до смешанослойного каолинит-монтмориллонита. Существенна также каолинитизация плагиоклазов.

Таким образом, энергетический эффект химического выветривания рассмотренных типов горных пород меняется от $0,0022 \cdot 10^{-6}$ до $0,109 \cdot 10^{-6}$ кал/см² · с, т.е. больше чем на порядок.

Таблица 49

Энергетический эффект гидрогеохимических процессов подземного химического выветривания

Процесс	Интенсивность процесса, $\frac{10^3 \text{ г/с}}{\text{г/с} \cdot \text{км}^2}$	Энергетический эффект подземного химического выветривания		
		кал/г	ккал/с	кал/см ² · с
Окисление сульфидов	$\frac{3,195}{0,11}$	-2870	-9169,6	$-3,15 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание галита	$\frac{2,426}{0,08}$	+15,9	+38,57	$+0,0127 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание сульфатов	$\frac{1,653}{0,055}$	-16,3	-26,94	$-0,0091 \cdot 10^{-8}$
Выщелачивание карбонатов	$\frac{20,144}{0,704}$	-64	-1289,2	$-0,450 \cdot 10^{-8}$
Выветривание плагиоклазов и полевых шпатов	$\frac{82,850}{2,89}$	-56	-4639,6	$-1,61 \cdot 10^{-8}$
Выветривание пироксенов и амфиболов	$\frac{7,438}{0,26}$	-176	-1309,1	$-0,457 \cdot 10^{-8}$
Всего			-16395,91	$-5,662 \cdot 10^{-8}$

Сиенит-диориты бассейна р. Бжуджи			Авгит-лабрадоритовый порфирит бассейна р. Чаквисцкали		
Интенсивность	Энергетический эффект		Интенсивность	Энергетический эффект	
$10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{год}$	кал/г	кал/см ² · с	$10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{год}$	кал/г	кал/см ² · с
4,877	-17,14	$-0,265 \cdot 10^{-8}$	12,090	-85,68	$-3,290 \cdot 10^{-8}$
—	—	—	0,858	16,77	$0,045 \cdot 10^{-8}$
3,005	12,82	$0,122 \cdot 10^{-8}$	—	—	—
—	—	—	9,984	-178,83	$-5,669 \cdot 10^{-8}$
0,137	—	—	—	—	—
—	—	—	2,534	-202,54	$-0,164 \cdot 10^{-8}$
8,014	—	—	25,504	—	—
4,972	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,809	-9,56	$-0,024 \cdot 10^{-8}$	11,310	—	—
—	—	—	1,248	-469,95	$-1,847 \cdot 10^{-8}$
5,781	—	—	12,558	—	—
—	—	$-0,217 \cdot 10^{-8}$	—	—	$-10,925 \cdot 10^{-8}$

Сравнительный анализ факторов, определяющих энергетический эффект химического выветривания, показывает, что последний зависит как от состава породы, так и от скорости ее преобразования, зависящей, в свою очередь, от массы воды, фильтрующейся через породу, т.е. от величины подземного химического стока, с которым поступают водородные ионы, обуславливающие гидролиз силикатов. Наибольшим энергетическим эффектом преобразования обладает гидролитическое разложение железосодержащих силикатов. Это связано с окислением двухвалентного железа до трехвалентного.

Используя данные энергетического анализа отдельных химических реакций, можно также подойти к региональной оценке энергетического эффекта химического выветривания в пределах Юго-Западного Кавказа. В ее основу положено количественное изучение процессов формирования подземного химического стока, который рассматривается как итог взаимодействия подземных вод с минеральным веществом пород. Их результаты сведены в табл. 49. В целом для Юго-Западного Кавказа энергетический эффект гидрогеохимических процессов взаимодействия жидкой и твердой фаз составляет $16,4 \cdot 10^3$ ккал/с, или $5,16 \cdot 10^{14}$ кал/год. В этой величине наибольший вклад принадлежит процессу окисления сульфидов (до 60%), скопления которого локализованы в отложениях средней и нижней юры.

Энергетический эффект процессов диагенеза

Значительные трудности представляет оценка энергетического эффекта геохимических процессов на стадии диагенеза. Наибольший вклад в него, несомненно, вносит преобразование органики, но этот вопрос не входит в круг обсуждаемых нами проблем, и поэтому мы остановимся только на процессах взаимодействия иловых вод с минеральным осадком.

В главе шестой показано, что для большинства типов осадков наиболее вероятным процессом преобразования силикатного материала в самой верхней части осадка мощностью до 50 см должна быть его монтмориллонитизация. Приближенная оценка скорости преобразования алюмосиликатов в ходе начального диагенеза позволяет также дать сугубо ориентировочную оценку его энергетического эффекта. Рассмотрим ее

на примере изучения стехиометрического баланса масс взаимодействия иловых вод с осадком пойменных отложений р. Чаквисцкали (см. табл. 43), которое описывается реакциями преобразования ортоклаза, альбита и анортита до монтмориллонита и гидролитического разложения диоксида. Суммарный энергетический эффект этих реакций $-49,7$ кал/л иловых вод.

Исходя из средней скорости осадконакопления в Колхиде, равной 10^{-2} см/год, и учитывая, что 1 л иловых вод в подобных отложениях содержится примерно в 4500 г осадка, можно приблизительно определить, что энергетический эффект преобразования силикатов составляет всего $0,2 \cdot 10^{-3}$ кал/см² · год. Распространяя эту величину на площадь современного осадконакопления в Колхиде, равную ~ 1000 км², можно оценить и суммарный энергетический эффект взаимодействия силикатов с иловыми водами на стадии начального диагенеза. В результате этого процесса выделяется $2,0 \cdot 10^{10}$ кал/год.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИКИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В итоге энергетического анализа дадим общую сравнительную оценку отдельных энергетических показателей, характеризующих миграцию природных вод и связанных с ней гидрогеохимических процессов для Юго-Западного Кавказа в целом.

Основными энергетическими факторами развития современных процессов седиментогенеза являются вертикальные перемещения горных масс, солнечная радиация и круговорот воды.

Вертикальные перемещения горных масс имеют двойкий характер. В пределах Большого Кавказа и Аджаро-Триалетии происходит интенсивное поднятие, а территория Грузинской глыбы сравнительно слабо погружается. С энергетической точки зрения поднятие горных масс приводит к увеличению их потенциальной энергии, которая расходуется при перемещении выветрелого материала в места их накопления. Сугубо

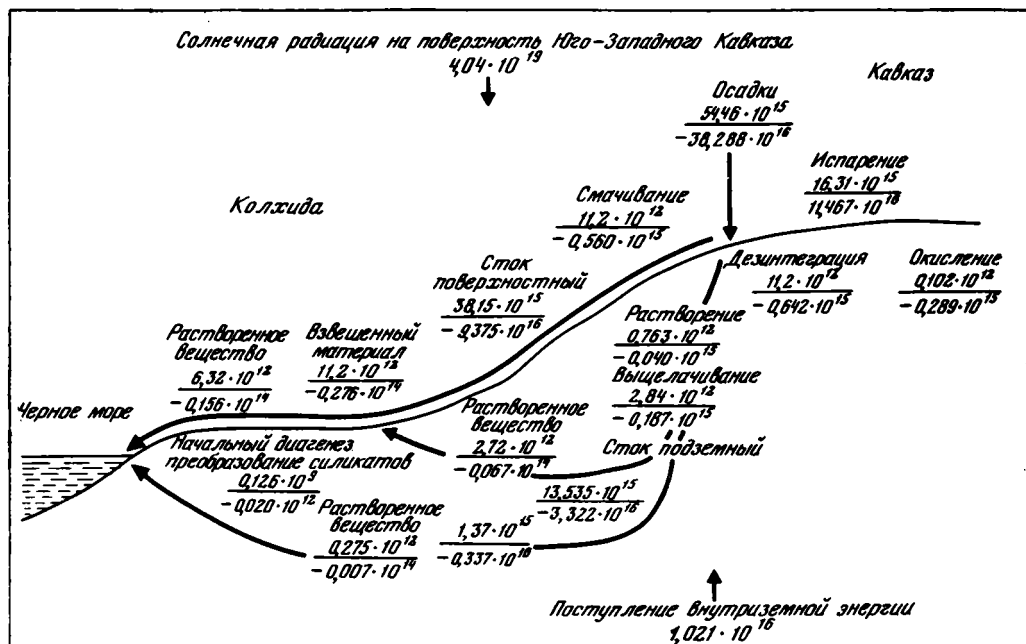


Рис. 40. Схема энергетического баланса круговорота воды и связанного с ним перераспределения вещества на Юго-Западном Кавказе

В числителе — масса воды и вещества (в г/год), в знаменателе — энергетические показатели круговорота (в кал/год)

Таблица 50

Энергетические показатели миграции природных вод и связанных с ней гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза Юго-Западного Кавказа

Процесс		Перенос или изменение		
		вещества	энергии	
		г/год	кал/год	Дж/год
Миграция природных вод	Выпадение осадков	$54,46 \cdot 10^{15}$	$-38,288 \cdot 10^{16}$	$-1,60 \cdot 10^{18}$
	Испарение	$16,31 \cdot 10^{15}$	$+11,467 \cdot 10^{16}$	$+0,48 \cdot 10^{18}$
	Поверхностный сток	$38,15 \cdot 10^{15}$	$-9,375 \cdot 10^{16}$	$-0,39 \cdot 10^{18}$
	Подземный сток в реки	$13,535 \cdot 10^{15}$	$-9,322 \cdot 10^{16}$	$-0,139 \cdot 10^{18}$
	Подземный сток в Черное море	$1,37 \cdot 10^{15}$	$-0,337 \cdot 10^{16}$	$-0,014 \cdot 10^{18}$
Мобилизация вещества	Дезинтеграция горных пород	$11,2 \cdot 10^{12}$	$+0,642 \cdot 10^{15}$	$+2,687 \cdot 10^{15}$
	Смачивание выветрелого материала	$11,2 \cdot 10^{12}$	$-0,560 \cdot 10^{15}$	$-2,344 \cdot 10^{15}$
	Выщелачивание силикатов	$2,84 \cdot 10^{12}$	$-0,187 \cdot 10^{15}$	$-0,783 \cdot 10^{15}$
	Растворение карбонатов, сульфатов и др.	$0,763 \cdot 10^{12}$	$-0,040 \cdot 10^{15}$	$-0,167 \cdot 10^{15}$
	Окисление сульфидов	$0,102 \cdot 10^{12}$	$-0,289 \cdot 10^{15}$	$-1,209 \cdot 10^{15}$
Перенос и седиментация вещества	Механический сток	$11,2 \cdot 10^{12}$	$-0,276 \cdot 10^{14}$	$-0,115 \cdot 10^{15}$
	Поверхностный химический сток	$6,32 \cdot 10^{12}$	$-0,156 \cdot 10^{14}$	$-0,065 \cdot 10^{15}$
	Подземный химический сток в реки	$2,72 \cdot 10^{12}$	$-0,067 \cdot 10^{14}$	$-0,028 \cdot 10^{15}$
	Подземный химический сток в Черное море	$0,275 \cdot 10^{12}$	$-0,0067 \cdot 10^{14}$	$-0,0028 \cdot 10^{15}$
Начальный континентальный диатез	Взаимодействие силикатов с иловыми водами	$0,126 \cdot 10^9$	$-0,010 \cdot 10^{12}$	$-0,083 \cdot 10^{12}$

ориентировочно общие запасы потенциальной энергии пород, находящихся выше уровня Черного моря, в пределах Юго-Западного Кавказа составляют $3,0 \cdot 10^{20}$ кал.

Важнейшим энергетическим источником развития процессов седиментогенеза является солнечная радиация, общий энергетический эффект которой в этом регионе составляет $4,04 \cdot 10^{19}$ кал/год. Часть этой энергии расходуется на нагревание в дневное время самых верхних частей земной коры, относящихся к гелиотермозоне.

Сушественная часть солнечной радиации идет на развитие органической деятельности, которая во многом определяет процессы химического выветривания, являясь прежде всего источником компонентов (CO_2 , H^+), определяющих агрессивность природных вод по отношению к минеральному веществу пород.

Очень большое влияние на развитие современного седиментогенеза имеют процессы глобального круговорота природных вод. Основная масса атмосферных осадков, выпадающих в районе Юго-Западного Кавказа, образуется в результате испарения с поверхности Атлантического океана, а также Средиземного и Черного морей. Собственно с территории Юго-Западного Кавказа испарение равно $16,31 \cdot 10^{15}$ г/год, затраты на которое составляют $11,47 \cdot 10^{16}$ кал/год.

Масса атмосферных осадков, ежегодно выпадающих в пределах Юго-Западного Кавказа, равна $54,46 \cdot 10^{15}$ г. Если принять, что в среднем они поступают с высоты

4000 м над уровнем моря, то их потенциальная энергия составит $38,3 \cdot 10^{16}$ кал/год. Достигая поверхности Земли, атмосферные осадки, превращаясь в поверхностные и подземные воды, продолжают сохранять достаточные запасы потенциальной энергии, которые для поверхностного стока составляют $38,15 \cdot 10^{15}$ кал/год, а для подземного — $13,5 \cdot 10^{15}$ кал/год.

Резкая смена температуры днем и ночью, а также физические взаимодействия воды и породы приводят к дезинтеграции последних. Массу физически выветрелой породы мы условно принимаем равной стоку взвешенных наносов. Суммарные затраты энергии на ее образование составляют $0,642 \cdot 10^{15}$ кал/год. Дезинтегрированный материал в дальнейшем вступает во взаимодействие с жидкой фазой и подвергается смачиванию, которое сопровождается выделением $0,560 \cdot 10^{15}$ кал/год.

Обобщенные результаты энергетических показателей, характеризующие круговорот природных вод Юго-Западного Кавказа и связанных с ним гидрогеохимических процессов, приведены в табл. 50 и на рис. 40. Они показывают, что в этом регионе происходит интенсивное перераспределение вещества и энергии. Основные их потоки связаны с нисходящей ветвью круговорота природных вод. По мере снижения интенсивности водообмена от атмосферных осадков к поверхностным, а затем к подземным водам они постепенно уменьшаются, снижаясь в несколько раз.

Сравнение удельных энергетических эффектов (отнесенных к единице площади) отдельных этапов круговорота природных вод и гидрогеохимических процессов Юго-Западного Кавказа (см. табл. 49) с общепланетарными (см. табл. 2) показывает, что Юго-Западный Кавказ характеризуется более интенсивной их реализацией. Так, удельные энергетические эффекты всех показателей нисходящей ветви круговорота природных вод и связанных с ними гидрогеохимических процессов для Юго-Западного Кавказа в несколько раз превышают аналогичные общепланетарные показатели.

Приведенные в этой главе данные являются первой попыткой комплексной оценки энергетических показателей отдельных этапов и процессов седименто-литогенеза, связанных с круговоротом природных вод. Они должны послужить основой для дальнейшего балансового изучения энергетики седименто-литогенеза в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химизма основных типов природных вод Юго-Западного Кавказа — атмосферных, поверхностных, иловых, подземных и морских — позволило установить широкий комплекс гидрогеохимических сред, в условиях которых происходят процессы современной мобилизации и накопления минерального вещества.

Химическое выветривание осуществляется в основном в пределах горных систем Большого и Малого Кавказа атмосферными осадками, водами временных поверхностных водотоков и подземными водами зоны активного водообмена. Перенос выветрелого вещества происходит в речных водах. Современное осадконакопление и начальный диагенез осуществляются в пределах Колхиды и акватории Черного моря в условиях следующих гидрогеохимических фациальных сред: русловых, старичных, болотных, озерных, лагунных и морских. Рассмотрены также гидрогеохимические среды подземных вод сравнительно активного и замедленного водообмена, контролирующие процессы эпигенетического вторичного минералообразования.

Выделенные природные гидрогеохимические среды характеризуются изменением pH от 4 до 9, Eh от -100 до $+500$ мВ, ионной силы природных водных растворов от 0,001 до 1, а также значительными колебаниями содержаний химических элементов (K, Na, Mg, Ca, Si и др.), входящих в состав основных породообразующих минералов.

Установлено, что в процессе седиментогенеза и диагенеза минеральное вещество претерпевает по меньшей мере шесть переходов из одной гидрогеохимической среды в другую. Причем время взаимодействия воды и породы в условиях отдельной среды может меняться от нескольких минут (атмосферные осадки) до десятков лет (иловые воды) или от $n \cdot 10^3$ до $n \cdot 10^9$ с, т.е. примерно на шесть порядков.

Рассмотрены особенности взаимодействия природных вод с горными породами и термодинамические методы его изучения. Для оценки степени неравновесности в системе вода — порода предложен показатель агрессивности. Агрессивность природных вод по отношению к определенному минералу рассчитывалась для каждой конкретной системы, содержащей химические элементы, входящие в состав данного минерала в стандартных условиях.

Для изучения агрессивности выполнены расчеты термодинамических констант устойчивости наиболее характерных реакций преобразования основных породообразующих минералов. Для гидроокислов, карбонатов и сульфатов рассмотрены реакции их растворения, для силикатов — реакции их гидролитической диссоциации, для оливинов, пироксенов и амфиболов — полной, а алюмосиликатов — с образованием гиббсита и каолинита, т.е. реакции латеритизации и каолинитизации — наиболее характерные преобразования минерального вещества в процессах выветривания и гипергенеза.

Для оценки вероятных направлений преобразования минерального вещества при взаимодействии с различными типами подземных вод рассмотрена возможность использования диаграмм устойчивости алюмосиликатных минералов в координатах lg отношения активностей соответствующего металла к активности или квадрату активности H^+ и lg активности $H_4SiO_4^0$.

Установлено, что конечные продукты преобразования алюмосиликатов зависят не только от концентрации водородных ионов, но и от содержания в жидкой фазе химичес-

ких элементов, входящих в состав их кристаллической решетки (Si, Al, K, Na, Mg, Ca и др.).

Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе вода — порода позволил выделить теоретически равновесные, метастабильные и неравновесные минеральные ассоциации для установленных гидрогеохимических сред на этапах выветривания, переноса, осаждения, начального диагенеза и эпигенеза.

Равновесные и метастабильные минеральные ассоциации в большинстве случаев представлены глинистыми минералами. Большинство плагиоклазов, полевых шпатов, пироксенов и слюд термодинамически неравновесны с выделенными гидрогеохимическими средами.

В то же время показано, что так называемые термодинамически неравновесные минеральные ассоциации могут сохраняться в земной коре весьма значительные с геологической точки зрения отрезки времени, что в основном объясняется особенностями взаимодействия воды и породы. Они заключаются в том, что начальные преобразования на границе раздела твердой и жидкой фаз происходят весьма быстро, а затем существенно замедляются в связи с образованием равновесной с жидкой фазой вторичной минеральной пленки, наличие которой лимитирует дальнейшее преобразование твердой фазы диффузионной кинетикой.

Изучение стехиометрического баланса масс в системе вода — порода, проведенное для опорных участков распространения кислых, средних и основных магматических и карбонатных пород в зоне гипергенеза и пойменных отложений в зоне начального диагенеза, позволило подойти к оценке интенсивности современного химического выветривания и начального диагенеза, которые составляют соответственно 0,08–0,33 г/л, или 4,1 г/с · км², и 0,5 г/л, или 0,015 г/с · км².

Определены количественные энергетические показатели процессов взаимодействия природных вод с горными породами в ходе химического выветривания и начального диагенеза, которые осуществляются с выделением в первом случае небольших ($-0,416 \cdot 10^{15}$ кал/год), а во вторых — малых ($-0,156 \cdot 10^{12}$ кал/год) количеств энергии.

Энергетический анализ показал, что на Юго-Западном Кавказе происходит интенсивное перераспределение вещества и энергии, основные потоки которых связаны с нисходящей ветвью круговорота природных вод. Сравнение удельных энергетических эффектов отдельных этапов круговорота природных вод и гидрогеохимических процессов на Юго-Западном Кавказе с общепланетарными показывает, что последний характеризуется более интенсивными темпами их реализации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в ходе мобилизации вещества и процессов седиментогенеза минеральное вещество находится в постоянном контакте с различными типами природных вод, которые в зависимости от химического состава и времени взаимодействия с породой оказывают то или иное воздействие на особенности преобразования твердой фазы, количественные и энергетические показатели которого могут быть оценены термодинамическими и балансовыми методами.

- Белов Н.В.** Геохимические аккумуляторы. — Тр/Ин-т кристаллогр. АН СССР, в 1952, вып. 7, с. 73–80.
- Боголюбова Л.И., Дриц В.А., Сахаров Б.А.** и др. Смешанослойные минералы каолинит-монтмориллониты из коры выветривания Закавказья. — Литол. и полез. ископаемые, 1974, № 5, с. 127–133.
- Боголюбова Л.И., Тимофеев П.П.** О постседиментационных изменениях глинистых минералов и органического вещества в торфяниках Колхиды. — Литол. и полез. ископаемые, 1969, № 5, с. 151–154.
- Буачидзе И.М., Зедгенидзе С.Н.** Естественные ресурсы подземных вод. — В кн.: Гидрогеология СССР. М.: Недра, 1979. Т. 10. Грузинская ССР, с. 253–258.
- Бугельский Ю.Ю.** Рудоносные коры выветривания влажных тропиков. М.: Наука, 1979. 286 с.
- Будыко М.И.** Тепловой баланс земной поверхности. Л.: Гидрометеониздат, 1956. 255 с.
- Валишко М.Г.** О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод. — Гидрохим. материалы, 1954, т. 22, с. 60–70.
- Вассоевич Н.Б.** О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза. В кн.: Геология и геохимия. Л.: Гостоптехиздат, 1957, с. 156–176.
- Вернадский В.И.** История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. — В кн.: Избранные произведения. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 4, кн. 2. 651 с.
- Викклер Г.** Генезис метаморфических пород. М.: Мир, 1969. 247 с.
- Владимиров Л.А.** Питание рек и внутригодовое распределение стока на территории Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1964. 250 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Гаррелс Р.М., Маккензи Ф.** Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974. 272 с.
- Гидрогеология СССР.** Т. 10. Грузинская ССР. М.: Недра, 1970. 404 с.
- Гинзбург И.И.** Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация. — В кн.: Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1963, вып. 6, с. 71–102.
- Гидрологический ежегодник.** Т. 3, вып. 2–4. Л.: Гидрометеониздат, 1936–1977.
- Джамалова А.С.** Тепловой поток и генерация радиогенного тепла в эпигерцинских структурах Дагестана. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1, с. 76–80.
- Ежемесячные данные по химическому составу атмосферных осадков.** Л.: Изд. Главн. геофиз. обсерват. им. А.И.Воейкова, 1970. 68 с.
- Жариков В.А.** Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
- Зверев В.П.** Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 5, с. 1158–1161.
- Зверев В.П.** Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. М.: Наука, 1967. 99 с.
- Зверев В.П.** Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой и литосферой. — Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 3, с. 716–719.
- Зверев В.П.** К вопросу о химической мобилизации вещества на водосборных площадях. — Литол. и полез. ископаемые, 1972а, № 6, с. 121–128.
- Зверев В.П.** Об энергетическом эффекте геохимических процессов. — В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972б, с. 144–154.
- Зверев В.П.** Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982. 184 с.
- Зверев В.П., Поляк Б.Г.** О геоэнергетическом значении геохимических процессов. — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 3, с. 570–572.
- Зверев В.П., Тимофеев П.П.** Гидрогеохимические фациальные среды современного осадконакопления Колхиды и направление преобразования минерального вещества в процессе седиментогенеза. — Литол. и полез. ископаемые, 1976, № 1, с. 30–37.
- Игнатович Н.К.** Зональность формирования и деятельности подземных вод в связи с развитием геоструктуры. — Вopr. гидрогеол. и инж. геол., 1950, сб. 13, с. 6–22.
- Казанский Ю.П.** Выветривание и его роль в осадконакоплении. М.: Наука, 1969. 127 с.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Памтура В.Д.** Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.** Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
- Кашик С.А., Карпов И.К.** Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.
- Келлер У.Д.** Основы химического выветривания. — В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во инстр. лит. 1963, с. 85–195.
- Керн Р., Вайсброт А.** Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
- Копелиович А.В.** Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 121).
- Копорулин В.И.** О специфике катагенеза терригенных пород осадочных толщ морского и континентального генезиса. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 4, с. 913–916.
- Коржинский Д.С.** Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1, с. 52–64.
- Коржинский Д.С.** Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
- Коржинский Д.С.** Теория процессов минералообразования. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 24 с.
- Коржинский Д.С.** Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 108 с.
- Коссовская А.Г.** Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впа-

- дины и Западного Верхоянья. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 206 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 63).
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д.* Фации регионального эпигенеза и катагенеза. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 7, с. 3—18.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д.* Проблема эпигенеза. — В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971, с. 9—34. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 221).
- Крайнов С.Р., Шеиц В.М.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 286 с.
- Лебедев В.И.* О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1954, № 4, с. 56—74.
- Лейси Э.Д.* Изучение скорости метаморфических реакций. — В кн.: Природа метаморфизма. М.: Мир, 1967, с. 147—160.
- Лисицын А.К.* Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.
- Лисицын А.П.* Осадконакопление в океане: Количественное распределение осадочного материала. М.: Наука, 1974. 438 с.
- Лисицына Н.А.* Вынос химических элементов при выветривании основных пород. М.: Наука, 1978. 318 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 231).
- Лозвиненко Н.В.* Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л.: Наука, 1968. 92 с.
- Львович М.И.* Крутоворот воды и водные ресурсы. — В кн.: Крутоворот воды. М.: Знание, 1966, с. 105—133.
- Любимова Е.А.* Источники глубинного тепла Земли и термические свойства планет земного типа. — В кн.: Проблемы глубинного теплового потока. М.: Наука, 1966, с. 27—30.
- Лялько В.И., Митник М.М., Вульфсон Л.Д., Шпортик З.М.* Геотермические поиски полезных ископаемых. Киев: Наук. думка, 1979. 147 с.
- Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
- Матвеева Л.А., Черняховский А.Г.* О выветрелых породах голоцена Приморской Аджарии и некоторых вопросах теории химического выветривания. — Литол. и полез. ископаемые, 1974, № 4, с. 39—50.
- Миграция химических элементов в подземных водах СССР: (Закономерности и количественная оценка). М.: Наука, 1974. 239 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 261).
- Мюллер Г.* Диагенез и катагенез глинистых осадков. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971, с. 122—164.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Никитина А.П., Витовская И.В., Никитина К.И.* Минералогическо-геохимические особенности образования кор выветривания на разных породах. — В кн.: Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969, с. 59—69.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
- Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 252 с.
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Географгиз, 1961. 496 с.
- Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1965. 272 с.
- Пилипенко Г.Ф.* Геотермический режим и ресурсы тремальных газов пара Янгантау в Башкирии. — В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М.: Наука, 1966, с. 304—310.
- Подземный сток на территории СССР. М.: Изд-во МГУ, 1966. 303 с.
- Поляк Б.Г., Кропоткин П.Н., Макаренко Ф.А.* Основные проблемы геознергетики. — В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972, с. 7—26.
- Поляк Б.Г., Смирнов Я.Б.* Связь глубинного теплового потока с тектоническим строением континентов. — Геотектоника, 1968, № 4, с. 17—19.
- Пустовалов Л.В.* Петрография осадочных пород. Ч.1. Основы литологии (петрология осадочных пород). М.; Л.: Гостоптехиздат, 1940. 476 с.
- Пустовалов Л.В.* Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 3—52. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 5).
- Ратеев М.А.* Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. М.: Наука, 1964. 289 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 112).
- Ронов А.Б.* Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. — В кн.: I Международный геохимический конгресс. М.: 1973. Т.4. Осадочные процессы, кн.1, с. 28—44.
- Рухин Л.Б.* Основы литологии. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 779 с.
- Смирнов С.И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 263 с.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1960—1962. Т. 1—3.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Тепловой режим недр СССР. М.: Наука, 1970. 224 с. (Тр./ГИН АН СССР; Вып. 218).
- Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И.* Фации и изменение глинистых минералов в торфяниках Рюнского прогиба. — Литол. и полез. ископаемые, 1972, № 3, с. 48—75.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы гидрогеохимии литогенеза. — Литол. и полез. ископаемые, 1972, № 2, с. 32—43.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Энергетические аспекты осадочного процесса. — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1166—1169.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.* Проблемы энергетики осадочного процесса. — Литол. и полез. ископаемые, 1979, № 1, с. 3—22.
- Тихонов А.Н.* О влиянии радиоактивного распада на температуру земной коры. — Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геодез., 1937, № 3, с. 413—459.
- Файф У.С., Тернер Ф., Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 413 с.

- Фербридж Р.У.** Фазы диагенеза (диагенез в узком смысле, катагенез и гипергенез) и аутигенное минералообразование. — В кн.: *Диагенез и катагенез осадочных образований*. М.: Мир, 1971, с. 27–98.
- Холодов В.Н.** О терминах, применяемых при изучении вторичных изменений осадочных пород. — *Литол. и полез. ископаемые*, 1970, № 6, с. 91–102.
- Холодов В.Н.** Новое в познании катагенеза — *Литол. и полез. ископаемые*, 1982, № 3, с. 3–22; № 5, с. 15–32.
- Церетели Д.В.** Плейстоценовые отложения Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1966. 583 с.
- Черняховский А.Г.** Распространение и возраст коры выветривания в Западном Закавказье. — *Докл. АН СССР*, 1968, т. 182, № 1, с. 171–174.
- Черняховский А.Г.** Динамика процесса формирования коры выветривания голоценовых отложений в Приморской Аджарии. — *Докл. АН СССР*, 1973, т. 209, № 3, с. 695–698.
- Чихелидзе С.С.** Природные ресурсы Грузинской ССР. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.3. Минеральные воды. 439 с.
- Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 297 с.
- Швецов П.Ф.** Геотермические условия мезозойских–кайнозойских нефтеносных бассейнов. М.: Наука, 1974. 131 с.
- Шушкина О.В.** Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Шербаков А.В.** Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. — *Сов. геология*, 1956, сб. 56, с. 24–27.
- Шербаков А.В.** Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
- Эверетт Д.** Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 299 с.
- Feth J.H., Roberson C.E., Polzer W.L.** Sources of mineral constituents in water from granitic rocks Sierra Nevada, California and Nevada. — *Geol. Surv., Water-Supply Pap.*, 1964, 1535–3, p. 3–70.
- Frederickson A.F.** Mechanism of weathering. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951, vol. 62, p. 221–232.
- Fritz B.** Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. — *Mém. Univ. L. Pasteur Strasbourg*, 1975, № 41. 152 p.
- Garrels R.M., Mackenzie F.T.** Origin of the chemical composition of some springs and in lakes in Equilibrium concepts in natural water chemistry. — *Adv. Chem. Ser.*, 1967, vol. 67, p. 222–242.
- Helgeson H.C.** Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, vol. 32, p. 853–877.
- Helgeson H.C.** Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1969, vol. 267, p. 729–804.
- Helgeson H.C.** Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, vol. 35, p. 421–469.
- Helgeson H.C., 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. 253 p.
- 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. franç. minér. et cristallogr.*, 1965, vol. 88, p. 223–253.
- Lee W.H.K., Macdonald J.G.S.** The global variation of terrestrial heat flow. — *J. Geophys. Res.*, 1963, vol. 68, № 24, p. 6481–6492.
- Lee W.H.K., Uyeda S.** Review of heat flow data. — In: *Terrestrial heat flow*. Baltimore, 1965, p. 87–190. (Geophys. Monogr. Ser.; № 8).
- Loughnan F.C.** Chemical weathering of the silicate minerals. N.Y.: Amer. Elsev. Publ. Co, 1969. 154 p.
- Paces T.** Chemical characteristics and equilibrium in natural water-felsic rock-CO₂ system. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, p. 217–240.
- Paces T.** Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. — *Ibid.*, 1973, vol. 37, p. 2641–2663.
- Paces T.** Kinetics of natural water systems. — In: *Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in ground water hydrology*. Vienna: Intern. Atom. Energ. Agency, 1976, p. 85–108.
- Tardy Y.** Géochimie des altération études des ores et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg, 1969. 200 p.
- Tardy Y.** Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. — *Chem. Geol.*, 1971, vol. 7, N 2, p. 253–271.
- Timofeev P.P., Zverev V.P.** Hydrochemical facies of recent sedimentation in Kolkhida and the direction of transformation of the mineral substance in the process of sedimentogenesis. — In: *Proc. Intern. Symp. on Water-rock Interaction*. Prague, 1976, p. 102–108.
- Zobell C.E.** Changes produced by microorganisms in sediments after deposition. — *J. Sediment. Petrol.*, 1942, vol. 12, p. 127–136.
- Zverev V.P.** Hydrogeochemical characteristics of the mobilization of matter in the southwestern Caucasus. — In: *Proc. Intern. Symp. on Water-rock Interaction*. Prague, 1976, p. 118–125.
- Zverev V.P.** Regional quantitative estimation of the processes of in the zone of chemical weathering. — In: *Proc. of the Second Intern. Symp. on Water-rock Interaction*. Strasbourg, 1977, vol. 1, p. 165–173.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава первая	
Общая энергетическая характеристика современных процессов седименто-литогенеза	6
Основные источники энергии, обуславливающие развитие осадочного процесса	6
Роль отдельных видов энергии в преобразовании минерального вещества	12
Энергетический анализ отдельных стадий осадочного процесса	15
Энергетическое значение круговорота природных вод	18
Глава вторая	
Роль природных вод в преобразовании минерального вещества земной коры	23
Источники растворенного вещества в подземных водах	23
Процессы взаимодействия воды и породы	25
Глава третья	
Геологическая и гидрогеологическая характеристика Юго-Западного Кавказа	36
Глава четвертая	
Геохимия природных вод	41
Атмосферные осадки	41
Поверхностные воды	46
Черное море	59
Иловые воды	62
Подземные воды	65
Общая гидрогеохимическая характеристика	75
Глава пятая	
Гидрогеохимия процессов мобилизации вещества	75
Гидрогеохимические условия процессов выветривания и мобилизации	76
Анализ процессов взаимодействия воды и породы	78
Количественная оценка интенсивности процессов химического выветривания для опорных участков	87
Глава шестая	
Гидрогеохимия современного седиментогенеза	99
Гидрогеохимическая характеристика фациальных сред	99
Анализ процессов преобразования минерального вещества	102
Особенности изменения гидрогеохимических сред на границе седиментогенеза и диагенеза (синдиагенез)	111
Глава седьмая	
Энергетический анализ гидрогеохимических процессов современного седиментогенеза	119
Количественная оценка удельных тепловых эффектов взаимодействия воды и породы	119
Энергетический эффект химического выветривания	123
Сравнительный анализ энергетики гидрогеохимических процессов	126
Заключение	129
Литература	131

CONTENTS

Introduction	3
Chapter one	
General energetic characteristic of recent processes of sedimento-lithogenesis	6
The main sources of energy responsible for development of the sedimentary process	6
Role of some kinds of energy in transformation of mineral matter	12
Energy analysis of some stages of sedimentary process.	15
Energetic significance of natural waters circulation.	18
Chapter two	
Role of natural waters in the Earth crust mineral matter.	23
Sources of dissolved matter in underground waters.	23
Processes of water-rock interaction	25
Chapter three	
Geological and hydrogeological characteristics of the South-Western Caucasus	36
Chapter four	
Geochemistry of natural waters	41
Atmospheric precipitation	41
Surface waters.	46
Black Sea.	59
Ooze waters	62
Underground waters	65
General hydrogeochemical characteristic.	75
Chapter five	
Hydrochemistry of processes of matter mobilization.	75
Hydrogeochemical conditions of weathering and mobilization processes	76
Analysis of processes of water-rock interaction	78
Quantitative evaluation of intensity of chemical weathering processes for the key areas.	87
Chapter six	
Hydrogeochemistry of recent sedimentogenesis.	99
Hydrogeochemical characteristics of facial environments	99
Analysis of transformation processes of mineral matter	102
Specificity of alteration of hydrogeochemical environments an the boundary of sedimentogenesis and diagenesis (syndiagenesis).	111
Chapter seven	
Energy analysis of hydrogeochemical processes of recent sedimentogenesis.	119
Quantitative evaluation of specific heat effects of processes of water-rock interaction.	119
Energetic effect of chemical weathering	123
Comparative analysis of energetics of hydrogeochemical processes.	126
Conclusion.	129
Bibliography.	131

Валентин Петрович З в е р е в

**ЭНЕРГЕТИКА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
СОВРЕМЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА
(на примере Юго-Западного Кавказа)**

*Утверждено к печати
ордена Трудового Красного Знамени
Геологическим институтом АН СССР*

Редактор *И.П. Палей*
Редактор издательства *Н.М. Митяшова*
Художник *А.А. Кущенко*
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *Г.И. Астахова*
Корректор *М.А. Марченко*

ИБ № 27501

Подписано к печати 02.03.83. Т — 04562
Формат 70 х 100/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 11,1. Усл.кр.-отт. 11,3
Уч.-изд.л. 12,8. Тираж 650 экз. Тип.зак. 144.
Цена 1 р. 90 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 90 к.

