

В. И. Молчанов

**ГЕНЕРАЦИЯ
ВОДОРОДА
В
ЛИТОГЕНЕЗЕ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
Выпуск 471

В. И. МОЛЧАНОВ

ГЕНЕРАЦИЯ
ВОДОРОДА
В ЛИТОГЕНЕЗЕ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *М. А. Жарков*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1981

УДК 550.41 : 550.89

Молчанов В. И. Генерация водорода в литогенезе. — Новосибирск: Наука, 1981. 142 с.

В работе приводятся данные о распределении водорода в земной коре, описываются проявления в ассоциации с осадочными породами, обсуждаются гипотезы образования водорода в природе. Приводятся результаты экспериментальных исследований по восстановлению водорода воды окисляющимся минеральным веществом, активированным тонким измельчением.

Рассматривается проблема восстановления водорода воды в литогенезе. Впервые приводится количественная оценка масштабов генерации водорода, который либо участвует в природном органическом синтезе, либо выделяется в виде газа.

Книга представляет интерес для широкого круга геологов и геохимиков.

ВВЕДЕНИЕ

Природные процессы, идущие с выделением свободного водорода, постоянно привлекали внимание естествоиспытателей. Вопрос о планетарных источниках свободного водорода на Земле возникал при обсуждении происхождения водородной геокороны, водородного «шлейфа» Земли и явления непрерывной диссипации водорода в космическое пространство. Интерес к свободному водороду в атмосфере Земли на ранних этапах ее развития проявлялся при обсуждении условий зарождения жизни или эволюции механизмов обмена веществ живых организмов. Вопрос об источниках свободного водорода поднимался в дебатах по поводу генезиса нефти и горючих газов. Наконец, вопрос о происхождении свободного водорода естественно возникал во всех случаях обнаружения свободного водорода в горных породах.

Для объяснения проявлений свободного водорода в природе предлагались различные механизмы восстановления водорода воды, что дало основание А. П. Виноградову (1963) сформулировать классическое правило: «Весь водород земной коры образовался из воды и имеет вторичную природу». Генерацию водорода в земной коре за счет воды обычно связывают или с глубинными геологическими процессами (метаморфизм и магмообразование), или с радиационным распадом элементов, или с жизнедеятельностью организмов. Не отрицая генерации водорода, обусловленной вышеотмеченными процессами, следует обратить внимание на многочисленные факты проявления водорода в осадочных толщах, причем в таких условиях, когда присутствие водорода нельзя объяснить иначе, как образованием его здесь, на месте нахождения. Имея в виду такие проявления водорода, В. И. Вернадский (1955) писал: «Здесь водород постоянно и непрерывно выделяется как путем чисто химических процессов, так и под влиянием жизнедеятельности организмов. Чисто химические процессы такого выделения водорода мало обращали на себя внимание».

Чисто химические процессы выделения водорода в осадочной оболочке Земли стали объектом нашего исследования, причем генерация водорода связывается нами с тонкодисперсными минеральными образованиями осадочного генезиса. Тонкодисперсные минеральные системы безраздельно господствуют в осадочной оболочке Земли, составляя более 80% ее массы. Они концентрируют в себе огромное количество воды, соизмеримое с количеством, содержащимся в кристаллических породах. Поскольку весь водород в земной коре образуется из воды, естественно предполагать, что масштабы генерации свободного водорода пропорциональны содержанию воды и что осадочные породы являются не менее важным генератором водорода, чем вся остальная масса кристаллических пород.

Цель данной работы состоит в исследовании физико-химических условий генерации водорода в среде тонкодисперсного минерального вещества применительно к изучению условий природной генерации водорода в толще осадочных пород. В работе описан первый опыт экспериментального исследования тонкодисперсных водородгенерирующих минеральных систем. Проведение таких исследований стало возможным в последние годы благодаря созданию скоростной измельчительной техники и успехам механохимии. Особенностью работы является применение средств и методов механохимии для экспериментального исследования процессов, инициированных тонким измельчением минерального вещества, и использование экспериментальных данных при анализе природных процессов.

Исследования механохимических явлений в тонкодисперсных минеральных системах начались в 1961 г., когда автор данной работы заметил, что при измельчении минералов и горных пород выделяется водород и образуются вещества, обладающие запахом углеводородов. Одновременно были отмечены нарушения кристаллической структуры минералов, повышение химической активности тонкодисперсных минеральных веществ и изменение их химического состава вследствие выщелачивания некоторых элементов. Эти наблюдения послужили толчком для изучения тонкодисперсных минеральных систем в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. Параллельно в ряде институтов Сибирского отделения АН СССР развернулись многоплановые исследования механохимических явлений в аспектах теоретической химии и химической технологии, обогащения и переработки минерального сырья, создания скоростной измельчительной техники и т. п. Обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области средств и методов механохимической активации веществ при их измельчении можно найти в книгах: «Физико-химические изменения минералов...» (1966), «Механохимические явления...» (1971), «Физико-химические исследования...» (1975), а также «Фундаментальные исследования (химические науки)» (1977).

Экспериментальное исследование физико-химических условий генерации водорода и образования битумоидов в тонкодисперсной минеральной среде, непосредственно относящееся к проблеме происхождения нефти, проводилось в 1969—1972 гг. Результаты исследований вошли в отчет «Геолого-геохимические критерии нефтегазоносности» (1976). Данная работа является дальнейшим развитием исследований водородгенирующих тонкодисперсных минеральных систем, выполняемых по проблеме: «Эволюция литогенеза в геологической истории Земли» (науч. руков. акад. А. Л. Яншин). Автор пользуется случаем, чтобы выразить свою глубокую признательность академикам А. А. Трофимуку и А. Л. Яншину за своевременную поддержку нового направления исследований, имеющих целью выявление геологического значения тонкого измельчения горных пород в природе и геохимического значения физико-химических процессов, инициированных тонким измельчением.

При проведении исследований автор пользовался советами и помощью В. В. Болдырева, М. А. Жаркова, В. М. Кляровского, А. Л. Павлова, Г. Л. Поспелова, Н. А. Шугуровой и многих других товарищей, которым выражает благодарность.

Неоценимую помощь в проведении исследований, вошедших в данную работу, оказали сотрудники Института геологии и геофизики: Д. К. Архипенко, Г. М. Гусев, В. М. Дорош, Е. М. Зырянова, Т. А. Корнева, М. В. Новожилова, Н. Г. Пятилетова и др.

Прямым участником проводимых исследований по выявлению газосодержания горных пород и определению выделения водорода в экспериментальных системах была Татьяна Александровна Андреева; трудно оценить ее вклад в данную работу.

Отдельные части настоящей монографии неоднократно обсуждались на научных семинарах в Сибирском отделении АН СССР, в Институте геологии и разработки горючих ископаемых, (ИГиРГИ, Москва), на кафедре Горючих ископаемых МГУ, в Институте геохимии (ГЕОХИ, Москва), в Ивано-Франковском институте нефти и газа, в Донецкой лаборатории Министерства угольной промышленности (ДонбассНИЛ, Ростов-на-Дону), в Институте геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений (Ташкент) и в других организациях.

Работа рассчитана прежде всего на геологов, изучающих экзогенные процессы (литологов, геохимиков, частично нефтяников); отдельные затронутые вопросы глобальной геохимии водорода представляют интерес для геологов широкого профиля.

ВОДОРОД В ЗЕМНОЙ КОРЕ. ПРОЯВЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ВОДОРОДА И ВОЗМОЖНЫЕ СПОСОБЫ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

1.1. ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ВОДОРОДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ГЕОСФЕРАМ

Основным носителем водорода в земной коре является вода, причем подавляющая масса воды обособлена в гидросферу. Объем и масса вод гидросферы представлены в табл. 1.1. Аналогичный расчет представлен в табл. 1.2.

В. Ф. Дерпгольц (1971) в подсчеты А. Полдерварта вводит поправку, которую следует ввести и в подсчеты М. И. Львовича: объем и масса льда (в пересчете на воду), по уточненным данным, составляет $35,3 \cdot 10^6$ км³ или $35,3 \cdot 10^{15}$ т. Одновременно в подсчетах В. Ф. Дерпгольца из приведенного расчета исключаются поровые воды горных пород*. Соответственно изменяется итоговая сумма: по расчетам А. Полдерварта, общий объем воды гидросферы $1588,5 \cdot 10^6$ км³ ($1588,5 \cdot 10^{15}$ т), а по расчетам В. Ф. Дерпгольца — $1405,8 \cdot 10^6$ км³ (или $1405,8 \cdot 10^{15}$ т).

Расчеты массы воды в литосфере производились различными исследователями неоднократно. Так, например, В. И. Вернадский (1933) считал, что в 20-километровой толще литосферы

Т а б л и ц а 1.1

Объем и масса гидросферы [Полдерварт, 1957]

Виды вод	Общий объем, 10^6 км ³	Объем (л), приходящийся на 1 см ² поверхности земли	Общая масса, 10^{15} т	Масса (кг), приходящаяся на 1 см ² поверхности земли
Океанические воды	1370	268,6	1430	278,4
Поровые воды горных пород	196	38,4	200,6	39,4
Воды ледников . . .	22	4,3	22	4,3
Воды озер и рек	0,5	0,1	0,5	0,1
Водяной пар атмосферы	0,013	—	0,013	—
Гидросфера (в целом)	1588,513	311,4	1653,113	322,2

* Поровые воды в количестве 150 млн. км³ учтены В. Ф. Дерпгольцем при подсчете вод литосферы.

Т а б л и ц а 1.2

Распределение воды в гидросфере [Львович, 1969]

Части гидросферы	Объем, 10 ⁶ км ³	% от общего объема
Мировой океан . . .	1 370 323	93,93
Подземные воды . . .	60 000	4,12
(в том числе зоны активного водооб- мена)	(4	(0,27)
Ледники	24 000	1,65
Озера	230	0,016
Почвенная влага	75	0,005
Пары атмосферы . .	1	0,001
Речные воды	1,2	0,0001
Вся гидросфера . . .	1 454 643	100,0
в том числе воды суши	14 320	0,98

содержится не менее $40 \cdot 10^{15}$ т воды. Очень тщательные подсчеты массы воды в литосфере проведены В. Ф. Дерпгольцем (1971), расчетную таблицу которого мы приводим полностью (табл. 1.3).

Имеющиеся данные о массе горных пород и о содержании воды в них позволяют представить распределение воды в литосфере в виде итогового расчета, сведенного в табл. 1.4.

Суммарный итог нашего подсчета несколько отличается в меньшую сторону от результатов подсчета, выполненного

Т а б л и ц а 1.3

Расчет массы воды в литосфере [Дерпголец, 1971]

	Вес, 10 ¹⁸ т	%	%
1. Вся литосфера до поверхности			
Мохо	23 666	100,0	—
В том числе:			
а) кристаллические породы	22 192	93,6	—
б) осадочные породы	1 474	6,4	—
2. Вся вода, содержащаяся в на- ружных оболочках земли . . .	2 477,8		
В том числе:			
а) в атмосфере	00,013	—	—
б) на поверхности Земли	1 457	57,6	100,0
В том числе:			
Мировой океан	1 420	—	97,5
льды	32	—	2,2
реки и озера	5	—	0,3
в) в недрах литосферы	1 072	42,4	100,0
В том числе:			
в кристаллических породах	671	—	62,6
в осадочных породах	401	—	37,4

Таблица 1.4

Расчет распределения воды в литосфере (на основе данных Полдерварта)

Виды воды литосферы	Масса горных пород, 10 ¹⁵ т	Кларк воды, %	Масса воды, 10 ¹⁵ т
<i>Связанные воды</i>			
1. Воды кристаллических пород	168,000	1,15	193,2
2. Воды осадочных пород	2 000	4,28	85,6
Всего	170 000		278,8
<i>Поровые воды</i>			
1. Поровые воды кристаллических пород	168 000	—	210,0
2. Поровые воды осадочных пород в том числе:	1 702	—	202,4
а) глубинных океанических областей	217	—	83,3
б) континентальных щитов	140	—	2,8
в) молодых складчатых областей	340	—	21,0
г) субокеанических областей	1 005	—	95,3
Всего	169 702		412,4
Итого	339 702		691,2

В. Ф. Дерпгольцем (1971), но эти различия нивелируются после сложения массы вод литосферы с массой гидросферы:

$$1588,7 + 691,2 = 2279,7 \cdot 10^{15} \text{ т,}$$

$$1405,8 + 1072,0 = 2477,8 \cdot 10^{15} \text{ т.}$$

И в том и в другом случае суммарная масса воды земной коры достаточно хорошо согласуется с известными литературными данными [Ферсман, 1933; Полдерварт, 1957; Киссин, 1976], по которым суммарное количество воды в земной коре лежит в интервале $1800-2700 \cdot 10^{15}$ т. Приведенные расчеты удовлетворяют и более узкому интервалу величин ($2200-2600 \cdot 10^{15}$ т), установленному А. Полдервартом (1957).

Однако для наших рассуждений о генерации водорода в тонкодисперсных минеральных системах особое значение имеют вода и водород, заключенные в толще осадочных пород. Подсчет запасов подземных вод в 5-километровой толще, захватывающей основную массу осадочных пород в пределах суши, представлен в табл. 1.5.

Этот расчет показывает то исключительное положение, которое занимают глинистые породы по суммарному содержанию в них воды. По расчетам В. Ф. Дерпгольца, из общей массы подземных вод 37,4% заключено в осадочных породах, а по

Запасы подземных вод [Макаренко, 1948]

Виды вод	Распределение по типам пород, 10^6 км ³				Общие запасы		Соотношения, %
	Известняки	Песчаники	Глины	Изверженные породы	10^6 км ³	% к объему толщ	
Жидкие воды	0,2	4,5	36,2	8,6	49,5	7,0	58,6
В том числе:							
свободные	0,1	2,7	5,2	5,7	13,7	1,9	16,2
связанные	0,1	1,8	31,0	2,9	35,8	5,1	42,4
химически связанные	0,2	0,9	5,1	28,7	34,9	5,0	41,4
Все состояния	0,4	5,4	41,3	37,8	84,4	12,0	100,0

нашим расчетам, основанным на данных А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова и А. Полдерварта, получается, что $1702 \cdot 10^{15}$ т осадочных пород содержат $85,6 \cdot 10^{15}$ т связанной воды и $202,4 \cdot 10^{15}$ т поровой в го содержания воды в литосфере.

Это важнейший вывод, имеющий далеко идущие последствия в рассуждении об источниках водорода в осадочных толщах. Из естественных природных соединений, в состав которых входит водород, второе место по значению и распространенности занимает обширная группа органических веществ биосферы и минеральных органических соединений. Сводные данные по элементарному составу природных органических соединений представлены в табл. 1.6. Приведенные в ней средние данные по отношению C/H позволяют в первом приближении определить количество водорода в природных органических соединениях.

На основании сводных данных о распространенности в природе углерод-водородсодержащих веществ составлен расчет содержания водорода, представленный в табл. 1.7. При выборе исходных данных наибольшую трудность представило определение массы живого вещества: имеющиеся в литературе данные по массе углерода в живом веществе отличаются более, чем на порядок. В. И. Вернадский (1954) считал, что масса живого вещества составляет около $2 \cdot 10^{16}$ т, В. А. Успенский (1962) биомассу оценивает величиной $n \cdot 10^{13}$ т, А. П. Виноградов (1956) — $5 \cdot 10^{12}$ т. По мнению И. П. Герасимова (1976), ссылающегося на расчеты Н. И. Базилевич, только растительная масса биосферы Земли составляет $2,4 \cdot 10^{12}$ т, причем фитомасса слагает приблизительно 2/3 общей массы биосферы; следовательно, масса биосферы Земли, по И. П. Герасимову, должна измеряться величиной $3,6 \cdot 10^{12}$ т. Есть основания полагать, что данные А. П. Виноградова ($5 \cdot 10^{12}$ т), принятые нами в расчетах, достаточно близки к действительности. Н. М. Стра-

Химический состав природных органических соединений (сводные данные по различным литературным источникам [Андреев, 1955; Успенский, Радченко, 1947; Поддербарт, 1957; Успенский, 1962; Марковский, 1967])

Классы и группы органических соединений	Элементный состав безводного органического вещества, %						Отношение (среднее) C/H	
	C	H	N	O	S	P, Fe и др.		
1. Живое вещество в целом	44,4 ÷ 85,0	6,2 ÷ 14,0	До 17,8	4,0 ÷ 49,4	0,25 ÷ 0,8	0,8 ÷ 2,1	7,1	
липиды	жиры	76,6 ÷ 79,0	11,0 ÷ 13,0	—	10,0 ÷ 12,0	—	6,5	
	воски	80,0 ÷ 82,0	13,0 ÷ 14,0	—	4,0 ÷ 6,0	—	6,0	
	смолы	75,0 ÷ 85,0	9,0 ÷ 12,0	—	5,0 ÷ 14,0	—	7,6	
микроструктурирующие	спорин	65,3	8,6	—	26,1	—	7,6	
	кутин	68,0 ÷ 70,0	9,6 ÷ 12,5	—	18,0 ÷ 22,0	—	6,3	
	белковые вещества	50,6 ÷ 54,5	6,5 ÷ 7,3	15,0 ÷ 17,6	21,5 ÷ 23,5	0,3 ÷ 2,5	7,6	
	жиры	69,1	10,0	0,6	17,9	0,3	2,1	6,9
	углеводы	44,4	6,2	—	49,4	—	—	7,2
протеины	51,3	6,9	17,8	22,4	0,8	0,8	7,4	
2. Неразложившееся органическое вещество в целом	55,4	6,3	—	—	—	—	8,8	
целлюлоза	44,4	6,2	—	49,4	—	—	7,2	
лигнин	63,1	5,9	—	31,0	—	—	10,7	
сапрпель	53,0	7,0	—	—	—	—	7,6	
торф	58,0	6,0	—	—	—	—	9,7	
3. Измененное органическое вещество в целом	63	7,5	—	—	—	—	8,4	
бурый уголь	67,0	5,0	1,2	22,1	0,5	—	13,4	
каменный уголь	70,0 ÷ 95,0	2,0 ÷ 5,0	0,4 ÷ 7,0	2,5 ÷ 15,0	0,5 ÷ 2,0	—	19 ÷ 35	
		4,3 ÷ 5,4	—	—	—	—	—	
горючие сланцы	60,0 ÷ 85,0	6,0 ÷ 10,0	—	—	—	—	8,5 ÷ 10	
битумоиды глини	84,0 ÷ 86,0	8,0 ÷ 12,0	0,1 ÷ 1,7	~ 9,0	~ 1,5	—	8,4	
Природные углеводороды	85,0	13,5	—	—	—	—	6,3	
битум	70,0 ÷ 84,0	7,0 ÷ 14,0	0,1 ÷ 1,7	6,0 ÷ 12,0	0,7 ÷ 2,0	—	7,4 ÷ 7,9	
нефть	86,0	12,5	0,1	0,1	1,0	0,3	6,9	
метан	75,0	25,0	—	—	—	—	3,0	

Таблица 1.7

Расчет количества водорода, связанного в природные органические вещества (ОВ)

Классы природных органических соединений	Общая масса ОВ, 10^{12} т	Процентное соотношение элементов в данном классе ОВ		Абсолютная масса элементов в данном классе ОВ, 10^{10} т		Исходные данные заимствованы из работ
		Углерод	Водород	Углерод	Водород	
I. Биомасса (живое вещество)	5,0	65,5	9,5	328,0	47,5	Виноградов, 1932
II. Неразложившееся органическое вещество:	18	—	—	390,0	—	Руби, 1957
а) водорастворимое	1,0	57,0	7,7	57,0	7,7	Альтовский и др., 1962
б) нерастворимое (торф, сапропель, гумус и т. п.)	5,0	54,1	6,8	270,0	34,0	Лазарев, 1959
III. Метаморфизованное органическое вещество:						
а) уголь в промышленных залежах	10,0	—	—	—	—	Там же
б) рассеянное угольное вещество	10 000	84,2	1,0	842 000,0	100 000,0	Страхов, 1954
IV. Природные углеводороды:						
а) нефть в промышленных залежах	2,0	81,0	15,0	162,0	30,0	Вассоевич и др., 1967
б) нефть в промышленных скоплениях	5,0	81,0	15,0	405,0	75,0	Там же
в) рассеянные углеводороды	77,5	72,5	8,0	5 618,8	620,0	»
Итого в био- и стратифере земли (не считая рассеянное угольное вещество)				7 840,8	814,2	
Всего, включая рассеянное угольное вещество				$1 \cdot 10^{16}$ т	$101 \cdot 10^{13}$ т	

Таблица 1.8

Расчет количества водорода, связанного в природные органические соединения

Органические соединения	Количество углерода, 10^{10} т [Галломов, 1967]	Принятое отношение C/H	Количество водорода, 10^{10} т
1. Биосфера	54,0	6,9	7,8
2. Органическое вещество в воде Мирового океана	280,0	7	40,0
3. Органическое вещество современных морских и пресноводных осадков	77,0	8,2	9,4
4. Стратисфера (органическое вещество морских и пресноводных отложений)	360 000,0	8,4	43 000
5. Горючие ископаемые:			
уголь	5 000,0	12,0	418,0
нефть	190,0	5,4	35,2
горючие сланцы	35,0	9	3,9
газ	300,0	3	100,0
Итого	$366 \cdot 10^{13}$	—	$43 611 \cdot 10^{10}$

ховым (1954) количество органического углерода в осадочной оболочке Земли оценивается величиной $1 \cdot 10^{16}$ т, из них в угольных месторождениях сконцентрирована лишь 1/1000 часть, а в нефтях еще меньше (0,000006). По-видимому, следует признать это положение Н. М. Страхова и считать, что основная

Таблица 1.9

Расчет количества «органического» водорода в земной коре

Носитель «органического» водорода	Масса, т	Содержание углерода, % [Соколов, 1948]	Масса углерода, т	Принятое отношение C/H	Масса водорода, 10^{12} т
Изверженные породы	$1,8 \cdot 10^{18}$	0,1	$1,8 \cdot 10^{15}$	Не опр.	Не опр.
Гидросфера	$1,4 \cdot 10^{18}$	—	$n \cdot 10^{15}$	»	»
Осадочные породы:					
глины и песчаники	$87 \cdot 10^{16}$	1,0	$8,7 \cdot 10^{15}$	8,4	103
известняки и доломиты	$8 \cdot 10^{16}$	12	$9,6 \cdot 10^{15}$		0
растительные и животные организмы	$n \cdot 10^{13}$		$n \cdot 10^{13}$	7,0	0,4
Атмосфера	$5 \cdot 10^{15}$	0,012	$6 \cdot 10^{11}$		
Горючие ископаемые	—	—	$3 \cdot 10^{13}$	10	0,3
Итого			$37 \cdot 10^{15}$	—	$103 \cdot 10^{13}$

масса органического углерода представлена рассеянным угольным веществом. Общее количество водорода, входящего в состав природных органических веществ, по приведенному расчету (см. табл. 1.7) определяется в первом приближении величиной $100 \cdot 10^{13}$ т.

Из расчетов, основанных на данных Э. М. Галимова (1967) (табл. 1.8), получается величина в два раза меньшая.

Однако аналогичный расчет количества водорода в земной коре, выполненный по данным В. А. Соколова (1948), приводит к той же величине — $103 \cdot 10^{13}$ т (табл. 1.9), а расчет по данным А. Б. Ронова (1976, 1978) — к $94 \cdot 10^{13}$ т (табл. 1.10).

Последние расчеты удобны тем, что позволяют в какой-то мере проконтролировать полученные данные по сумме углерода. Согласно подсчетам В. В. Руби (1957), в экзосферах Земли содержится $24,8 \cdot 10^{15}$ т «избыточного» углерода, по данным А. Полдверварта (1957), в осадочных породах содержится $228 \cdot 10^{15}$ т CO_2 , что в пересчете на углерод составляет $55 \cdot 10^{15}$ т, а по данным А. П. Виноградова (1956) — $46 \cdot 10^{15}$ т. В расчетах В. А. Соколова участвует $37 \cdot 10^{16}$ т, а в расчетах А. Б. Ронова (1976) — $72 \cdot 10^{15}$ т карбонатного и органического углерода.

Совпадение порядка величин количества водорода в осадочной оболочке позволяет предложить приведенные расчеты как ориентировочные.

Как итог рассмотренного распределения водорода в земной коре, приведем табл. 1.11,

Т а б л и ц а 1.10
Определение количества водорода в осадочных породах континентов на основании данных А. Б. Ронова (1976) о распределении углерода в стратиферо

Стратиграфический интервал	Масса пород, 10^{15} т			Масса CO_2 , 10^{15} т		Среднее содержание углерода в осадочных породах, %		Масса углерода, 10^{15} т		Масса водорода, 10^{15} т
	осадочных	вулканогенных	общая	в карбонатных породах	в карбонатных породах	С _{орг}	С _{карб}	С _{орг}	С _{карб}	
Кайнозой	140,0	20,1	160,1	9,45	2,96	0,81	2,39	1,43	3,38	134,5
Мезозой	462,5	98,2	560,7	47,80	10,93	0,66	3,43	3,05	16,02	363,0
Палеозой	703,6	173,7	877,3	110,99	16,03	0,44	4,84	3,09	34,64	367,8
Верхний протерозой	210	50	260	35,20	1,50	0,26	4,72	0,60	10,00	71,4
С у м м а	1516,1	342,0	1858,1	203,44	31,42	0,52	4,17	7,87	64,04	936,7

Распределение водорода по геосферам

Расчетная величина	Гидросфера	Литосфера		Биосфера	Атмосфера
		Осадочные породы	Кристаллические породы		
Масса сферы, т	$1,64 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	$16,8 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^{15}$
Кларк водорода, %	10,63	0,48	0,12	10,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Количество водорода, т	$174,7 \cdot 10^{15}$	$9,6 \cdot 10^{15}$	$20,2 \cdot 10^{15}$	$500 \cdot 10^9$	$1,75 \cdot 10^9$
В том числе водорода в органических соединениях, т		$0,9 \cdot 10^{15}$?	$500 \cdot 10^9$ из них $300 \cdot 10^9$ в составе живого вещества Мирового океана	—

иллюстрирующую распространенность водорода во внешних сферах Земли. Эти цифровые данные очень показательны, несмотря на приблизительную точность расчетов. Основным носителем водорода является естественно гидросфера. В литосфере осадочные породы, составляющие немногим более 10% массы сферы, содержат почти половину общего водорода литосферы, причем только 1/10 часть его связана с углеродом в органические соединения, а остальной водород входит в состав минеральной части. Биосфера содержит три миллионных части водорода осадочных пород, а атмосфера с ее парами воды содержит водорода в сто миллионов раз меньше, чем гидросфера. Это сопоставление показывает, что осадочные породы являются своеобразной «перевалочной базой» в круговороте водорода в земной коре: водород, заимствованный у гидросферы в седиментогенезе, становится составной частью литосферы, накапливается в ней, чтобы затем в катагенезе, метаморфизме или магмообразовании вновь вернуться в гидросферу в виде гидротерм или интертеллурических флюидов.

Заканчивая рассмотрение распределения водорода по геосферам, следует еще раз обратить внимание на ту особую роль, которую играют осадочные породы в распределении водорода в литосфере. Этот вывод о концентрации водорода в осадочных породах чрезвычайно важен при обсуждении вопросов генерации свободного водорода в осадочных толщах земной коры. В. И. Вернадский считал выделение свободного водорода редким явлением природы, но по мере развития геологических работ и совершенствования методов газового анализа участились случаи обнаружения примеси водорода в природных газах.

Свободный водород обнаруживается в газах и водах нефтяных и угольных месторождений, в газах, выделяемых породами магматического генезиса и метаморфизованными породами, в рудничных газах, а также установлен в газах и водах осадочных толщ. Приведем описание типичных случаев проявления свободного водорода в ассоциации с осадочными породами.

1.2. ВОДОРОД В СОСТАВЕ ГАЗОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД СОЛЕНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

Свободный водород в составе газов соленосных пород отмечался неоднократно еще в XVIII в. Его присутствие считается отличительной особенностью газов калийных месторождений. Представление о его проявлении в составе газов соляных месторождений можно составить на основании нижеследующего обзора литературы.

1. Водород часто встречается в газах калийных солей, где его содержание в отдельных пробах достигает 93% [Бетехтин, 1950].

2. Содержание рудника представлено в табл. 1.12.

Т а б л и ц а 1.12

Горючие компоненты в газах Соликамского рудника [Черенников, 1936]

Место взятия пробы и время опробования	Содержание, об. %	
	H ₂	CH ₄ и др. углеводороды
Разведочная скв. 6, 321 м, 31/XII 1962	10,5	37,3
Усть-Боровская скв., 330 м	18,5	36,3
Шахта № 2, штрек № 2, 21/VIII 1931	18,0	28,0
Калийный рудник № 1, 18/IX 1933	5,3	51,7

Т а б л и ц а 1.13

Состав газов калийных месторождений [Черенников, 1936]

Рудник	Год опробования	Содержание газов, об. %			
		H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂
Зальцмюнде	1907	11,3	41,1	46,4	—
Эристалль	1908	22,1	34,4	32,8	—
Рослебен	1909	12,9	37,7	49,4	—
»	1911	12,0	35,9	52,1	—
Бурбах	1909	6,5	20,8	70,2	—
»	1912	24,6	0,2	62,6	12,2
Зигфрид Гизен	1912	13,3	2,8	83,4	—
»	1913	8,4	4,0	87,1	—
Ней Мансфельд	1913	6,2	28,0	64,0	—

Таблица 1.14

Состав газов карналлитовой зоны Верхнекамского соленосного района [Иванов, Рейнике, 1935]

Условия проявления природного газа	Состав газа, об. %			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂
Скв. 6, 321 м	—	17,2	6,7	1,9
Усть-Боровская скв. 1,330 м	0,1	1,5	33,6	17,4
Скв. 5, 248,8 м	—	—	38,2	14,6
Штрек № 7	0,1	1,5	75,0	15,0
Штрек № 2	1,5	8,6	20,5	23,0
Шахта № 2, штрек № 2	1,2	7,3	17,8	11,4

Примечание. H₂S и CO в составе газов не обнаружены.

3. Состав газов различных калийных рудников иллюстрируется табл. 1.13 [Черепенников, 1936].

4. А. А. Иванов и В. И. Рейнике (1935) отмечают, что все газовые выделения Верхнекамского соленосного района приурочены к карналлитовой зоне кунгурского яруса, причем подстилающий верхнеартинский ярус сложен глинисто-ангидритовой толщей. Из приведенных 11 анализов газов 7 анализов с водородом. Условия проявления водородсодержащих газов и их состав представлены в табл. 1.14.

Таблица 1.15

Содержание газа в солях [Савченко, 1958]

Место отбора проб	Извлечено газа (см ³) на 1 кг солей				
	Всего	CH ₄	Тяжелые углеводороды	H ₂	N ₂ +PГ
<i>Карналлит</i>					
Пласт Г, скв. 268	7,5	0,5	0,05	2,6	3,8
Пласт В, слой 6:					
верхняя часть	19,1	1,0	1,9	2,0	10,2
средняя »	4,8	0,2	0,04	1,1	2,7
нижняя »	14,1	0,7	0,2	4,4	7,3
Слой 4	10,2	1,6	0,09	2,4	4,3
Слой 2	12,9	0,9	0,3	4,2	5,9
Слой 1	28,6	Σ0,5	—	—	3,0
<i>Сильвинит</i>					
Пласт В,					
Слой 6	142	6,7	1,4	0,7	126
Слой 5	120	7,3	1,6	—	108
Слой 2	135	4,5	1,5	3,6	124
Слой 1	90	2,9	1,4	3,1	78
Пласт В	56,3	3,5	1,0	1,3	48
<i>Сильвинит красный</i>					
Пласт I	39,6	2,8	1,3	2,9	32,1
Пласт II	14,5	0,7	0,6	2,5	10,5
Пласт III	21,6	1,6	0,3	2,0	22,6

Таблица 1.16

Содержание газа в породах Старобинского месторождения [Черепеников, Рогозина, 1964]

Место взятия пробы	Глубина, м	Объем газа на 1 кг породы, см ³	
		всего	в том числе Н ₂
<i>Средний калийный горизонт</i>			
Ствол 1			
Сильвинит с прослоями каменной соли	412,5	44,9	3,8
Сильвинит	414	14,2	3,4
Ствол 2			
Сильвинит, верхняя пачка . . .	/	25,8	1,9
Ствол 3			
Покровная каменная соль	414,3—414,4	18,0	0,0
Сильвинит (верхний слой)	415,2—415,4	53,0	2,2
Контакт сильвинита с каменной солью	415,6	24,6	2,3
Каменная соль	415,76—416	26,7	0,7
Калийная соль (нижний слой)	416,5—415,8	24,6	3,7
Каменная соль из подошвы	417,1	16,6	0,0
<i>Нижний калийный горизонт</i>			
Ствол 3			
Каменная соль с прослоями сильвинита	571,0	7,5	0,3
Каменная соль	571,4	19,5	0,3
Сильвинит с прослоями каменной соли	571,6	20,0	0,3
Глина с включениями каменной соли	—	11,4	0,1
Глинистая порода	580,6	34,0	0,5
Соль серая, кристаллическая	580,6	10,7	0,2
Соль с глиной	580,6	21,9	0,3
Соль желтая	580,6	4,8	0,1
Карналлит	580,8	23,0	0,1
Сильвинит	581,4	33,5	0,1
Соль каменная	585,5	11,1	0,1
Сильвинит	585,8	27,3	0,4

5. Выход газа на берегу озера в г. Соликамске. В составе газа 32,9 об.% водорода [Иванов, Рейнике, 1935].

6. В составе газа из калиевого рудника Леопольд содержится 83,6 об.% водорода и 0,17% гелия [Соколов, 1966].

7. Главная составная часть газа из калиевого рудника Виттельсхейм (Эльзас) — водород [Соколов, 1966].

8. З. Н. Несмеловой (1956) рассматривается газоносность соляной толщи Березниковского рудника. в составе газов которого неоднократно отмечалось наличие водорода.

8а. З. Н. Несмелова (1959, 1961) отмечает как геохимическую особенность наличие водорода в газах соленосных отложений Березниковского рудника.

Состав рассеянных газов руд и пород Язовского месторождения серы [Панькив, Сворень, 1975]

№ образца	Глубина взятия образца, м	Описание образца	Содержание газов, об. %				
			N ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	H ₂
86/1	276,5	Ангидрит тонкозернистый, темно-серый, плотный	25,3	31,4	9,0	29,5	4,8
74/2	299,5	Ангидрит тонкозернистый, голубоватый, мономинеральный	2,0	36,8	45,9	15,3	Не обн.
83/5	180,5	Гипс мелкозернистый, серый, плотный	27,5	47,3	12,8	4,0	8,4
1305—1/16	76,8	Биохемогенный известняк с тонкорасеянной серой	72,7	18,8	0,7	4,5	3,3
3041/6	79,0	Биохемогенны известняк со сплошной скрытокристаллической серой	28,5	67,5	Не обн.	1,1	2,9
27/1	111	Биохемогенный известняк с явнокристаллической серой	82,6	8,4	0,7	5,2	3,1
1391/1	64,1	Биохемогенный известняк без серы	2,2	77,7	Не обн.	10,8	9,3

9. В. П. Савченко (1958), рассматривая возможности образования водорода в земной коре в связи с радиоактивными процессами, приводит со ссылкой на А. А. Черепенникова таблицу газоносности калийных солей Соликамска (табл. 1.15).

10. А. А. Черепенников и Е. А. Рогозипа (1964) при исследовании микровключений и шпуровых газов из солевых пород Солигорского калийного рудника отмечали наличие водорода.

11. А. А. Черепенников и Е. А. Рогозина (1964) приводят детальное описание газопроявлений, отмеченных при проходке шахт на Старобинском месторождении калийных солей. Табл. 1.16 дает представление о приуроченности проявлений водорода к определенным горизонтам разреза соленосной толщи.

12. В той же работе описывается выделение газа из шпура, пробуренного в покрывающей сильвинит каменной соли. Газ содержит 3 об. % водорода. Аналогичное выделение отмечено в главном транспортном штреке из шпура, пробуренного в каменной соли над верхним слоем сильвинита. Газ содержит 1,8 об. % водорода.

13. В. А. Соколов и Э. В. Чайковская (1965) отмечают наличие водорода в газах солевых отложений Нижнего Поволжья.

14. В. М. Ковалевич и Й. М. Сворень (1975) изучали газовые компоненты сильвина из калийных месторождений Предкарпатья. Извлечение газа проводилось путем дробления пород в вакуумной ступке. Температура гомогенизации исследованных включений лежала в интервале от 60 до 120°C. Состав газовой фазы: азот — от 40 до 90 об. %; водород — от 6

до 34 об.%; углекислота — от 2 до 20 об.%; метан — от 1,5 до 17 об.%; тяжелые углеводороды не обнаружены; в отдельных пробах зафиксирован кислород (до 3 об.%).

15. В этом же разделе, пожалуй, уместно рассмотреть проявление водорода в сульфатных толщах. В работе Р. П. Панькин и И. М. Сворень (1975) представлены результаты анализа рассеянных газов в рудах и породах Язовского месторождения самородной серы; из этой работы заимствована табл. 1.17. Извлечение газов производилось путем измельчения проб пород в вакууме.

На основании приведенного обзора проявлений водорода в ассоциации с калийными солями и гипсоангидритовыми, а также карбонатными отложениями месторождений серы можно сделать следующие выводы:

1. Водород — обычный газ соленосных толщ, проявляющийся только в ассоциации с калийными солями, где он обнаруживается в индивидуальных включениях и при валовом анализе газов, а нередко выделяется в виде газовых струй при бурении шуров, скважин или проходке горных выработок. Иногда водород образует значительные скопления, приуроченные к линзочкам глин в соляном пласте.

2. Водород обнаружен в гипсах, ангидритах и известняках осадочного месторождения самородной серы, причем относительное количество водорода не зависит от глубины отбора образцов пород.

3. Температура гомогенизации газовой-жидких включений и условия залегания водородсодержащих солевых и сульфатных отложений исключает возможность поступления водорода извне (в том числе и глубинного водорода), заставляя предполагать его выделение (образование) в постседиментационных процессах.

1.3. СВОБОДНЫЙ ВОДОРОД В СОСТАВЕ ГАЗОВ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Свободный водород в виде примеси к природным газам угольных месторождений встречается довольно часто. Некоторые опубликованные сведения о проявлении свободного водорода в газах угленосных площадей представлены в табл. 1.18 и описаны ниже.

1. Обобщая обширный материал по проявлению водорода в угольных бассейнах, В. А. Соколов (1972) отмечал, что в газах горных пород, вмещающих угольные пласты, водород встречается чаще и его содержание выше, чем в газах из угольного пласта. Так, содержание водорода во вмещающих породах Донбасса от 2,5 до 40 об.%, Кузбасса — от 0,5 до 5 об.%, Караганды — от 1 до 18 об.%. Во вмещающих породах Донбасса водород встречен в 95% образцов, а Кузбасса и Караганды — в 80%.

2. А. С. Сивак (1962) описано присутствие свободного водорода на Кайерканском каменноугольном месторождении (Норильский район). В половине всех газовых проб из керна разведочных скважин установлено присутствие водорода, причем содержание его достигает в угле 37,8 см³/100 г, в аргиллитах — 8,5 см³/100 г, в песчаниках — 12,3 см³/100 г

Водород в газах угленосных площадей

Место отбора пробы	Содержание Н ₂ , об. %	Литературный источник
Суффляр, Ленинск, Кузбасс	20	Гуревич, 1946
Керны скважин, Шугурово, Кузбасс	30—35	Соколов, 1948
Донбасс	Не опр.	Кравцов, 1956
Кузбасс, Байдаевка, горизонт 110, пласт 14	11,35	Гуревич, 1946
Там же, из мелкого угля	2,0	Там же
» из угля средней крупности	0,8	»
» из крупного угля	1,5	»
» основной штрек	1,0	»
» пласт 16	1,2	»
Абашевская № 1, лава, горизонт 210, пласт 16	1,6	»
Абашевский разведочный участок		
скв. 147	0,4	»
скв. 145	9,3	»
скв. 151	1,4	»
скв. 180	0,3	»
Воробьевский разведочный участок, скв. 180	0,3	»
Осиновка, пл. 4, горизонт 197	18,4	»
Ленинск, шахта Кирова, горизонт 35	20,0	»
Суффлярные газы Донбаса, ш. София Вертикальная	4,88	Лидин, 1935
Газ из Луганской скв. 1500	23,05	Там же
Газ из верхнего газоносного горизонта Луганского района	21,00	
Газ из нижнего газоносного горизонта Луганского района	10,91	

и в диабазах — $9,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. В промывочной жидкости водород встречается чаще и его количество больше. Из 820 проб газа из бурового раствора водород отсутствует только в 94 пробах; в 187 пробах его содержание колеблется от 1,1 до 10 об.%, в остальных — его больше, а в пробе из скв. V—335 содержание водорода достигло 95,4 об.%. В суффляре на ш. Кайеркан — Новая, действующем более четырех лет, водород присутствует в количестве 7,8 об.%.

З. Б. М. Зимаков (1961), рассматривая влияние геологических условий на газоносность угольных пластов Печерского бассейна, отмечал, что водород в угольных газах обнаруживал Д. И. Менделеев. Свободный водород содержится в газах угольных месторождений Караганды, Сучана, Кизеловского бассейна, Норильского района, Грузии и т. д. Имеются указания на присутствие водорода в газах угленосных отложений Бельгии, Англии, Франции, Германии [Якуцени, 1968, табл. 53]. В пределах Печерского бассейна водород и метан скапливаются под слоем вечной мерзлоты, образуя газовые залежи. В газах угленосных отложений отмечено повышенное содержание водорода (до 26%).

За. Возвращаясь к этому вопросу, Б. М. Зимаков (1965) в своей работе отмечал, что во вмещающих породах Печерского бассейна наблюдается повышенное содержание водорода. Например, в газах песчаников содержание водорода доходит до 76—81 об.%.

Таблица 1.19

Состав газовой фазы рассеянного органического вещества класса сапропелитов на разных стадиях метаморфизма на примере аргиллитов тутлеймской пачки Западно-Сибирской низменности [Рогозина, 1967]

Площадь	№ сква- жины	Степень метамор- физма	Состав газа, об. % (без воздуха)				
			CO ₂	CO	N ₂	N ₂ + редкие газы	Угле- водо- роды
Игриямская	118	Б	54,1	0,0	10,0	34,1	1,8
Нарыкарская	120	Б	35,8	0,5	2,2	35,0	26,5
»	118	Б—Д	27,3	0,7	3,6	26,7	42,7
Шеркалинская	131	Б—Д	12,5	0,3	5,7	48,3	33,2
Бол. Каменская	143	Д	10,9	0,2	1,5	16,5	70,9
Демьяновская	9—Р	—	6,7	0,6	8,6	55,2	28,9

4. Генерация водорода в связи с метаморфизмом рассеянного органического вещества мезозойских аргиллитов Западно-Сибирской низменности показана в работе Е. А. Рогозиной (1967), из которой заимствована табл. 1.19.

На основании обзора проявлений водорода в породах угленосных бассейнов следует сделать следующие выводы.

1. Водород является обычным газом горных пород угленосных отложений, причем его проявление более свойственно вмещающим породам, где он встречается чаще и в больших количествах, чем в угольных пластах.

2. Образование водорода обычно связывают с метаморфизмом угольного вещества [Рогозина, 1967; Зеленовский, 1969], но его приуроченность к вмещающим породам заставляет предполагать, что минеральная масса играет далеко не последнюю роль в генерации водорода.

3. Видимо, органическая масса угольного пласта выступает в роли акцептора водорода, и только в зонах интенсивного динамо- или термометаморфизма выделяется элементарный водород, как это показано в описанных ниже экспериментах при нагревании органической массы торфа, угля и т. п. до температуры 800—1000°C или механохимической деструкции при сверхтонком измельчении.

1.4. ВОДОРОД В СОСТАВЕ ПРИРОДНЫХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ЭКСГАЛЯЦИЯХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ

В составе газов горных пород нефтегазоносных площадей водород в виде примеси является обычным компонентом. Некоторое представление о количестве водорода в составе природных горючих газов можно составить на основе литературных данных, сведенных в табл. 1.20 и описанных ниже.

1. Е. М. Геллер (1954) на большом фактическом материале эпизодического газокаротажа по Саратовскому Заволжью показано широкое площадное распространение водорода в газах пластовых вод из нефтеносных и потенциально нефтеносных отложений.

Проявление водорода в связи с нефтегазоносностью

Место отбора проб 1	Содержание H ₂ , об. % 2	Литературный источник 3
В составе газов Апшеронского п-ова водород установлен в водах серного источника по лев. берегу р. Белой, в 4—5 км от станицы Абадзехской	7,2	Ульянов, 1935
Там же	6,2	
Скв. 1, уч. 573	14,7	Ульянов, 1935
В горючих газах Грознефти скв. 22/14	8,3	Черепенников, 1936
Узбекистан, Шор-Су, бур. 17	12,7	Там же
Проба воды при испытании Айювинской скв. 1 (Тимано-Печерский край)	До 28	Соколов, Григорьев 1962
Пробы воды глубоких скважин Лемъю-Савиноборского района	От 0,4 до 1,95	Там же
Пробы бурового раствора ряда скважин Нижнего Поволжья:		Зингер, 1962
Соколовгорская скв. 33, 1000 м	23,3	
Багаевская скв. 12, 1600 м	22,2	
Радионовская скв. 31, 1350 м	14,7	
Урицкая скв. 27, 1495 м	8,11	
» 12, 1500 м	15,43	
» 32, 1520 м	5,30	
Жирновская скв. 39, 1050 м	49,13	
Коробковская скв. 21, 1780 м	11,2	
» » 26, 1720 м	8,86	
Северный Кавказ, Александровская пл., газ с глубины 1064 м	3,7	Гуревич, 1961
Там же, Палажадинская площадь, газ с глубины 933 м	1,2	
Там же, Фроловская площадь, газ с глубины 971 м	3,6	
Пробы природного газа из различных месторождений	от 1 до 37,8%	Несмелова, Рогозина, 1963
Вал Карпинского, Метевая скв. 61, 809—811 м	1,5	Гуревич, 1963
То же, 832—834 м	0,9	
Вал Карпинского		
скв. Поддневая, 570 м	0,4	
» 1557—1560 м	1,3	
скв. Олейниковская, 917—918 м	1,1	
скв. Каспийская, 1871—1873 м	0,5	
Урочище Шар-Далинг в 2 км от берега р. Маныч в газирующем источнике	0,5	Ермаков, 1964
Левокумское месторождение, скв. Р-1	3,9	
Юго-Восточный Устьюрт:		Бетелев, 1965
скв. Атлаббек № 1	8,1—7,3	
скв. Шахпахты № 1	21,2—0,25	
Восточное Предкавказье		
Прасковейск, 16	1,4	

1	2	3
Озек-Суат, 43	3,3	
»	8,1	
Зимняя Ставка, 17	0,7	
Величаевская, 4	5,0	
Там же, 28	1,4	
Каспийская, 9	3,8	
Сев Осетия, Ниж. Кармадон, скв. 7, 501	1,0	
» » » 3 бис	0,6	
Армения, Октемберян, скв. 1	6,0	
Дагестан, Избербаш, скв. 13	0,9	
» » скв. 40	0,8	
» » скв. 171	0,7	
» Берекей, скв. 16	0,4	
Марковское месторождение (Вост. Сибирь) скв. Р-8 в составе попутного газа	0,2	
В газах из скв. Р-2, Р-3, Р-9, Р-11, Р-12, Р-16 и Р-24	От 2 до 10%	
Прикаспийская впадина	От 0,3 до 3,8	Зорькин, Козлов, Юрин, 1967
Газы из различных нефтегазоносных районов СССР:		Гуревич, 1967
Александровская скважина, 23-Р, 1064—1059 м	3,7	
Фроловская 4971—959 м	3,6	
Александровская 22-Р, 1152—1139 м	1,4	
Пелагадинская, 17-Р, 933—928 м	1,2	
Чкаловская, 2424—2405 м	1,2	
Фроловская 4, 1302—1291 м	0,8	
» 1416—1398 м	0,8	
Казино-Грачевская		
11-К, 228—245 м	1,2	
17-К, 142—152 м	0,6	
9-К, 112—123 м	0,6	
7-К, 110—118 м	0,4	
9-К, 167—177 м	0,2	
Сангилевская 21, 420—402 м	0,7	
Поливадино, выход нефти и газа	0,5	
Кугул тинская скв. 52, 600—620	0,1	

2. В. П. Шугрин (1959) считает наличие водорода в составе газов благоприятным показателем нефтегазоносности.

3. А. М. Зорькин с соавторами (1965, 1967) отмечают наличие водорода в газах, приуроченных к отложениям нижнего карбона и верхнего девона юго-востока Русской платформы.

4. В работе Е. И. Бодунова и других (1967) описываются газопрооявления со свободным водородом в продуктивных горизонтах Марковского месторождения (Вост. Сибирь). В скв. Р-8 из осинского пласта получен приток нефти с дебитом попутного газа 5,5—6,8 тыс. м³/сут, причем в составе газа 0,2 об. % водорода. В горючем газе из скв. Р-2, Р-3, Р-9, Р-11, Р-12, Р-16, Р-24 установлено присутствие водорода в количествах от 2 до 10%, причем отмечено исчезновение водорода в газах из нижней

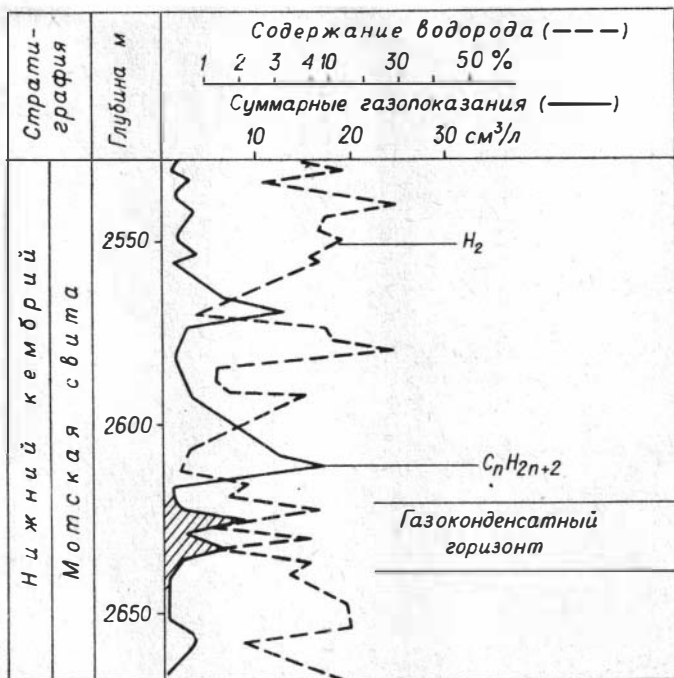


Рис. 1.1. Газокаротажная диаграмма скв. 16 Марковской площади [Левшунов, 1972].

части осинского горизонта, а также закономерное уменьшение водорода в газе по мере роста газонасыщенности пород. В скв. Р-8 с глубины 2150 м начинается повышение газонасыщенности раствора до $30 \text{ см}^3/\text{л}$ и одновременное снижение содержания водорода с 10 об.% до нуля. В скв. Р-4, аналогично, при увеличении газонасыщенности раствора от 0 до $16 \text{ см}^3/\text{л}$ в газе уменьшается доля водорода от 40 об.% в кровле свиты до нуля в ее основании. В скв. Р-14 водород присутствует до глубины 2272 м, а ниже исчезает. В скв. Р-15 высокие содержания CO_2 и водорода приурочены к контакту солей и доломитов.

5. П. А. Левшунов (1972) на основе изучения газосодержания горных пород по керну скв. 15 Ики-Бурул (Ростовское ТГУ) сделал следующее заключение: в интервалах повышенного содержания углеводородных газов концентрация водорода резко снижается. Аналогичное заключение сделано П. А. Левшуновым на основе анализа газокаротажных диаграмм скв. 16 и 17, пробуренных в области глубокого погружения пород Марковской площади. Фрагмент газокаротажной диаграммы скв. 16 воспроизводится на рис. 1.1, заимствованном из работы П. А. Левшунова (1972).

6. В составе горючих газов одного из месторождений ГДР отмечено аномально высокое содержание водорода (70 об.%), в то время как обычное содержание водорода определяется сотыми и даже тысячными долями процента (Соколов, 1971).

7. Сведения о присутствии водорода в составе газов грязевых вулканов противоречивы. В. В. Вебер (1935) и М. Г. Гуревич (1967) обращали внимание на присутствие водорода. В. А. Соколов (1971) отметил, что в составе газов отдельных проб, взятых на грязевых вулканах о. Сахалин,

Таблица 1.21

Состав газов месторождений Западной Сибири (выборка из реестра проб НТГУ, 1970)

Площадь	№ скв.	Интервал опробования, м	Возраст (свита)	Состав газов, об. %									
				CO ₂	H ₂	CH ₄	ΣУВ	N ₂ +ред-кие газы	Ar	He	O ₂	Сумма (без O ₂)	
<i>Нефтяные и газо-нефтяные месторождения</i>													
Советская	42	1681—1675	Вартовская	0,9	0,84	74	22,68	2	—	—	He обн.	100,42	
Малореченская	122	2472—2467,5	Васюганская	3,9	2,0	63	5,3	2	—	Сл.	»	76,20	
Северная	101	2263—2261	»	—	47,33	18,9	33,71	—	—	—	—	99,94	
»	202	1784—1778	Тарская	0,3	2,15	95,0	0,51	2	—	0,06	He обн.	100,02	
Моисеевская	2	2589—2576 2572—2567	Васюганская	—	11,0	67,0	11,5	10	0,228	0,208	0,3	99,94	
<i>Газовые месторождения</i>													
Лугинецкая	151	2336—2327	Тюменская	0,75	0,5	88	8,47	2	—	0,03	He обн.	99,75	
»	156	2359—2351	Васюганская	0,7	0,67	71	25,55	2	—	Сл.	»	99,92	
»	163	2354—2350	»	0,9	0,87	76	19,14	3	—	0,02	»	99,93	

Таблица 1.22

Зависимость содержания и частоты встречаемости водорода от возраста вмещающих пород [Нечаева, 1968]

Возраст	Содержание водорода, %	Число площадей		Число анализов	
		всего	с водородом	всего	с водородом
Сеноман-альб-апт	—	83	3(3,6)	147	3(2,04)
Готерив-баррем	0,05	98	14(14,3)	243	23(9,45)
Валанжия	0,13	81	15(18,5)	177	28(15,8)
Верхняя юра	0,17	80	21(26,2)	174	34(19,5)
Нижняя юра	0,76	66	22(33,0)	136	33(24,2)
Фундамент	0,31	38	11(28,0)	63	13(20,6)

Примечание. Здесь и в табл. 1.23 и 1.24 величины в скобках — проценты от общего числа площадей или анализов.

Таблица 1.23

Зависимость содержания и частоты встречаемости водорода от глубины залегания отложений [Нечаева, 1968]

Интервал, м	Содержание водорода, %	Число площадей		Число анализов	
		всего	с водородом	всего	с водородом
0—500	—	13	—	22	—
500—1000	0,02	72	9(12,5)	144	9(6,25)
1000—1500	0,02	112	7(6,3)	211	9(4,35)
1500—2000	0,14	102	27(26,4)	230	39(16,9)
2000—2500	0,24	101	30(29,7)	198	52(26,2)
2500—3000	1,59	23	13(56,5)	44	18(40,9)
Более 3000	1,04	4	2(50)	8	4(50)

Таблица 1.24

Распределение содержания водорода в отложениях разного типа месторождений (число площадей) [Нечаева, 1968]

Возраст	Нефтеносные		Восточные газоконденсатные		Западные газовые	
	Всего	В том числе с H ₂	Всего	В том числе с H ₂	Всего	В том числе с H ₂
Сеноман-альб-апт	4	1(25)	3	—	29	1(3,5)
Готерив-баррем	18	6(33)	10	1(10)	21	1(3,8)
Валанжия	21	8(38)	14	2(14)	9	2(22,2)
Верхняя юра	9	7(78)	6	3(50)	31	8(25,8)
Нижняя и средняя юра	9	5(55,6)	13	6(46)	20	7(35,0)
Фундамент	6	4(67)	2	1(50)	14	3(21,4)
Всего	67	31(46,3)	48	13(27,1)	124	22(17,7)

обнаружен водород в количестве от 0,5 до 2,5 об.%. Ф. Г. Дадашев (1967), напротив, считает отсутствие водорода и окиси углерода характерной особенностью газов грязевых вулканов.

8. Выборка из реестра проб Новосибирского территориального геологического управления, сделанная в 1970 г., позволяет представить частоту встречаемости водорода в газах нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири (из более 1000 анализов в выборку вошло только 8, в которых содержание водорода превышает 0,5 об.%) и долю водорода (как правило, она меньше 2%, но, как исключение, может достигать 47 об.%) (табл. 1.21).

9. Логическим завершением обзора по проявлениям водорода во вмещающих породах нефтегазоносных областей является статистика, приведенная в работе О. Л. Нечаевой (1968) (табл. 1.22—1.24).

Обстоятельное знакомство с описанием проявлений свободного водорода в породах нефтегазоносных районов наталкивает на тот же вывод, который сделан ранее при обсуждении проявления водорода в угленосных отложениях: водород более характерен для газов вмещающих пород и менее свойствен газам пласта-коллектора. Более того, по мере приближения к нефтегазоносному пласту падает содержание водорода в газах; свободный водород присутствует в пластовых водах на некотором удалении от залежи.

В. А. Соколов (1971) отмечает и вторую закономерность: имеется явная тенденция увеличения количества водорода в газах, приуроченных к более древним отложениям (вне связи с нефтенасыщенностью пород).

Указанные закономерности не позволяют считать нефть или горючий газ донорами водорода и связывать его присутствие в газах с процессами метаморфизма нефти или углеводородных газов. Скорее наоборот, нефть выступает в качестве акцептора водорода, мобилизуя его из прилежащих пород.

1.5. ШИРОКОЕ ПЛОЩАДНОЕ И ВОЗРАСТНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВОБОДНОГО ВОДОРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Кроме хорошо известных и описанных выше проявлений водорода в связи с соле-, угле- и нефтегазоносными отложениями в настоящее время накопились сведения о проявлении водорода в осадочных толщах вообще, вне связи с месторождениями упомянутых полезных ископаемых. Пожалуй, впервые вопрос о широком площадном распространении водорода в непродуктивных толщах был сформулирован Е. М. Геллер (1954), но наиболее убедительные материалы, подтверждающие высказывание Е. М. Геллер, содержатся в работах Н. Р. Шорохова [1960, 1961, 1965; Шорохов, Шишенина, 1967]. В настоящее время можно считать установленным, что проявление водорода в осадочных породах не редкость; в тех или иных количествах примесь водорода обнаруживается в пробах газа, взятых в любой точке в отложениях любого возраста, но в значитель-

ных количествах водород наблюдается лишь при определенных условиях. Типичные примеры проявления водорода вне связи с месторождениями горючих ископаемых представлены в нижеследующем обзоре литературных данных, расположенных в следующем порядке: водород в газовых струях, водород в пластовых водах и водород в горных породах.

1.5.1. Водород в газовых струях

1. Водород в природных газах как феноменальное явление отмечался в газах Крыма и Керченского п-ова [Бурксер, Брошштейн, 1933].

2. А. И. Лукашук в 1925 г. опробован один из газифицирующих серных источников, известных под названием «Серные ванны», расположенный в 3 км от главного Екатерининского источника Боржоми. Анализ свободного выделяющегося газа показал, что в его составе 5,7 об. % составляет водород (Лидин, 1935).

3. Г. Д. Лидин (1935), описывая углекислые струи Кавказа, отметил, что в составе газа Гешарского источника (Военно-Грузинская дорога) содержится 0,2 об. % свободного водорода.

4. А. Л. Козлов (1935а) описывает газопоявление, отмеченное при строительстве Черноморской ветки Северо-Кавказской железной дороги. В пробе газа, отобранной при проходке тоннеля № 5, обнаружено 18,6 об. % водорода (анализ 1917 г.). Более поздние анализы (1930 и 1933 гг.) водорода не обнаружили.

5. А. Л. Козлов (1935б) обратил внимание на повышенное содержание водорода в пробах газа из скважин, пробуренных в г. Ейске: в скважине на Сенной площади — 10,3 об. % водорода, в скважине Серного курорта — 4,1 об. %.

6. М. И. Краснов (1935) описал газопоявления в четвертичных отложениях предглинистой полосы в пределах Ленинградской области. Под толщей флювиогляциальных отложений последнего оледенения залегают морские межледниковые глины, содержащие фауну и много органического вещества. В верхней части разреза появляются прослои песков, являющихся коллекторами газа. Результаты опробования трех газоносных горизонтов представлены в табл. 1.25.

В аналогичных условиях газоносность четвертичных отложений установлена в Дании, Швеции и Восточной Пруссии. Проявление водорода

Т а б л и ц а 1.25

Состав газа из четвертичных отложений Ленинградской области [Краснов, 1935]

Газ	Содержание газов, об. %		
	глуб. 4,7 м	глуб. 106—113 м	глуб. 180—183 м
Окись углерода	0,4	3,0	0,3
Тяжелые углеводороды	0,0	0,1	0,1
Кислород	0,4	0,4	0,5
Закись углерода	0,2	0,1	0,1
Метан	86,3	91,0	89,5
Водород	9,9	5,7	10,5
Азот	3,2	0,0	0,0
Сумма	100,3	100,3	101,1

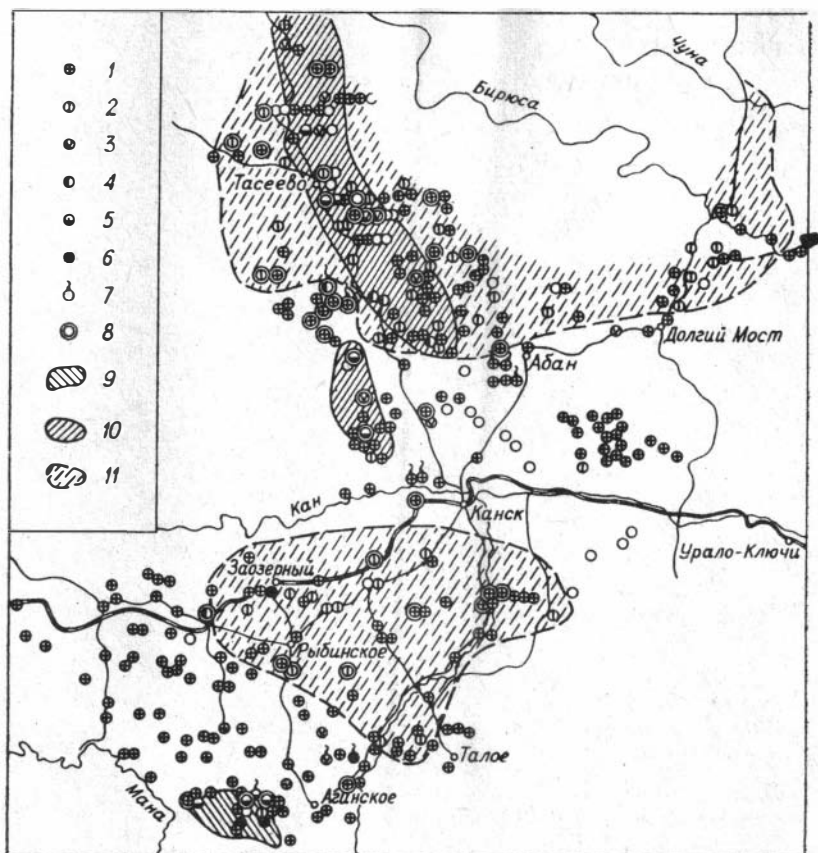


Рис. 1.2. Схема исследования природных газов юго-западной части Сибирской платформы (составил М. А. Жарков).

1 — углекисло-азотные газы; 2 — азотно-углекислые газы; 3 — углеводородно-углекисло-азотные газы; 4 — углеводородно-азотно-углекислые газы; 5 — углекисло-углеводородно-азотные газы; 6 — углекисло-азотно-углеводородные газы; 7 — свободный выход газа; 8 — газ с содержанием водорода; 9 — зона углеводородных газов Саяно-Партизанского синклинали; 10 — зона углеводородных газов Канско-Тасеевской депрессии; 11 — зона углекисло-азотных газов.

наиболее детально изучено в Дании, где производилась даже промышленная добыча газа.

7. М. Г. Гуревич, М. А. Жарков и Г. В. Кац в обстоятельном отчете «Природные воды и газы Канско-Тасеевской депрессии и Рыбинской впадины» (фонды Востсибнефтегеология, 1954) отмечают, что: «Водород встречается как в растворенных газах, так и в газах свободного выхода. Приуроченность водорода к газам углеводородного состава, а также характерная территориальная распространенность водорода указывают на связь водорода с кембрийскими отложениями». Схематическая карта, составленная указанными авторами (рис. 1.2) отражает территориальную распространенность водородсодержащих газовых струй.

8. С. М. Киселев (1935), описывая природные газы Ниж. Заволжья, отметил повышенные содержания водорода в скв. 1 — г. Астрахань (глу-

Т а б л и ц а 1.26

Состав газов водородно-азотной зоны газонасыщения, вскрытой Аралсорской скважиной [Шорохов, 1967]

Глубина опробования, м	Состав газов, об. %			
	H ₂	Углеводород	CO ₂ +H ₂ S	N ₂ +редкие газы
5425	24,28	Не обн.	5,36	70,36
5428	13,81	»	46,19	39,30
5484	28,06	»	9,84	62,1
5487	24,34	»	28,93	46,75

бина взятия пробы 290 м, содержание водорода 11,1 об. %), а также в естественных выходах газа на поверхность в балке Родниковская (Бол. Богдо, оз. Ниж. Баскунчак, содержание 6,64 об. %) и в балке Хара (7,88 об. %). Выходы газа приурочены к каспийским отложениям, из-под которых в береговой части балок обнажаются гипсы и известняки перми.

9. Н. Р. Шорохов в своей работе (1965), посвященной закономерностям распределения газовой фазы осадочных пород в междуречье Волги и Урала, привел данные, свидетельствующие о широком распространении водорода в составе газов осадочных пород. На Аралсорской площади при бурении соленосной толщи, содержащей глинисто-доломитовые пропластки, встречены газы, горючая часть которых содержит до 30% водорода. В районе находятся действующие газовые выходы, выделяющие водород. Скважина СГ-1 на глубине 2648 м вскрыла отложения триаса, представленные чередованием алевролитов, песчаников и глин; с глубины 2800 м в составе газов появился водород. На Казталовской площади скв. 216 на глубине 530 м вскрыла пермские отложения, представленные толщей солей с песчано-глинистыми пропластками; в составе газа был отмечен водород.

10. В следующей работе Н. Р. Шорохов (1967) приводит удивительные данные о проявлении водорода в триасовых отложениях, вскрытых при проходке Аралсорской опорной скважины. На основании проведенных наблюдений им выделена зона водородно-азотного газонасыщения. Результаты анализов газов, выделяющихся из пород указанной зоны, приведены в табл. 1.26.

11. А. С. Зингер (1962) отметил, что в условиях Ниж. Поволжья повышенное содержание водорода приурочено к бобриковскому и тульскому горизонтам виле, характерной особенностью которых является «исключительно высокое содержание в их составе железа и относительно пониженное значение рН». В табл. 1.27 показано, что одновременно с повышением содержания закисного железа возрастает относительное содержание сульфидной серы, что находит свое отражение в показателе общей окисляемости, но кизеловский горизонт (терригенная часть), отличающийся высокими значениями отмеченных показателей, не выделяется по генерации водорода.

Далее в цитируемой работе отмечается, что среднее содержание железа в водах отложений живетского яруса, где обнаружено практически постоянное незначительное содержание водорода, составляет около 151,0 мг/л, тогда как для вод яснополянского подъяруса среднее содержание железа выше более чем в два раза. При опробовании старооскольских отложений в скв. 12 Рахмановской разведочной площадки получена пластовая вода, в газах которой 16,68% водорода. Содержание железа в воде высокое: 418,4 мг/л при рН = 5,5. «Таким образом, фактический материал иллюстрирует связь высоких концентраций водорода с повы-

Таблица 1.27

Геохимические показатели разреза Нижнего Поволжья [Зингер, 1962]

Ярус, подъярус, горизонт	Общая окисляемость	Содержание углерода	Содержание серы			Содержание железа	
			Общее	Сульфидная	Сульфатная	Окись	Закись
Малеевский	0,67	0,18	0,06	0,03	0,01	—	0,06
Черепетский	0,64	0,20	0,23	0,19	0,03	0,01	0,08
Кизеловский							
карбонатная часть	0,55	0,56	0,87	0,54	0,09	0,03	0,01
терригенная часть	7,71	2,39	3,00	2,22	0,60	0,15	0,25
Бобриковский	8,64	2,53	2,22	1,79	0,19	0,08	0,25
Тульский	6,40	1,60	1,80	1,36	0,32	0,44	0,60
Орский и Серпуховский подъярусы	1,87	0,42	0,41	0,34	0,09	0,05	0,24

иленным содержанием в водах железа и относительно низкой величиной рН» [Зингер, 1962].

12. Водород установлен в составе газов, выделяющихся со дна оз. Байкал и его побережья [Верещагин, 1933].

13. Е. И. Бодунов-Скворцов (1958) на основе геохимических исследований южной части Восточной Сибири установил, что из третичных отложений байкальской впадины интенсивно выделяется водород, составляющий иногда до 80 об. % в составе газа. Особенно обильное газопроявление отмечено в районах, приуроченных к устьям рек Селенга, Тунка и Баргузин.

14. Приведенные в работе В. В. Самсонова (1969) сведения позволяют выделить Селегинскую депрессию, как территорию с ярко выраженным проявлением свободного водорода. Наиболее известные проявления водорода в районе с. Исток. Это область депрессии выделяется по степени восстановленности железа во всей толще пород. Здесь отношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 2$ в целом для литофации, в то время как для остальных районов это отношение близко к 1. Описываемая местность характеризуется также повышенным содержанием сульфидной серы (~0,09%).

Второй, широко известный, выход водородных газов находится в районе с. Корсаково, характеризующемся максимальным погружением

Таблица 1.28

Содержание водорода в газах, распространенных на юго-восточном побережье Байкала [Самсонов, 1963];

Место взятия пробы	Число анализов	Содержание водорода	
			среднее
д. Корсаково, скв. 4-р	6	23,6—77,8	41,3
д. Исток			
скв. 2	5	49,0—100,0	80,0
скв. 23	29	2,4—100,0	34,5
скв. 5	16	0,0—100,0	75,0
д. Колесово, скв. 2-р	23	0,0—7,6	1,5
с. Творогово, скв. 1-р	18	0,0—30,2	8,5
с. Старый Дворец, скв. 3-р	13	0,0—1,9	0,6
д. Исток, скв. 1, гл. 2783—2780 м	1	1,7	1,7

Состав газов, выделяющихся из пород олхинской свиты [Сулимов, 1960]

Глубина отбора, м	Состав газа, об. %					Примечание
	CO ₂	O ₂	H ₂	CH ₄ и другие углеводороды	N ₂ +редкие газы	
419	Не обн.	Не обн.	56,10	13,91	24,9	Простой Бурение
	»	»	7,39	74,0 0,14	18,47	
436	»	»	0,93	78,61	20,47	»
	»	»	14,78	59,08 0,029	26,11	
450	»	»	0,93	78,58 0,032	20,47	Простой Бурение

фундамента и максимальной мощностью осадочного чехла. (Сведений об относительном содержании двухвалентного железа и сульфидной серы в цитируемой работе не приводится.)

Выборка анализов из сводной таблицы состава газов по юго-восточному побережью Байкала, отличающихся особо высоким содержанием водорода, представлена в табл. 1.28.

15. В. В. Самсонов (1963) еще раз отмечает ряд газопроявлений в Вост. Сибири со свободным водородом в смеси с другими газами.

16. И. Н. Сулимов (1960), изучая газо- и водопроявления в олхинской свите Иркутского Присяянья, обратил внимание на увеличенное содер-

Т а б л и ц а 1.30

Проявление водорода и окиси углерода в газах Иркутского амфитеатра [Пиковский, 1963]

Место отбора проб	Глубина, м	Свита и горная порода	Содержание, об. %	
			H ₂	CO
Усть-Кут, скв. 1-Р	918—968	Ангорская, доломит	13,49	22,7
			18,70	27,9
			10,60	1,8
Щукино, скв. 1-Р	540—550	Булайская, доломит Бельская, доломитизи- рованный известняк	20,50	31,3
			18,80	36,4
Еловка, скв. 1-бис	1210—1215	Доломиты, ангидриты	11,09	6,8
			10,00	8,6
Нукуты, скв. 1-Р	2321—2331	Мотская, песчаник	35,89	7,9
			33,40	5,5
Нукуты, скв. 1-Р	2503—2520	Ушаковская, песчаник	43,45	0,0
			31,70	0,1
Заярск, скв. 1 Тыреть, скв. 2 » »	2608—2615 2140—2167 2232—2241	Усольская, диабаз Мотская, песчаник То же	13,20	8,4
			6,15	14,4
			4,62	13,4

Содержание водорода в осадочных породах [Шорохов, 1960]

№ сква- жины	Интервал оп- робования, м	Возраст	Порода	Среднее содержа- ние водо- рода. см ³ /л
1	2	3	4	5
<i>Наровлянская площадь</i>				
1-р	620—660	Верхний девон	Чередующиеся песча- ники и глина	12
1-р	2140—2280	» »	Доломитизированный мергель и алевро- лит	13,5
2-р	1130—1220	» »	Чередующаяся глина, песчаник, соль	45
3-р	1105—1200	» »	Песчаник с глинисты- ми прослоями	120
<i>Крестецкая площадь</i>				
1-р	470—640	Силур, девон	Чередующиеся песча- ники, глина и из- вестняки	8
2-р	750—960	Нижний и сред- ний кембрий	Чередующиеся глина и песчаник	50
<i>Южная Калининградская область</i>				
1 опор.	1580—1590	Верхний силур	Глина	13
	1835—1845	» »	»	5
<i>Акнискская площадь</i>				
6-р	340—380	Средний девон	Чередующиеся мер- гель, песок и пес- чаник	16
<i>Любимская площадь</i>				
2-р	830—865	Верхний девон	Глина и мергель	20
<i>Опаринская площадь</i>				
1 опор.	830—960	Нижняя пермь	Ангидрид, чередую- щийся с песчаником	80
	1260—1290	Средний девон	Песчаник, мергель, известняк	13
<i>Аныбская площадь</i>				
2-р	1360—1480	Кембрий, девон	Мергель и глина	15
3-р	340—425	Нижняя пермь	Мергель, глина, пес- чаник	18
3-р	825—850	Средний карбон	Доломит, песчаник, глина	12

1	2	3	4	5
<i>Ельская площадь</i>				
2-р	1030—1430	Верхний карбон	Песчаник, известняк, глина, соль	100—200
1-р	770—850	Верхний девон	Брекчия, песчаник, глина	42
<i>Баусская площадь</i>				
1-р	875—930	Нижний силур	Глина, известняк	16
<i>Невельская структурно-стратиграфическая скважина</i>				
1-р	210—240	Верхний девон	Чередующиеся песчаники и пески	16
<i>Смординская площадь</i>				
2-р	694—730	—	Глина с прослоями песчаников	20
<i>Поваровская опорная скважина</i>				
1-р	1470—1503	Нижний кембрий	Коричневые глины с прослоями песчаников	130
<i>Редкинская опорная</i>				
1-р	1630—1710	Нижний кембрий	Чередующиеся глина и песчаники	25
<i>Краснозерская площадь</i>				
2-р	1000—1045	Нижний девон	Частое чередование песчаников и глин	70
<i>Воронская площадь</i>				
3-бис	530—570	Верхний девон	Глина песчаная	30
	870—920	Нижний девон	» »	80
<i>Калужская площадь</i>				
2-р	856—920	Средний девон	Глины песчанистые, мергелистые огипсованные	45

жание водорода в составе газа, выделяющегося из скважин, причем заметил увеличение относительного содержания водорода во время простоев в бурении. Результаты наблюдений представлены в табл. 1.29.

17. Ю. И. Пиковский (1963), изучая состав природных газов из нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра, выделил интересную группу газов, в составе которых заметную роль играет водород и окись углеводорода, а углеводородных газов нет или очень мало. Проявление газов этой группы иллюстрируется табл. 1.30.

Содержание горючих компонентов в газе, об. % [Шорохов, 1960]

Интервал опробования, м	Возраст	В глинистом растворе		В керне	
		Водород	Угле- водороды	Водород	Угле- водороды
860—867	P ₂	76,9	0	6,54	0
890—895		62,5	0	2,76	0
907—913		27,0	0	5,9	1,18
938—943		40,87	0	4,86	0
979—986		44,1	0	3,61	0
1055—1061	C ₃	42,6	0	2,67	4,0
1097—1103		41,2	0	2,35	0
1272—1279		11,06	0	1,95	1,9
1663—1669	C ₁ , C ₂	1,36	0	2,96	3,94
2019—2925	E	0,2	4,76	2,73	6,83
2040—2047		0	6,67	0	7,76
2065—2071		0	5,87	0	0

17а. Ю. И. Пиковский (1965) обращает внимание на отмеченную ранее особенность неуглеводородных газов, содержащих водород и окись углерода.

18. Ю. А. Колодяжный (1935) при описании природных газов Ферганской долины обратил внимание, что в составе газов законтурной скв. 17 водорода 12,7 об.%, а в пробе газа из шурфа № 8 серного рудника — 30,4%. Газ взят из горизонта, представленного пористым известняком с прослоями песков и глин.

19. М. И. Суббота и Н. М. Сардонников (1968) привели любопытные данные о газе, состоящем из азота, окиси углерода и водорода. Газ выделялся в скважинах, пробуренных в межгорных впадинах Северного Тянь-Шаня.

На Серафимовской антиклинали газ содержит (%): N₂ — 46,45; H₂ — 20,0; CO — 20,0; CH₄ — 12,0; CO₂ — 0,5; O₂ — 0,6; Ar — 0,2 и тяжелые углеводороды в количестве 0,25%, причем в их составе установлены непредельные. Возраст отложений — верхний палеоген — нижний неоген, глубина скважины 2954—2980 м.

На Фрунзенской площади состав газов сходный, глубина скважины 1135—1170 м, отложения плиоцена, в составе тяжелых углеводородов преобладают непредельные.

20. В работе Н. Р. Шорохова (1960) обобщен обширный материал, который показывает, что выделение водорода характерно для пород определенного состава (глина, мергель, ангидрит). Иллюстрацией этому положению служат материалы, сведенные в табл. 1.31.

Н. Р. Шорохов отмечает связь генерации водорода с возрастом осадочных пород; повышенные концентрации водорода приурочены к отложениям палеозоя, что подтверждается данными по составу газов, десорбированных при проходке Опаринской опорной скважины, заданной в зоне Котальнического выступа (табл. 1.32).

Вывод о широком площадном распространении водорода в палеозойских отложениях Русской платформы Н. Р. Шорохов подкрепляет данными, представленными в табл. 1.33, а также ссылкой на работу Е. М. Геллер (1954) и многочисленными производственными отчетами.

Состав газов палеозойских пород Русской платформы [Шорохов, 1960]

Место бурения и № скважины	Возраст	Глубина взятия пробы, м	Состав газа, %			
			CO ₂ + H ₂ S	C _n H _{2n+2}	H ₂	N ₂ + редкие газы
<i>БССР</i>						
Ельская скв. 2-Р	P ₁	1105,0	0,6		95,23	4,17
То же	D ₃	2250,0	1,43	3,97	52,52	42,08
<i>Калининградская область</i>						
Опорная скв. Р-1	P ₂	1185,0	2,83	0,40	37,50	59,27
<i>Коми АССР</i>						
Аныбская скв. 3-Р	P ₂	365,0	3,15	2,54	57,55	36,76
<i>Новгородская область</i>						
Крестецкая скв. 2-Р	C ₃	760,0	2,44	4,86	90,54	2,16
<i>Московская область</i>						
Поваровская опорная скважина	C ₁	1475,0	—	—	86,6	13,4
<i>Латвийская ССР</i>						
Баусская скв. Р-1	S ₂	910,0	18,95	—	26,69	54,36
Локновская скв. 68	D ₂	330,0	2,88	—	42,56	54,56
<i>Лрославская область</i>						
Любимская опорная скважина Р-1	D ₃	846,0	2,78	0,68	56,91	39,63

1.5.2. Водород в составе пластовых вод

Растворимость водорода в воде очень низкая: при 20°C и давлении 1 атм в 1 см³ воды растворяется лишь 0,018 см³ водорода (для сравнения: CO₂ растворяется в 0,88 см³). С повышением температуры растворимость газов в воде падает. Поэтому водород не может быть типичным газом подземных вод, но тем не менее водород достаточно часто наблюдается при дегазации природных вод и фиксируется при газокаротаже скважин. Нижеследующий обзор проявлений водорода в пластовых водах иллюстрирует сказанное.

1. Е. М. Геллер (1954) на большом фактическом материале эпизодического газокаротажа по Саратовскому Поволжью показано широкое площадное распространение водорода в газах пластовых вод как нефтеносных, так и не нефтеносных площадей.

2. В работе Л. М. Зорькина и др. (1967) графически отражено содержание водорода в газах пластовых вод башкирско-визейских карбонатных отложений юго-востока Русской платформы, причем содержание

водорода в некоторой части геологического разреза достигает 20 об. %.

З. Н. А. Калинина и Ю. В. Мухин (1967) приводят новые данные о содержании водорода в пластовых водах центральной части Русской платформы: нижнепалеозойский терригенный комплекс, содержание водорода от 31,9 об. % до 0,59%, газонасыщенность около 100 см³/л; девонский терригенный водонапорный комплекс, содержание водорода от 18 до 2%, газонасыщенность от 22 до 163 см³/л; девон-карбонный карбонатный комплекс, содержание водорода от 26,5 до 0,45%, газонасыщенность 22—187 см³/л.

4. Выборка из анализов газов подземных вод Западно-Сибирской низменности, любезно предоставленная А. А. Розиным, характеризует распространенность водорода в осадочных толщах указанного региона (табл. 1.34).

Из общего числа анализов (78) в двух количество водорода превышает 80 об. %, в одном — более 50 об. %, в трех — более 20 об. %, в двух — около 10 об. %, в 46 случаях — менее 10 и более 1 об. % и в 24 — менее 1 об. %.

Огромный фактический материал, накопленный и обработанный советскими геологами, обобщен в работе «Распределение газов в термальных водах СССР» (1972). Водород в составе термальных вод указан в областях наложения вулканических парогидротерм, фумарольных и сольфатарных выделений, известных на территории СССР на Камчатке и Курильских островах, а также в областях развития преимущественно восстановительной обстановки в мощных чехлах осадочных пород, характерных для центральных частей тектонических депрессий. В этих областях выделяется зона сульфидно-углекисло-метановых перегретых вод, которая развита в осевой части Терско-Каспийского прогиба, наиболее погруженной части амударьинского бассейна, и генетически связана с наличием сульфатных пород. Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh от —314 до —368 мВ, рН от 5,3 до 5,6, *T* вод от 97,5 до 179°C и выше, минерализация (общая) от 83 до 164 г/л, общая газонасыщенность очень высокая, до 4700 мл/л, и наконец, в областях наиболее глубоких впадин (Южно-Каспийская, Западно-Кубанская, Ферганская, Минусинская и др.) и платформенных авлакогенов (например, Днепровско-Донецкий), где картируются очень высокие температуры (более 200—350°C) и энергично проявляются метаморфические выделения CO, CO₂, H₂S, H₂ и других газов.

Исходя из приведенных геохимических обстановок, проявление водорода можно ожидать (и приведенные в обзоре наблюдения подтверждают справедливость ожидания) в областях переходной геохимической обстановки, где выделяется зона сульфидно-углекисло-метаново-азотных вод, характерная для краевых прогибов (Предуральский), межгорных впадин (Рионская, Ферганская) и платформенных депрессий (Тунгусская). Геохимическая среда зоны характеризуется следующими показателями: Eh от —10 до —320 мВ, рН от 6,5 до 8,2, *T* вод от 10 до 75°C, минерализация (общая) от 2,1 до 250 г/л. Среди

Состав свободных газов и газов, растворенных в воде Западно-Сибирской низменности

Площадь	№ скважины	Интервал опробования, м	Возраст отложений (свита)	Состав газов, об. % (в пересчете на безводный)							O ₂	Σ (без O ₂)
				CO ₂	H ₂	CH ₄	Σ углеводородов	N ₂ +редкие газы	Ar	He		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Нижне-Вартовский свод и примыкающие территории смежных впадин

Мегионская	1	2734—2727	Нет разбивки	3,03	58,0	21	7,13				0,24	89,16
Советская	16	2717—2713	Тюменская	9,7	2,9	84	2,85	0,5		0,067	0,0	100,02
»	16	2672—2665	»	11,7	1,5	82	2,7	2,0		0,068	0,0	99,97
»	29	1676—1662	Вартовская	—	1,07	92	3,05	3,0		0,05	He обн.	99,17
Нижне-Вартовская	22	2486—2482		1,22	0,51	90	3,4	4,0		—	—	99,13

Александровский свод и примыкающие территории смежных впадин

Северная	101	2595—2591	Тюменская	—	86,55	10,83	2,6	—	—	—	—	99,98
»	101	2522—2516	»	—	85,1	14,89	—	—	—	—	—	99,99
»	101	2488—2480	»	—	24,2	39,0	0,52	36,0			0,49	99,72
»	101	2338—2329	»	—	26,0	35,0	0,52	38,0			0,0	99,52
Александровская	3	2587—2557	Тюменская	—	6,0	64,0	6,0	24,0	0,202	0,06	0,0	100,21
»	3	2500—2401	Васюганская	—	2,5	90,0	5,9	1,6	0,048	0,09	0,0	100,14

Пайдугинский свод, Белоярский вал и впадины восточной части плиты

Береговая	1	2420—2409	Тюменская	2,47	1,8	80	1,76	14,0	—	0,187	0,0	100,21
-----------	---	-----------	-----------	------	-----	----	------	------	---	-------	-----	--------

Верхне-Дежьянский лезавал, Воробьевский вал и примыкающие территории смежных впадин

Бакинская	1	2350—2340	Куломзинская	—	0,7	83,0	3,5	13	—	0,147	Не обн.	100,21
-----------	---	-----------	--------------	---	-----	------	-----	----	---	-------	---------	--------

Каймысовский свод и примыкающие территории смежных впадин

Лонтыняковская	58-р	2558—2547	Тюменская	4,9	1,5	34	1,5	58,0	1,165	0,011	3,9	100,07
»	58-р	2542—2528	»	—	1,3	42	3,6	53,0	0,132	0,06	0,0	100,04
Моисеевская	2	2664—2648	»	1,3	4,8	21	2,4	70,0	1,645	0,116	—	101,26
»	2	2318—2314	Куломзинская	—	0,7	82	1,9	9,0	0,381	0,051	4,5	94,03
»	2	2274—2268	»	0,3	0,8	90	1,2	6,0	—	—	0,3	98,30
»	2	2146—2138	Тарская	—	1,0	92	0,7	6,0	—	—	0,0	99,70

Васюганский свод и примыкающие территории смежных впадин

Айгольская	11	2470—2463 2500—2495	Тюменская	0,31	0,94	97	1,28	0,5	—	0,039	0,87	100,42
Северо-Васюганская	1	2039—2032	Куломзинская	2,9	0,6	55	2,0	39,0	0,495	0,02	13,8	100,02
»	4	2348—2341	Васюганская и марьяновская	—	0,8	94	4,24	1,0	—	—	2,7	100,0
»	5	2358—2345	То же	0,8	0,53	89	3,06	6,0	—	0,034	—	99,73
»	7	2338—2323	»	1,33	1,73	91	3,2	3,16	—	0,043	0,4	100,46

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Средне-Васюганская	2	2047,5—2045	Куломзинская	—	0,6	45	1,31	50,0	—	—	0,0	96,91
»	3	2369—2365	Тюменская	0,1	5,0	46	0,9	48,0	1,199	0,023	2,5	101,22
»	3	2356—2352	»	0,8	3,0	87	1,7	8,0	0,042	0,03	0,3	100,07
»	3	2296—2292	Васюганская	2,8	3,2	83	2,55	8,0	0,031	0,052	0,6	99,63
»	3	2214—2211	Куломзинская	0,5	3,6	83	2,42	11,0	0,066	0,020	0,26	100,08
»	4	2304—2297 2290—2286	Васюганская	3,5	3,6	90	1,85	0,4	0,085	0,07	0,0	99,50
Усть-Пуглалымская	51	2605—2592	Палеозой	15,4	3,8	72	1,15	7,0	—	—	Не обн.	99,35
Мыльджинская	6	2447—2427	Васюганская и марьяновская	1,32	0,8	86	8,92	3,0	—	0,02	0,3	100,06
»	8	2518—2499 2484—2467	Васюганская	1,6	0,71	91	1,75	3,0	—	0,034	0,0	98,09
»	27	2267—2262	—	2,625	0,4	83,25	2,55	11,0	—	Сл.	0,5	99,82
Верхнесалатская	21	2636—2625	Палеозой	8,9	3,9	81	3,6	2,9	—	0,04	Не обн.	100,34

Пудинский свод, Горелю-Ярское поднятие, Казанский вал, Лавровский вал, Чаговское поднятие и примыкающие территории

Лугинецкая	155	2378—2369	Васюганская	2,2	1,1	89	6,08	2,0	—	0,042	Не обн.	101,14
»	159	2232—2224	Куломзинская	0,92	11,2	47	1,26	39,0	—	0,01	0,38	99,39

Юбилейная	403	2471—2462	Васюганская	1,57	3,52	51	21,82	22,6	—	0,068	1,5	100,58
»	404	2472—2455	Тюменская	—	9,88	9,0	1,13	79,7	—	0,03	0,6	99,74
Казанская	5	2530—2512	»	—	1,31	93,0	1,91	2,0	—	0,06	0,18	98,28
»	7	2536—2513	»	22,88	0,29	61,07	1,75	13,22	—	—	3,2	99,11
Таволгинская	1	2459—2449	Васюганская	6,35	8,32	77	7	1,0	—	0,127	0,24	99,80
»	1	2223—2212	Куломзинская	—	0,83	92	3,9	3,0	—	0,127	0,5	99,86
»	1	2059—2049	Вартовская	—	1,68	86	0,8	11,0	—	0,17	Не обн.	99,65
Калгачская	1	2118—2108	Васюганская	—	3,09	78	1,31	11,0	—	0,12	0,22	93,52
»	1	1988—1981	Куломзинская	—	1,85	89	1,05	8,4	—	0,13	Не обн.	100,43
»	1	1788—1780	Киялинская	—	7,6	59	0,73	33,0	—	0,02	1,4	100,35

Сенькино-Сильгинский свод (Парабельский мегавал) и примыкающие территории смежных впадин

Усть-Сильгинская	14	2330—2316	Васюганская	3,27	5,0	88	1,96	2,0	—	0,054	0,0	100,28
Северо-Колпашевская	81	2436—2426	Тюменская	1,5	1,2	69	0,53	28,0	—	0,16	6,6	100,39
»		2350—2340	Васюганская	—	0,46	87	2,75	11,0	—	0,20	Не обн.	101,41
»		2151—2141	Тарская	0,64	0,15	71	0,64	27,6	—	0,31	1,24	100,34
»		1965—1957	Киялинская	—	0,66	73	Сл.	26,3	—	0,33	1,9	100,29
»		1810—1795	»	—	0,17	69	Сл.	30,5	—	0,41	0,78	100,08

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Соболиевская	173	2522—2518	Васюганская	0,3	2,5	84	8;27	4,7	—	0,103	Не обн.	99,87
»	176	2918—2617	Pz+тюменская	—	1,17	41	2,95	55	—	0,04	1,36	99,16

Пологрудовский мегавал, Завьяловское поднятие, Усть-Илимский вал и примыкающие территории смежных впадин

Нагоринская	1-P	1812—1807	Тарская	3,2	1,2	95	0,6	—	—	—	Не обн.	100,00
»	1-P	1601—1596	Киялинская	0,3	0,68	99	0,3	—	0,098	0,04	»	100,42
»	2	2305—2289	Васюганская	0,3	1,3	95	3	—	—	0,06	0,02	99,66
»	2	2266—2254	»	1,3	1,3	95	2,8	—	—	0,036	Не обн.	100,44
»	2	2230—2220	»	0,7	1,9	95	2,2	—	—	0,092	»	99,89

Старосолдатский мегавал, Большереченский вал, Георгиевский вал, Нижне-Омкинское поднятие и примыкающие территории

Чебулинская	5	2132—2130	Куломзинская	1,0	4,5	92	1,9	1,0	—	—	0,0	100,40
Большереченская	3	3250—3145	Pz+тюменская	0,3	21,0	41	0,46	37,0	—	—	0,0	99,76
»	3	3142—3135 3129—3122	Тюменская	2,0	2,0	81	1,16	13,0	—	—	0,7	99,16
»	3	3113—1304	»	1,3	1,6	84	1,1	12,0	—	—	0,4	100,00

»	3	2752—2740	Татарская	0,6	5,0	79	1,06	14,00	—	—	0,8	99,66
Нижне-Омская	2	2061—1903	Киялинская	—	0,64	65	Сл.	35,0	—	0,13	0,56	100,77

Межовский свод, Бочкаревское поднятие, Ново-Троицкое поднятие и прилегающие территории смежных впадин

Межовская	3	2118—2113	Куломзинская	1,2	1,0	0,8	Сл.	97	—	—	—	100,00
»	3	2044—2036	Тарская	0,4	0,9	85	0,9	13	—	—	0,6	100,20
»	3	1956—1952	Киялинская	0,3	1,5	93	0,63	5	—	—	—	100,43
Вергульская	1	2582—2577	Тюменская	1,22	1,28	92	1,22	4	—	0,144	0,0	99,86
»	1	2533—2528	»	1,24	2,3	90	1,6	5	—	0,126	0,0	100,27
»	1	2412,5—2410	Марьяновская	0,51	0,87	90	2,02	6	—	0,121	0,0	99,52
Веселовская	1	2359—2338	Рз+васюганская	97	2,4	0,7	0,04	—	—	—	—	100,14
»	2	2393—2389	Васюганская	1,9	3,9	89	3,9	1	—	0,195	0,3	98,90
»	2	2393—2389	»	0,1	0,9	84,5	6,4	7,2	Не опр.	Не опр.	0,05	99,10
Тартасская	1	2334—2326	»	0,3	5,4	70	8,2	16	—	0,05	Не обн.	99,95
Ново-Троицкая	1	2440—2434,8 2451—2448,5	Тюменская	Не обн.	6,12	60	3,32	30	—	0,057	0,4	100,01
»	1	2377—2318,5	Тюменская+ васюганская	0,83	0,82	82,2	0,9	15,1	—	0,06	1,34	99,71

растворенных газов преобладает азот (до 80%), углеводороды (менее 15—25%), углекислота (до 10—20%), сероводород (2—5%).

1.5.3. Водород в составе горных пород

Водород в составе газов докембрийских горных осадочных пород различного возраста и генезиса установлен многими исследователями. Подборка опубликованных материалов по данному вопросу представлена нижеследующим обзором.

1. Наличие водорода в составе газовой фазы древних осадочно-метаморфических комплексов показано в табл. 1.35.

2. Т. А. Андреевой и В. И. Молчановым (1978) проведено определение состава газов докембрийских пород из коллекции В. Н. Катаевой. Характеристика пород коллекции приведена в работе Ю. И. Казанского и др. (1973). В коллекции представлены преимущественно породы среднего рифея Сибирской платформы. Извлечение газов осуществлялось измельчением 50 г пробы пород в вакуумированных медных барабанах виброистирателя. Анализ газов — хроматографический. Результаты анализов представлены в табл. 1.36.

Приведенный обзор проявлений водорода в ассоциации с осадочными породами, но вне связи с месторождениями калийных солей или горючих ископаемых, позволяет сделать следующие выводы.

1. Водород обнаруживается в составе газов в естественных выходах газовых струй или при проходке скважин и горных выработок.

2. Водород выделяется вместе с растворенными газами подземных вод, причем достаточно точно определена приуроченность его к областям развития преимущественно восстановительной обстановки ($E_h - 314$ и больше) в мощных чехлах осадочных пород, характерных для центральных частей текто-

Т а б л и ц а 1.35

Средний состав газовой фазы различных пород архея [Петерсилье, 1964]

Порода	Состав газов, об. %			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
<i>Кольский район</i>				
Железистые кварциты архея . . .	7,05	84,61	0,00	8,34
Гранито-гнейсы нижнего архея	49,0	46,70	0,50	3,80
Гнейсы биотитовые нижнего архея	48,76	46,54	1,80	3,00
Гнейсы амфибол-биотитовые . . .	71,25	24,70	0,20	4,03
<i>Беломорский район</i>				
Фенитизированные гнейсы нижне-го архея	14,25	42,50	40,3	2,7
Фениты	10,1	66,6	16,5	0,8

Таблица 1.36

Газовые компоненты докембрийских пород (коллекция В. Н. Катаевой)

№ образца	Предполагаемый генезис	Место отбора пробы, река	Содержание газа, см ³ /1 кг породы			
			СО ₂	Н ₂	СН ₄	сумма газов
122/1-6	Кремнистая конкреция в прослое гипса	Котуй	0,494	10,4	0	10,894
100	Отложения термальных источников	Сухая Тунгуска	2,28	5,20	0	7,48
102		»	27,8	4,20	0	32,0
112		»	36,2	7,0	0	43,2
77-6		»	14,3	4,78	Сл.	19,08
861-24		Ниж. Тунгуска	0,45	3,20	»	3,65
847		»	2,76	2,18	»	4,94
1215-3		»	28,2	2,44	0	30,64
1465		Игарка	0,720	6,16	0	6,88
1465-1	»	22,2	3,60	0	25,8	
89	Сухая Тунгуска	48,8	18,94	3,0	70,74	
128	Седиментационные кремнистые образования	Сухая Тунгуска	14,2	4,90	0,720	19,82
861-7а		Ниж. Тунгуска	32,2	5,86	0	38,6
861-22		»	29,6	4,00	0,480	33,08
1215-2		»	0,66	5,86	0,620	7,14
2636-3		Мироедиха	17,16	3,64	0,04	20,78
861-22а	Ниж. Тунгуска	25,4	11,26	0	36,66	
861-22б	Кремнистые стяжения	Ниж. Тунгуска	12,46	1,18	0,14	13,78
2636-4		Мироедиха	11,46	4,04	Сл.	15,50
1101-6		Котуй	0,64	5,70	0	6,34
62	Доломит хемогенный	Сухая Тунгуска	0,18	1,02	6,32	7,52
863		Ниж. Тунгуска	7,64	0,78	19,8	28,32
1081	Известняк	Ниж. Тунгуска	0,30	0,14	9,96	10,30

нических депрессий в ассоциации с сульфидно-углекисло-метановыми водами; иногда прослеживается генетическая связь указанных вод (и сопутствующих им газов) с сульфатными породами.

3. Водород присутствует в составе газов, выделяющихся вместе с подземными водами, в областях переходных геохимических обстановок, свойственных предгорным прогибам, межгорным впадинам и платформенным депрессиям. Эти области характеризуются столь же большими отрицательными значениями Eh (до—320 мВ) и практически тем же типом вод (сульфидно-углекисло-метаново-азотные).

4. Водород отмечен в ассоциации с водами областей наиболее глубоких впадин и платформенных авлакогенов, где картируются очень высокие температуры (200—350°C).

5. Водород в составе газовых компонентов осадочных пород установлен в широком площадном развитии и возрастном интервале от архея до четвертичных отложений.

6. Довольно определенно устанавливается приуроченность проявлений свободного водорода к гипсо-ангидритовым толщам; гораздо труднее определить его приуроченность к глинистым породам и мергелям в силу их чрезвычайно широкой распространенности в любом разрезе осадочных толщ.

По-видимому, перечень примеров проявления свободного водорода в осадочных породах при желании может быть значительно расширен, но вряд ли это необходимо. Материалы обзора дают основание определить в общих чертах зависимость проявлений водорода от конкретных геологических условий. О проявлении водорода в осадочных толщах можно сказать следующее:

1. Водород является обычным газом осадочных пород, где он установлен в широком площадном распространении в ассоциации с разновозрастными толщами следующих типов:

а) соленосными; б) угле- и нефтегазонасными; в) гипсо-ангидритовыми; г) глинистыми толщами и мергелями различной степени метаморфизма от архейских гнейсов до современных (например, дельтовых) отложений.

2. Характерная особенность проявления водорода в ассоциации с солями — его приуроченность исключительно к калийным солям.

3. В пределах угленосных бассейнов и нефтегазонасных площадей водород проявляется чаще и в больших количествах во вмещающих породах и значительно реже в угольных пластах или горизонтах-коллекторах нефти или горючего газа.

4. Наблюдается тенденция увеличения частоты встречаемости водорода и его относительного содержания в газах, приуроченных к более глубоким горизонтам разреза и к областям развития мощной толщи осадочных пород, характерных для центральных областей тектонических депрессий, предгорным прогибам и межгорным впадинам.

5. Геохимическая обстановка, в которой проявляется свободный водород в пластовых водах, характеризуется большими отрицательными величинами (E_h — 300 мВ и более); водород ассоциирует с водами двух типов: сульфидно-углекисло-метановыми и сульфидно-углекисло-метаново-азотными.

6. Водород отмечен в ассоциации с водами областей наиболее глубоких впадин и платформенных авлакогенов, где картируются очень высокие температуры (более 200—350°C).

7. Пониженное содержание водорода в породах, прилегающих к залежам нефти и газа, позволяет предполагать, что нефть

и горючие газы являются, скорее, акцептором, нежели донором водорода.

8. По совокупности рассмотренного материала не устанавливается прямой связи проявлений водорода с возрастом горных пород, хотя приуроченность его к более глубоким горизонтам разреза просматривается довольно отчетливо, но совершенно определено можно говорить об ассоциациях водорода с определенным типом горных пород и о конкретных геохимических обстановках, которые характеризуются присутствием водорода.

1.6. ГИПОТЕЗЫ О ПРОИСХОЖДЕНИИ СВОБОДНОГО ВОДОРОДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Вопрос о генерации свободного водорода в недрах, в гидросфере, в верхних слоях атмосферы, а также в процессах жизнедеятельности обсуждался в литературе либо в связи с проблемой происхождения нефти, либо при его обнаружении в составе газов магматических горных пород, либо как источник образования водородного шлейфа Земли и восполнения потерь водорода вследствие его диссипации в космическое пространство.

Среди гипотез о происхождении свободного водорода наиболее аргументированной следует признать гипотезу глубинного (магматического) водорода, в которой генерация водорода объясняется реакциями паров воды с раскаленным веществом магматических пород. Образование водорода из воды при ее взаимодействии с металлами и закисными соединениями (например, FeO и CO) при высоких температурах не вызывает сомнений, так как на этом основаны некоторые промышленные способы получения водорода. Термодинамические расчеты убедительно показывают, что в составе высокотемпературных газов господствующим компонентом является водород. При взаимодействии паров воды с раскаленным железом (или его закисными соединениями) образуется магнетит и выделяется водород. Диаграмма равновесия в системе «железо — водород — кислород» приведена на рис. 3, а теоретический равновесный состав газа представлен в табл. 1.37 [Каржавин, 1934]. Возможность генерации водорода вследствие взаимодействия паров воды

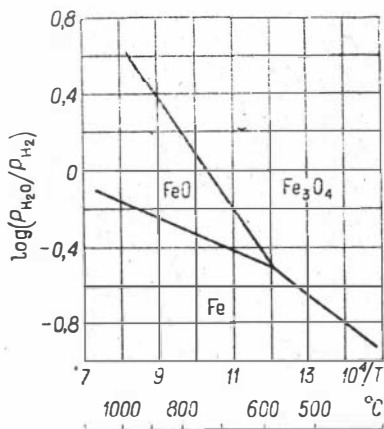


Рис. 1.3. Равновесие в системе $\text{Fe}-\text{H}-\text{O}$ [Каржавин, 1934].

Теоретический равновесный состав водяного газа [Каржавин, 1934]

t, °C	Равновесный состав, об. %				
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
200	0,0012	18,0	0,56	17,7	63,7
300	0,0437	22,5	3,43	20,8	53,2
400	0,593	25,0	11,4	19,6	43,4
500	3,93	25,0	24,5	14,5	31,9
600	15,1	19,8	37,7	8,6	18,8
700	34,0	9,45	44,9	4,0	7,65
800	45,7	2,70	47,4	1,8	2,4
900	49,2	0,65	45,8	0,91	0,84
1000	49,8	0,18	49,2	0,52	0,18

с раскаленными горными породами исследована экспериментально. Достаточно полный обзор этих исследований содержится в статье Л. В. Хмелевской (1947), в обстоятельной работе И. А. Петерсилье (1964) и в ранней работе В. В. Белоусова (1937).

Исследования выделения водорода при нагревании и плавлении горных пород определенно указывают на несколько способов его образования. Рассмотрим их.

Выделение водорода может быть обусловлено взаимодействием закисного железа с водяным паром.

Поскольку в опытах (с прокаливанием горных пород) конечным продуктом окислений соединений закисного железа является магнетит, Л. В. Хмелевская (1947), обсуждая возможность глубинного источника водорода, сформулировала правило: «Имея магнетит, мы вправе заявить о выделении водорода». Всецело разделяя это категорическое утверждение Л. В. Хмелевской, считаем нужным обратить внимание, что образование водорода не обязательно связано с окислением закисного железа.

В условиях магматического очага восстановителем по отношению к воде может выступать углерод (например, графит). При температуре свыше 1000° образование свободного водорода может быть обусловлено разложением воды на углероде:

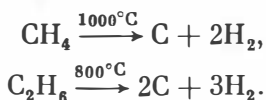


или конверсией окиси углерода и метана:



Рассматривая высокотемпературные процессы, идущие с выделением свободного водорода, следует принять во внима-

ние возможность выделения водорода при термическом разложении метана и других углеводородов:



Прочие углеводороды разлагаются при более низких температурах, если процесс протекает при невысоком давлении. Высокое давление, напротив, способствует протеканию указанных реакций справа налево, и на больших глубинах в мантии Земли (по расчетам Э. М. Чекалюка (1966), на глубине более 100 км) возможен синтез углеводородов из углерода и водорода.

Наконец, выделение водорода может быть обусловлено диссоциацией воды или органических жидкостей в процессе их десорбции с поверхности тонкодисперсного минерального вещества. Этот процесс может протекать в широком интервале температур, но особенно интенсивно идет при температуре выше 800°C [Жданов, 1957, 1958; Ходаков, 1972].

Таким образом, генерация водорода в земной коре на больших глубинах или в магматических очагах может быть обусловлена различными реакциями, в которых вода выступает в роли донора водорода. При окислении закисного железа, углерода, окиси углерода или углеводородов происходит восстановление водорода; при высокотемпературной десорбции воды происходит ее диссоциация. Следовательно, высокотемпературные газы с больших глубин должны содержать в своем составе свободный водород. Подтверждение сказанному можно найти во многих работах, посвященных геохимии природных газов, например, обобщение очень большого числа анализов вулканических газов позволило Я. Мияки (1969) сделать следующее заключение: для газов с температурой выше 800°C присутствие водорода обязательно; для газов с температурой от 700 до 400°C так же характерно присутствие водорода; газы с температурой ниже 400°C водорода не содержат.

Рассматривая глубинные источники водорода, нельзя не коснуться гипотезы ювенильного водорода. Исходя из общих представлений об исходном веществе протопланетного облака Земли, допускается существование на больших глубинах (вероятно, в мантии или ядре) таких соединений, как гидриды и нитриды металлов * [Ларин, 1971; Семенов, 1975]. Допуская существование таких веществ, мы должны предполагать; что в результате геологических процессов на границе «земная кора — мантия» или «мантия — ядро» могут образовываться ювенильные водородные соединения, впервые вступающие в

* Присутствие последних в вулканических эксгаляциях установлено [Белоусов, 1937, Вернадский, 1954, с. 163].

Газы, выделяющиеся при нагревании осадочных пород, ед. объема породы (опыты Чемберлена)

Порода	Серни- стый	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Общий объем
Газы не битуминозные	0,00	3,72	0,45	0,11	0,97	0,18	5,43
Метаморфизованная осадочная порода	0,57	0,77	0,22	0,05	1,52	0,05	3,18
Песчаник	0,02	0,29	0,11	0,02	0,17	0,08	0,69

круговорот веществ в земной коре. В числе таких ювенильных соединений водорода должны быть: вода, аммиак, хлористый и фтористый водород и, наконец, свободный водород. Образование последнего может быть обусловлено взаимодействием гидридов щелочных металлов с водой. Первичная (ювенильная) природа некоторой части вулканических вод, «кислых дымов», а также аммиака или хлористого аммония не вызывает сомнений. Количественная оценка поступления ювенильного водорода (во всех его формах, в том числе и свободного водорода) представляет несомненную трудность, так как этот процесс протекает не только в магматических очагах действующих вулканов, но и по всей поверхности раздела геосфер.

Выделение водорода при нагревании осадочных пород послужило основанием для отнесения его к группе газов метаморфического генезиса. В существующих классификациях природных газов [Белоусов, 1937; Козлов, 1950; Соколов, 1971] обязательно фигурирует водород в группе газов, образующихся в результате термодинамометаморфизма осадочных горных пород. Экспериментально вопрос генерации газов при нагревании осадочных пород исследовался Чемберленом. Результаты его опытов представлены в табл. 1.38.

Опыты Чемберлена показывают, что при нагревании осадочных пород происходит выделение различных газов, в том числе и водорода, причем максимальное количество водорода фиксируется при нагревании метаморфизованных осадочных пород. Объяснение этому явлению следует искать в составе метаморфических пород, образовавшихся путем трансформации первичноосадочных пород.

Вышерассмотренные данные позволяют утверждать, что генерация водорода при нагревании горных пород зависит от содержания в породе двух компонентов: закисного железа и воды, причем последнюю следует принимать в понимании «потенциальной воды» Х. С. Йодера (1957). Х. С. Йодер ввел термин «потенциальная вода», обнимающий различные формы ее содержания в составе минерала (ОН⁻-гидроксильная, H₂O — кристаллизационная, H₃O⁺ — оксоний), но «потенциальная во-

Таблица 1.39

Теоретическое содержание потенциальной воды * в типичных «водных» минералах [Йодер, 1957] и содержание закисного железа в них [Бетехтин, 1956]

Минерал	Химическая формула	Содержание, вес %	
		FeO	H ₂ O
Цоизит	Ca ₂ Al ₂ (AlSi ₃)O ₁₂ (OH)	—	1,98
Амфиболы			
актинолит	Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	6—13	—
тремолит	Ca ₂ Mg ₂ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	—	2,22
антофиллит	(Fe, Mg) ₇ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	6—13	2,31
Слюды			
биотит	K(Mg, Fe) ₃ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH, F) ₂	2,7—27,6	—
флогопит	K(Mo, Fe) ₃ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	9,0	4,31
мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	—	4,52
вермикулит	(Mg, Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	1—3	19,96
Ставролит	FeAl ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	15,8	4,35
Тальк	(Mg, Fe) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2—5	4,75
Пирофиллит	(Al, Fe) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	5	5,00
Гумиты			
клиногумит	4Mg ₂ SiO ₄ ·Mg(OH) ₂	—	4,09
норбергит	Mg ₂ SiO ₄ ·Mg(OH) ₂	—	9,05
Хлоритоид	FeAl(AlSi)O ₅ (OH) ₂	26—28	7,15
Цеолиты			
анальдим	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	—	8,18
натролит	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	—	9,47
** Лавсонит	CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O		11,47
Хлорит	(Fe, Mg) ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈	0,7—17,4	12,97
** Антигорит	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		13,00
Монтмориллонит	Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O		13,64
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		13,96
Гиббсит	Al(OH) ₃		34,65

* Термин «потенциальная вода» здесь включает OH⁻¹, H₂O, H₃O⁺¹.

** Закисное железо, как правило, присутствует в виде примеси.

да» способна выделиться из минерала в форме H₂O при нагревании.

В табл. 1.39 приведены данные о некоторых «водных» минералах.

Как видно из приведенных данных, некоторые минералы отличаются высоким содержанием потенциальной воды и закисного железа. Естественно, при нагревании таких пород должен генерироваться свободный водород. А. И. Цветков и Е. П. Вальяшихина (1956) зафиксировали выделение водорода при нагревании навески биотита, содержащего 19,11% закисного железа. Ими убедительно показано, что генерация водорода обусловлена окислением закисного железа при взаимодействии ее с гидроксильной составляющей биотита.

Ниже приведено описание опытов Д. К. Архипенко (1962), которая экспериментально показала, что при тонком измельчении биотита наблюдается замещение ионов магния железом

Таблица 1.40

Газы, выделившиеся при нагревании гнейса, ед. объема породы [Белосов, 1937]

t, °C	H ₂ S	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	Итого
100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
218	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
360	Сл.	0,03	Сл.	0,00	0,00	0,03
448	»	0,01	»	0,01	0,01	0,03
540	0,42	0,21	0,02	0,02	0,54	1,28
600	0,18	0,17	0,03	0,03	1,02	1,40
800	0,01	1,12	0,16	0,12	4,39	5,30
850	0,00	0,00	0,01	0,03	0,86	0,94
Всего . . .	0,61	1,54	0,22	0,21	6,82	8,98

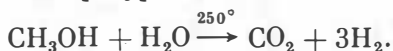
и вермикулитизация слюды, а также замещение в структуре слюд ионов калия оксидом (H₃O)⁺ [Бокий, Архипенко, 1962]. Уместно предположить, что способность к генерации водорода вермикулитизированного биотита, обогащенного железом, оксидом и гидроксидом, будет значительно выше, чем «обычного» биотита.

Изоморфное замещение калия оксидом в слюдах — необходимый и главнейший признак гидрослюд. Гидрослюдистые минералы составляют около 40% массы глинистых пород, т. е. выходят на первое место в ряду минералов этой важной осадочной породы. При прокаливании гидрослюд «гидрооксидная» вода выделяется при 250°C по уравнению H₃O⁺ → H₂O + H⁺, причем водород остается в кристаллической решетке минерала, препятствуя ее разрушению [Нырко, 1962]. Выделяющаяся вода может реагировать с закисным железом минерала, образуя магнетит и выделяя водород в соответствии со схемами, рассмотренными в работе Д. В. Калинина (1962).

Резюмируя изложенное, следует сказать, что при метаморфизме осадочных пород выделение водорода вследствие реакций закисного железа с «потенциальной» водой не вызывает сомнения. Имеющиеся в литературе данные позволяют определить последовательность выделения газов при метаморфизме: до 300—400°C, главным компонентом среди выделяющихся газов является CO₂, но при 450°C доля выделяющегося водорода становится соизмеримой с CO₂ и при дальнейшем повышении температуры непрерывно растет и, наконец, при температуре свыше 800°C водород становится почти единственным газом, выделяющимся при прокаливании горных пород. В подтверждение сказанному приведем табл. 1.40, характеризующую последовательность выделения газов при нагревании гнейсов [Белосов, 1937].

Приведенные данные позволяют объяснить генерацию водорода при нагревании осадочных и метаморфических пород процессом взаимодействия соединений закисного железа с «потенциальной» водой, т. е. образование водорода, как и в магматических процессах, обусловлено окислением двухвалентного железа до магнетита. И опять справедливо утверждение Л. В. Хмелевской: «Имея магнетит, мы вправе заявить о выделении водорода».

Возможность выделения водорода при метаморфизме осадочных горных пород, содержащих органическое вещество, вероятно, ни у кого не вызывает сомнения. Действительно, каталитическое расщепление метанола водяным паром протекает при умеренной температуре:



З. Н. Несмелова и А. В. Хабаков (1967) исследовали газовые включения в янтаре, оказавшиеся равными $543 \text{ см}^3/\text{кг}$. По составу заключенный в пузырьках газ представляет собой слегка метаморфизованный воздух при полном отсутствии углеводородных составляющих. Повышенные количества двуокиси углерода и водорода, почти полное отсутствие кислорода объясняется авторами процессами метаморфизма органического вещества, протекавшими при температуре, не превышающей, однако, температуры плавления янтара.

Деструкцию торфа в широком интервале температур исследовал И. М. Сворень (1975) с целью изучения возможности обогащения летучими компонентами газовой-жидких включений в минералах за счет разложения органических остатков. Результаты этих исследований представлены графически на рис. 1.4. Как видно из приведенного графика, в интервале $200\text{--}500^\circ\text{C}$ господствующим газом является CO_2 . Водород

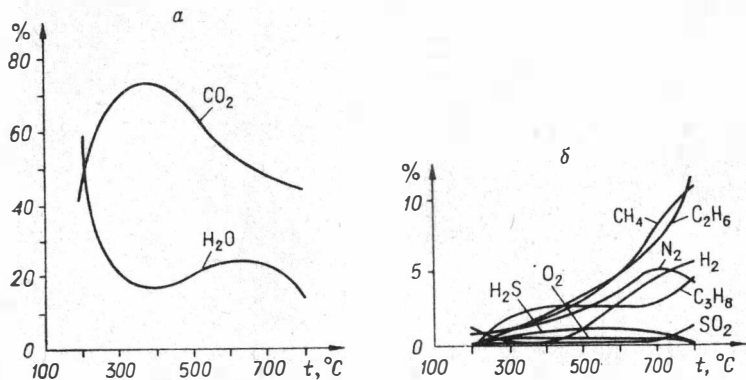


Рис. 1.4. Температурная зависимость выхода летучих веществ из торфа [по Сворень, 1975].

в заметных количествах проявляется только при температуре выше 600°C.

Вероятно, среди органических соединений можно найти вещества, расщепляющиеся с выделением водорода при более низкой температуре, но вряд ли они будут относиться к классу углеводов. Напротив, углеводороды и вообще битумоиды образуются при температуре 300—350°C и характеризуются устойчивостью в восстановительных условиях в широком интервале температур. На этом вопросе следует заострить внимание, так как нами сделан вывод о том, что залежи нефти и газа не являются донорами свободного водорода. Их метаморфизм, судя по всему, протекает по схемам, исключающим генерацию свободного водорода. Впрочем, изучение данного вопроса приходится на такой стадии, когда категорические выводы преждевременны. Еще потребуется немало усилий для определения тех термодинамических условий, в которых образуются или, напротив, разлагаются нефть и природные газы, если разложение их протекает с выделением свободного водорода при умеренной температуре, свойственной зоне катагенеза.

Гипотеза радиохимического происхождения свободного водорода развита преимущественно в работах В. А. Соколова (1948, 1972). Среди газов радиохимического происхождения, образующихся в результате разложения химических соединений под влиянием радиоактивных излучений, водород не является исключением. Он образуется при разложении воды или природных органических соединений. Возможные схемы процессов радиационного разложения воды или органических веществ рассмотрены В. П. Савченко (1958) и Ю. Л. Борщевским (1964). В. П. Савченко связывал образование свободного водорода с восстановительным действием на воду продуктов радиоактивного превращения изотопов рубидия, стронция и др. Согласно взглядам Ю. Л. Борщевского, необычный состав микровключений газов в калийных солях можно объяснить воздействием излучений K^{40} на битумы и деструкцией последних с выделением метана и водорода.

А. А. Козлов (1950), подразделяя газы радиоактивного происхождения на группу газов радиохимического происхождения и группу газов ядерных реакций, указывает водород среди газов первой группы и все элементарные газы (в том числе, вероятно, и водород) среди газов второй группы.

Гипотеза биохимического образования водорода относится к числу весьма популярных, хотя следует отметить, что привлечение биологических процессов для объяснения присутствия водорода в земных недрах не всегда соответствует истинному положению вещей.

Возбудитель водородного брожения, как пишет В. В. Белоусов (1937), впервые был обнаружен В. Л. Омелянским, которым проведены классические микробиологические иссле-

Таблица 1.41

Газы, полученные при брожении органического вещества [Омелянский, 1899]*

Биохимический процесс	Состав газа, об. %		
	CO ₂	CH ₄	H ₂
Брожение яичного белка	38,7	61,5	—
» » »	37,8	62,0	3,1
» » »	64,1	2,3	3,1
» » »	66,3	14,6	19,6
» » »	75,8	17,5	6,5
» » »	63,0	37,2	—
Брожение шерсти	30,2	65,2	4,6
» » »	35,7	64,0	—
» » »	54,5	45,3	—

* Цитируется по В. В. Белоусову (1937).

дования, частично представленные в табл. 1.41 и 1.42.

В ходе экспериментов было замечено, что водородное брожение возникает лишь в том случае, если колба в начале опыта подвергается нагреванию до 75°C в течение 15 мин. Такое нагревание подавляет возбудителей метанового брожения и стимулирует развитие возбудителей водородного брожения (табл. 1.42).

По данным Зобелла [Zobell, 1947], бактерии, разлагающие органическое вещество с образованием свободного водорода, достаточно широко распространены в природе: более 30 видов бактерий, выделяющих молекулярный водород, обнаружены в почве, болотах, морских осадках и плотном остатке сточных вод. М. Е. Альтовским с сотрудниками (1962) проведено специальное исследование роли водородвыделяющих бактерий в процессе миграции подземных вод от области питания водоносного горизонта до области его разгрузки. Для количественного

Таблица 1.42

Газы, полученные при брожении клетчатки в смешанной культуре метанового и водородного брожения [Омелянский, 1899]*

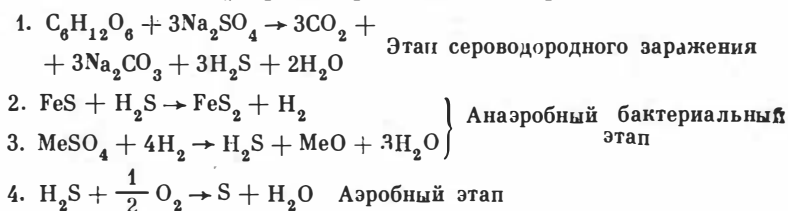
Биохимический процесс	Состав газов, об. %		
	CO ₂	CH ₄	H ₂
Брожение при посеве без нагрева	40,8	59,5	—
» » »	48,9	50,8	—
» » »	67,4	32,9	—
» » »	72,3	27,7	—
Брожение при посеве с нагреванием	68,9	—	30,9
до 75° в течение 15 минут	69,0	—	30,4
То же	63,0	—	37,4

* Цитируется по В. В. Белоусову (1937).

определения активности бактерий, разлагающих органическое вещество, была применена следующая методика: с целью создания оптимальных условий для развития микрофлоры в пробу вводилась глюкоза и, спустя определенный отрезок времени, необходимый для развития микрофлоры, анализировался состав образующихся газов. Наличие водородгенерирующей микрофлоры считалось доказанным, если в составе образующихся газов фиксировался молекулярный водород. Опыты показывали, что при разложении глюкозы бактериями в составе образующегося газа содержится от 15 до 54% водорода и некоторое количество метана. Исследования, проведенные упомянутыми авторами, показали, что микрофлора, разлагающая неметаморфизованное органическое вещество с выделением свободного водорода, довольно широко распространена в подземных водах.

Предыдущими исследованиями М. Е. Альтовского (1958) было установлено, что микрофлора, разлагающая глюкозу с выделением водорода, фиксировалась на нефтяных месторождениях в пластовых водах, содержащих незначительное количество углеводородов, если температура вод не превышала 60°C.

Реакции окисления органических соединений, идущие с выделением энергии, необходимой для жизнедеятельности микроорганизмов, известны давно и даже используются в промышленности. Примером цикла реакций, направленных на утилизацию отходов производства и очистку сточных вод, может служить следующий процесс извлечения серы и окисла металла с помощью сульфатредуцирующих бактерий:



На определенном этапе процесс идет с выделением водорода. По-видимому, это имели в виду З. Н. Несмелова и Е. А. Рогозина (1963), предполагая бактериальную природу свободного водорода, обнаруженного при дегазации бурового раствора нефтяных скважин.

Аэробное окисление сероводорода — обычного продукта гниения органических веществ — и другие бактериальные процессы, идущие с выделением водорода, дали основание А. А. Козлову (1950) указать водород в группе газов биохимического происхождения, образующихся в результате разложения органических веществ.

Столь подробное рассмотрение этого простого вопроса вызвано тем, что в геологической литературе иногда проскальзывают предположения о возможности разложения воды бактери-

ями. Несостоятельность этого предположения видна из того, что реакция $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ идет с потреблением энергии, т. е. такая реакция — привилегия организмов, использующих посторонний источник энергии. В 1942 г. Гафрон и Рубин обнаружили выделение водорода зелеными клетками водорослей. Оно происходит в темноте и на свету в атмосфере азота. Выделение водорода в темноте происходит вследствие разложения глюкозы, а на свету — за счет фотохимического разложения воды при участии глюкозы как катализатора [Бойченко, 1946]. В этом примере отчетливо показано, что выделение водорода в результате жизнедеятельности может происходить только при экзотермических реакциях разложения (гниения) органических соединений или за счет разложения воды организмами, использующими посторонний источник энергии, например солнечный свет. Вероятно, с гниением органического вещества связана генерация водорода в илах рек и грязевых почвах. «В рисовых полях Индии среди газов почв содержится 8,8% водорода. Количество водорода в почвенном воздухе рисовых полей колеблется в естественных и удобренных почвах. В неудобренных почвах доходит до 11,5%. В удобренных почвах его нет» [Вернадский, 1955, с. 382]. Именно поэтому К. Ранкама (1956), рассматривая источники пополнения водорода в связи с его диссипацией, полагал, что «пополнение может происходить за счет водорода, образуемого при гниении органического вещества и при фотохимической диссоциации паров воды в самых верхних слоях атмосферы».

В заключение рассмотрим гипотезу фотохимической диссоциации паров воды в верхних слоях атмосферы. Известно, что под влиянием ультрафиолетовых лучей пары воды в разреженной атмосфере диссоциируют на кислород и водород. Такой процесс может протекать в стратосфере, выше озонового экрана. В цитированной ранее работе К. Ранкама (1956) фотохимическая диссоциация паров воды в верхних слоях атмосферы указана как вероятный источник свободного водорода, диссипирующего в околоземное пространство.

Итак, нами рассмотрены гипотезы образования водорода в земной коре в связи с глубинными магматическими и метаморфическими процессами, в связи с радиохимическими явлениями, в связи с биохимическими процессами, тяготеющими к дневной поверхности или протекающими в среде органического питательного вещества при температуре не выше 100°C , и с фотохимическими процессами, протекающими в самых верхних слоях атмосферы.

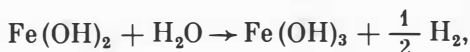
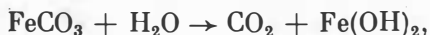
Однако рассмотренные гипотезы, видимо, не исчерпывают всех возможных путей образования свободного водорода, особенно в экзогенных геологических процессах. В. И. Вернадский (1954) считал, что свободный водород в гипергенных усло-

виях образуется не только в результате биологических процессов: «Не менее обычны и газовые испарения, сосредоточенные в самой поверхностной пленке земной коры. Здесь водород постоянно и непрерывно выделяется как путем чисто химических процессов, так и под влиянием жизнедеятельности организмов. Чисто химические процессы такого выделения водорода мало обращали на себя внимание» (разрядка наша. — В. М.).

Перейдем к рассмотрению взглядов о возможности абиогенного образования свободного водорода в литогенезе. По данному вопросу существуют только отдельные высказывания, не представляющие единой системы взглядов. Б. В. Некрасов (1961) отмечал, что в составе воздуха над морем содержится $5 \cdot 10^{-5}\%$ свободного водорода, оставляя вопрос о генезисе этого водорода открытым.

Прехт, отмечая присутствие водорода в соляных отложениях, полагал, что водород в них образовался вследствие окисления двухвалентного железа, первоначально входившего в карналлит в виде дуаглазита ($2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), до Fe_2O_3 , наличием которого объясняется красная окраска карналлита и сильвина [Савченко, 1958]. Это предположение Прехта как будто опровергается опытами Эрдмана, который нагревал хлорное железо с водой и карналлитом и не обнаружил при этом выделения водорода и образования окислов железа [Савченко, 1958].

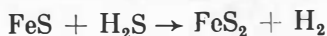
Берль предполагал возможность выделения водорода при взаимодействии закисного железа с водой по схемам:



или



Гэк в отличие от Берля полагал, что свободный водород может выделяться в результате реакции сернистого железа не с водой, а с раствором сероводорода по схеме



и в подтверждение указывал, что сернистое железо обычно присутствует в черных илах, богатых сероводородом, но не встречается в аргиллитах, где обычно сульфидом является пирит [Апресов, Якубов, 1948].

В. А. Соколов (1966) отмечал, что «В осадочных породах водород образуется при взаимодействии воды и закиси железа...»

Генерацию водорода в толще осадочных пород иногда связывают с метаморфизмом рассеянного органического вещества [Успенский и др., 1964; Нестеров, 1969]. Вероятность такого процесса не исключается, и проведенные И. И. Нестеровым расчеты возможного количества свободного водорода, освобождающегося при метаморфизме органического вещества, захороненного в осадочных толщах отдельных свит Западной Сибири, не лишены оснований. Однако следует заметить, что эти предположения не подкреплены указанием конкретных физико-химических условий, в которых деструкция органического вещества протекает с выделением свободного водорода, а не воды или метана.

Рассмотренные гипотезы образования свободного водорода и обобщенные данные о его проявлении в горных породах показывают многообразие природных механизмов генерации свободного водорода в земной коре. В настоящее время нет критериев, которые могли бы позволить объективно оценить долю водорода, образовавшегося тем или иным путем. Не представляется возможным говорить и о господствующем процессе генерации водорода в земной коре. С целью расширения наших представлений о возможных механизмах образования водорода предпринято нижеописанное исследование. Нами изучались физико-химические условия генерации водорода в тонкодисперсных водонасыщенных минеральных системах с тем, чтобы показать возможность «чисто химической» генерации свободного водорода в толще осадочных пород в соответствии с предположением В. И. Вернадского.

Следует отметить, что вопрос о генерации водорода в толще осадочных горных пород вследствие окислительно-восстановительных реакций, инициированных посредством тонкого измельчения, впервые поднят нами и ранее в геологической литературе не обсуждался.

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИХ
МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ**

**2.1. ТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОД В ПРИРОДЕ
И РОЛЬ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ
В ЗЕМНОЙ КОРЕ**

Механическое разрушение и измельчение горных пород — неперенная стадия переработки минерального вещества в гипергенезе. Оно проявляется в формах выветривания, наблюдается при транспортировке материалов текучими водами и при эоловом перемещении горных масс. Измельчение, связанное с переработкой минерального вещества живыми организмами, является характерной чертой почвообразования. Однако в своих максимальных размерах измельчение горных пород, по всей видимости, протекает в прибрежной зоне морей, где пляжный материал перемещается под действием волн. В 1927 г. Р. Маршалл опубликовал результаты изучения абразии горных пород в прибрежной зоне. По его наблюдениям, гальки твердых пород теряют до 1,5% массы за 24 ч пребывания в прибойной зоне, причем путь, пройденный галькой за это время, составляет около 38,5 км [Пустовалов, 1940]. В. П. Зенкович (1962) показал, что «Главным фактором развития берегов и движущей силой большинства береговых процессов являются волны, а также прибрежные дрейфовые и компенсационные течения». В другой работе он пишет: «Разрушение морских берегов волнением часто является одним из основных источников поступления обломочного материала в береговую зону» [Зенкович и др., 1965]. Поэтическое описание взаимодействия волн и пляжей, разрушительной работы волн, а также техники и методики полевых исследований можно найти в книге В. Баскома (1966). Научное изложение вопросов теории и природных закономерностей процессов, протекающих в прибрежной зоне, мы находим в трудах В. П. Зенковича (1962), В. В. Лонгинова (1963), Невесского (1967) и др. По этим исследованиям нами составлено нижеследующее изложение основных положений теории работы волн, законов движения береговых наносов и закономерностей измельчения горных пород в волноприбойной зоне, которые не освещены в геологической литературе.

В волнах открытого моря частицы воды совершают орбитальные движения, и энергия волн практически не расходуется.

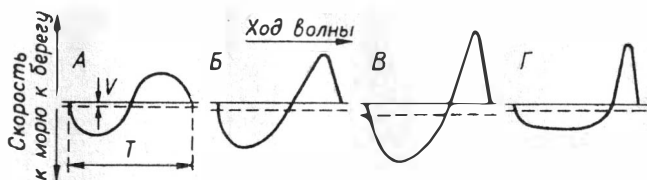


Рис. 2.1. График скоростей движения воды в волне: А — в открытом море, Б, В и Г — по мере приближения к берегу [Зенкович, 1962].

Во взаимодействии с дном в пределах берегового склона набегающая волна деформируется, и частицы воды теряют правильный орбитальный характер. Движение воды становится асимметричным как по скоростям, так и по фазе. В сторону берега вода движется быстрее (асимметрия скоростей), но в меньший отрезок времени (асимметрия фаз) (рис. 2.1).

О силе ударов волн можно судить по прямым замерам и косвенно, например, по высоте взмета волны, ударяющейся о препятствие, по разрушению береговых сооружений и т. п. По замерам Сочинской станции Министерства путей сообщения величина максимального пика давления волны составляет $4,3 \text{ т/м}^2$ при среднем значении $1,6 \div 1,8 \text{ т/м}^2$, причем наибольшая высота волн у берега при этом составляла $2,2 \div 2,3 \text{ м}$. Волны большей высоты ($3,25 \text{ м}$ у берега и $6\text{—}7 \text{ м}$ в открытом море) давали удар меньшей силы — $3,5 \text{ т/м}^2$. Динамограф, установленный у окончания Сочинского мола, зафиксировал силу удара до 12 т/м^2 . В Дьеппе на берегу Северного моря зафиксирована сила удара до 60 т/м^2 ; отмечались и более высокие значения силы удара (до 70 т/м^2) [Зенкович, 1962].

Удары волн приводят в движение материал, слагающий береговой склон. По данным той же Сочинской станции МПС, глубина размыва галечника в шторм составляет более 1 м , причем объем гальки, приходящей в движение, достигает 32 м^3 на 1 пог. м пляжа [Жданов, 1951, 1951а]. Приведенные в движение частицы пляжного материала скользят, перекатываются или перемещаются сальтацией (скачками), при этом постоянно происходят столкновения, удары и взаимное истирание движущихся частиц. Окатывание щебня и скальных обломков происходит в волноприбойной зоне достаточно быстро: угловатые осколки базальта округляются за $2\text{—}3$ месяца, но затем измельчение замедляется, и они начинают терять в год не более 5% своей массы [Жданов и др., 1952]. Уменьшение массы галечника в результате истирания в волноприбойной зоне зависит от материала: песчаники теряют $4,8\%$ в год, менее устойчивые известняки — около 8% , а базальты — всего лишь $1,6\%$. Зная петрографический состав гальки различных участков пляжа на протяжении от Туапсе до Адлера, А. М. Жданов вычислил среднюю потерю материала, вынесенного с пляжа. Она соста-

Потеря в весе валунов различных пород за время нахождения их на пляже по Сальминену, [Зенкович, 1962]

Порода	Масса образца	Длительность эксперимента, дни	Потеря массы, %	Число ветро-ро-часов за время эксперимента	Потеря массы на 100 ветро-часов, %
<i>На галечном пляже</i>					
Гнейс	1136	24	1,96	1220	0,18
»	313	24	5,07	1220	0,13
Гранит	704	20	3,26	818	0,28
<i>На песчаном пляже</i>					
Гнейс	1088	12	2,03	600	0,37
»	353	5	4,08	402	0,36
Гранит	817	6	0,07	198	0,03

Примечание. Обломки гнейса угловатые, обломки гранита гладко отшлифованы и хорошо окатаны.

вила от 900 до 1600 м³/год на 1 пог. км береговой линии [Зенкович, 1962, с. 87].

Уменьшение массы валунов различных пород за время нахождения их на пляже иллюстрируется табл. 2.1 (наблюдения проводились А. Сальминеном на берегу Финского залива). Результаты опытов А. Сальминена, отражающие истирание прочных флишевых песчаников, представлены диаграммой на рис. 2.2 [Зенкович, 1962].

В работе В. Баскома (1966) приводится очень яркое описание работы «морской мельницы» (выражение В. Баскома) со слов Дж. Хенвуда, посетившего шахту в Англии, часть выработок которой находится под морским дном.

О масштабах абразии морских берегов под действием волн можно судить по некоторым примерам, описанным в литературе.

На старых картах Йоркширского побережья Англии указано местоположение многих населенных пунктов, которые уже давно сметены волнами с лица земли. Сейчас на их месте находятся песчаные отмели, расположенные далеко в море.

В 1829 г. знаменитый геолог Ч. Лайел отметил, что глубина бухты в Шерингеме составляет 20 футов на том месте, где 48 лет назад был клиф высотой 55 футов, застроенный жилыми домами. Сейчас там не существует и бухты.



Рис. 2.2. Потеря веса галек при их истирании в волноприбойной зоне [Зенкович, 1962].

В Англии же, неподалеку от Кромера, морской клиф уже давно отступает со скоростью 16 фунтов в год, а в Ковехайте и Саутволде абразия берегов идет со скоростью от 10 до 15 футов в год. Эти данные взяты из работы В. Баскома (1966); аналогичных примеров можно привести очень много по наблюдениям других исследователей.

Кинетическая энергия волн огромна. Волны, высотой всего лишь 1,2 м, следующие друг за другом с интервалом 10 с, разбиваясь о берег, расходуют 22 тыс. л/с на 1 км береговой линии [Dubach, Taber, 1968], что только в 43 раза меньше мощности Днепрогэса! Следовательно, на каждые 40—50 км береговой линии на разрушение берегов работает свой «Днепрогэс», и перемалывание горных пород, слагающих берег, зависит только от эффективности измельчения. Эффективность измельчения (\mathcal{E}) — относительная величина, используемая в практических расчетах производительности мельниц; множитель \mathcal{E} численно равен количеству измельченного в 1 ч материала ($\text{т} \cdot \text{ч}^{-1}$), отнесенному к единице потребляемой мощности [Андреев и др., 1961, с. 325]. Эффективность измельчения во многом зависит от режима работы мельницы. Природная мельница работает в хорошо отрегулированном режиме. По наблюдениям Сочинской станции МПС (созданной из-за стремительной абразии берегов Черноморского побережья Кавказа, угрожавшей линии железной дороги), установлено упорядоченное движение измельчаемых материалов: крупная галька и обломки движутся вверх по склону в ту область, где волна разбивается о берег и совершает работу измельчения, а тонкая мусть выносятся за пределы действия волн. В процессе перемещения береговых наносов вверх по береговому склону происходит измельчение материала за счет взаимного истирания, обкалывания и шлифовки обломков, галечника или песка. Образующаяся при этом тонкая мусть выводится из процесса и не мешает измельчению. Наблюдения за поведением взвешенных в воде минеральных частиц в экспериментальных лотках и в природе выявили достаточно строгую закономерность: частицы размером менее 0,05 мм, будучи взмучены, не оседают даже при самых малых скоростях движения воды и выносятся за пределы активного волнения, где они получают возможность опуститься на дно.

Отмеченная закономерность осаждения минеральных частиц хорошо иллюстрируется Гаррелсом и Маккензи (1974, с. 147) графиком, показывающим время погружения минеральных частиц на глубину 100 м и путь, который может быть пройден частицей за время осаждения в горизонтальном водном потоке, двигающемся со скоростью 10 см/с. Непосредственные наблюдения показывают, что в волнопробойной зоне имеет место как перемещение обломочного материала вверх-вниз по береговому склону в направлении по нормали к береговой линии, так и вдольбереговые перемещения наносов. Геологическое значение

вдольберегового перемещения отмечено еще в 1908 г. В. А. Обручевым. Наибольшая средняя скорость перемещения гальки, наблюдаемая, кстати сказать, не при самых больших волнениях, достигает 150 м/сут. Волны исключительно больших штормов перемещают очень большие количества гальки, поток которой измеряется величинами до 1700 м³/сут. Вдольбереговое перемещение галечника в виде мощного потока с севера на юг у Сочи измеряется 30 000 м³/год [Зенкович, 1962]. Профессор Дж. Мунх-Петерсон, в течение почти 40 лет изучавший берега Дании, проводит следующую аналогию: «Картину переноса песка можно ясно себе представить, если рассматривать волны как экскаватор, а волновые течения — как конвейер, перемещающий разрыхленный экскаватором материал. Каждая волна — ковш поднимает песок и направляет его под некоторым углом на ленту конвейера». В умеренных метеорологических условиях мощность привода «природного конвейера», перемещающего песок от мыса Консептен до Лос-Анжелеса, составляет около 50 тыс. л. с. (на 100 миль) [Баском, 1966].

Многолетние наблюдения Инженерного корпуса США по нарастанию песчаной косы в Сента-Барбаре показали, что среднесуточное количество перемещающегося песка колеблется от 400 до 900 куб. ярдов в сутки, причем достаточно точными замерами размыва пляжей в области питания вдольберегового потока и нарастания косы, мешающей судоходству, установлено, что в процессе транспортировки теряется около 10% массы перемещаемого песка. Эту потерю следует рассматривать как измельченную до мути и вынесенную в зону осадконакопления. Взвешенные в воде тонкодисперсные частицы (мельче 0,05 мм) обязательно выносятся за пределы волноприбойной зоны и осаждаются вдоль шельфа. Именно в этой сравнительно узкой полосе (на долю шельфа приходится всего лишь 7% площади дна океана, а на долю полосы осадконакопления вдоль шельфа, вероятно, еще меньше) формируется основная масса морских осадочных пород. Об этом свидетельствуют, в частности, скорости современного осадконакопления в морских бассейнах. Сравнительные данные о скоростях накопления осадков имеются в работе В. Н. Сакса (1950). Так, в центральной части Черного моря скорость накопления известкового ила в 30 раз меньше, чем скорость накопления серой глины вблизи гористых берегов. Еще большая разница в скоростях осадконакопления наблюдается в Атлантическом океане: скорость накопления глобигеринового ила в северной Атлантике в 44 раза меньше скорости накопления терригенного ила у подножия материкового склона (например, вблизи атлантических берегов Англии), где, как мы отмечали выше, идет интенсивная абразия морских берегов, а поступление терригенного материала в виде твердого стока рек не имеет существенного значения.

Попробуем на основании имеющихся данных оценить хотя бы в первом приближении геологическое значение абразии морских берегов как источника тонкодисперсного терригенного материала, поступающего в области осадконакопления. Если принять установленную по наблюдениям Сочинской станции МПС минимальную годовую потерю пляжного материала (900 м^3 или 2000 т) за некоторую среднюю величину годового сноса с каждого погонного километра береговой линии и помножить ее на длину береговой линии Мирового океана, то ежегодное поступление терригенного материала за счет перемалывания материала в волноприбойной зоне составит не менее $2 \cdot 10^{10}$ — $2 \cdot 10^{11} \text{ т}$, что соответствует речному стоку. При этом подсчете сделано два допущения, причем оба — в сторону уменьшения. В качестве первого множителя взято минимальное количество материала, сносимого с пляжей внутреннего моря, на котором не выражены приливы-отливы, а накат волн значительно меньше, чем на берегах океанов. Длина береговой линии также принята по минимуму, который получается при замеры по картам. Эти замеры дают следующий порядок величин: длина береговой линии островов Дании более 8000 км , Британских островов (с Шотландией и Ирландией) — более 7000 км , Скандинавского полуострова от Ленинграда до Архангельска — более $10\,000 \text{ км}$, Пиринейского п-ова — более $12\,000 \text{ км}$ и Европы в целом — более $100\,000 \text{ км}$. Береговая линия суши в целом оценивается величиной порядка 10^7 — 10^8 км .

Столь обстоятельное рассмотрение абразии морских берегов вызвано двумя причинами. Во-первых, в геологической литературе явно недооценивается этот источник терригенного материала. В новейшей сводке относительное поступление материала в седиментационные бассейны за счет речного стока оценивается $88,6\%$ (72% — взвешенные частицы + $16,6\%$ — растворенные вещества), а за счет морской эрозии — только $1,0\%$ [Гаррелс, Маккензи, 1974].

Во-вторых, восстановление водорода воды в литогенезе рассматривается ниже с привлечением представлений об активации минеральных веществ измельчением, и волноприбойная зона моря — прекрасный пример природной мельницы, перерабатывающей до тонкой мути огромные массы горных пород.

Терригенное происхождение глинистых материалов морских отложений отмечено Твенхофелом (1936, с. 225, 227), подчеркнуто Л. В. Пустоваловым (1940), признавалось Н. М. Страховым и проходит красной нитью через всю работу Гаррелса и Маккензи (1974). В нижеследующих рассуждениях развиваются представления Л. В. Пустовалова об образовании глинистых минералов, как своеобразном физико-химическом процессе, химизм которого обусловлен механическими силами. Такое понимание соответствует смыслу выражения «геохимия механогенеза», использованному А. Е. Ферсманом (1934, с. 294) для

того, чтобы подчеркнуть геохимическое значение механических сил разрушения горных пород и переноса минеральных масс в гипергенезе.

С нашими представлениями о большом геологическом значении «мельничных процессов в волноприбойной зоне» можно не соглашаться, но нельзя не признавать, что весь материал, снесенный с континента или срезанный абразией морских берегов, обязательно подвергается переработке в волноприбойной зоне перед седиментацией. В частности, эта переработка выражается в измельчении до тонкодисперсной водонасыщенной минеральной взвеси, твердые компоненты которой активированы измельчением. Вне зависимости от того, как образовался тонкодисперсный материал и каким путем он попал в седиментационный бассейн, его концентрация и осаждение, как правило, происходит вне зоны действия волн за пределами шельфа. Именно здесь формируется основная масса осадочных пород, в составе которых подавляющее количество пелитов.

Огромные масштабы накопления глинистых пород в стратифере и высокая их химическая активность, обусловленная высокой степенью дисперсности, предопределяют ту исключительно важную роль, которую играют тонкодисперсные минеральные системы в земной коре. Минералообразование в тонкодисперсных водонасыщенных системах протекает в планетарных масштабах на протяжении всей геологической истории Земли, особенно в прибрежной зоне. В ходе береговых процессов возникают не только новые формы рельефа, но и новые горные породы, новые геологические тела. И именно здесь формировались (и, вероятно, формируются) месторождения многих полезных ископаемых осадочного генезиса. Процессы, протекающие в прибрежной зоне, имеют черты сходства с технологическими схемами обогатительных фабрик: измельчение и дезинтеграция исходных горных пород, классификация материалов по крупности, гравитационное разделение минералов, извлечение отдельных компонентов, основанное на химическом разложении и изменении растворимости, высадка растворенных компонентов вследствие изменений условий и, наконец, раздельное складирование «концентратов» и «хвостов обогащения». Концентраты полезных компонентов природной «обогатительной фабрики» образуют залежи полезных ископаемых осадочного генезиса, приуроченные, естественно, к узкой прибрежной полосе. Н. М. Страхов (1954) пишет: «В этой периферической рудообразующей зоне озер, морей и их лагун возникла по существу вся известная нам масса солей, подавляющая масса углей, железных и бокситовых руд, все фосфориты и осадочные марганцевые руды, подавляющая масса горючих сланцев и кремнистых пород (опок) и, наконец, наиболее чистые известняки и доломиты».

Обращаясь к вопросу о связи полезных ископаемых с оса-

дочными породами, А. Л. Яншин (1966) отмечает: «...как ни спорь, остается несомненным, что основное количество месторождений минерального сырья формируется в результате различных геологических процессов, протекающих на поверхности нашей планеты». Наиболее глубокие изменения магматогенных горных пород, протекающие на поверхности Земли, связаны с деструкцией минералов глубинного происхождения, разделением их на элементарные окислы, освобождением глинозема, кремнезема и окислов железа. Деструкция глубинных минеральных веществ с освобождением железа представляет для нас особый интерес в связи с обсуждаемым вопросом генерации водорода за счет окисления двухвалентного железа в пелитовых породах. Прежде всего следует обратить внимание на концентрацию железа в определенных фациях осадочных пород. «Подавляющее большинство морских глин — пишет Н. М. Страхов (1959) — сидеритовые и только сравнительно редкие черные илы, углистые сланцы и горючие сланцы образуют типичную пиритную фацию». Породы сидеритовой, сидерит-шамозитовой и шамозитовой фаций, а также пиритной фации отличаются повышенным содержанием закисного железа. Не будем останавливаться на природных механизмах образования осадков, концентрирующих двухвалентное железо: для обсуждения вопросов генерации водорода в литогенезе достаточно констатации факта освобождения Fe^{2+} из магматогенных минералов в гипергенезе и концентрация его в определенных литологических фациях в виде «свободной FeO », избежавшей окисления кислородом воздуха, но готовой к окислению во взаимодействии с другими окислителями. Не столь уж важен и вопрос о главном источнике материала, питающем область накопления пород, богатых свободной FeO , хотя на основании прямых наблюдений океанологов можно считать, что абразия морских берегов и переработка материала в волноприбойной зоне играют не последнюю роль в процессе формирования морских глин и других пород, содержащих сидерит, шамозит и сульфиды железа. Тонкое диспергирование в водной среде и сравнительно быстрое захоронение в субаквальных условиях, безусловно, в большей мере способствует, с одной стороны, деструкции магматогенных минералов, а с другой — сохранению свободной закиси железа. Сидерит, шамозит и моносulfид железа сохраняются в диагенезе. Исходя из представлений о дифференциации магматогенного минерального вещества в экзогенных процессах и принимая во внимание существование механизма обособления и концентрации закиси железа в определенных литологических формациях, опираясь на изменение кларка закисного железа при трансформации магматических пород в осадочные, нами предпринята количественная оценка генерации водорода в литогенезе. В основу развиваемой концепции положены представления об окислении закисного железа и сульфидной серы во

взаимодействии с водой в экзогенных условиях. Данный процесс связывается нами с изменением физического состояния и химических свойств минеральных веществ, подвергнутых тонкому измельчению. Поэтому экспериментальному исследованию генерации водорода при окислении минералов предпослано детальное рассмотрение механохимических эффектов, имеющих место при измельчении минеральных веществ или проявляющихся после их измельчения.

Краткий обзор механохимических эффектов, проявляющихся при измельчении минеральных веществ, нужен не только для обсуждения вопросов генерации водорода в литогенезе. Учитывая широкую распространенность тонкодисперсных минеральных систем в земной коре и принимая во внимание несомненную генетическую связь многих полезных ископаемых с пелитовыми породами, следует расширять и углублять наши знания о природных процессах, инициированных тонким измельчением минерального вещества.

2.2. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ, СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

Экспериментальное исследование физико-химических процессов, протекающих в тонкодисперсных минеральных системах, стало возможным в последние годы благодаря созданию высокоэффективной измельчительной техники, с одной стороны, и успехов механохимии неорганических веществ — с другой. Механохимия занимается изучением химических процессов, вызванных механическим воздействием и протекающих в твердом веществе особенно на его свежееобразованных поверхностях. Эти процессы проявляются в повышении реакционной способности твердых веществ, повышении их растворимости и изменений кристаллической структуры, вплоть до полной аморфизации вещества. Наблюдаемые явления связаны с механическим воздействием и имеют место как во время действия механических сил, так и после их приложения. Механическими способами химической активации твердых тел могут быть удар и трение. Систематическое объяснение внутренних причин механохимической активации — проблема будущего. В настоящее время основное внимание привлекают внешние эффекты механохимии, проявляющиеся в изменении химического состава и физических свойств твердых веществ, подвергнутых механическим воздействиям. Посредством механического воздействия на твердые тела удается инициировать и ускорять химические реакции. Известно, что энергичным перемешиванием в ступке возбуждаются некоторые твердофазные реакции, например образование сернистого железа из смеси серы и железных опилок.

Обычно стремятся связать механохимический эффект с переходом механической энергии в теплоту, и повышение химической активности пытаются объяснить повышением температуры реагирующих веществ. Это объяснение нельзя считать удачным. Например, хлорид ртути при нагревании возгоняется без разложения, но разлагается при медленном и осторожном растирании в ступке. Аналогично, галогениды серебра плавятся без разложения, но разлагаются при растирании. Разительным примером особого протекания реакций, вызванных механическим воздействием, является опыт с йодидом мышьяка, который плавится при нагревании, но взрывается при осторожном сматывании птичьим пером.

Приведенные примеры показывают, что активация веществ посредством механического воздействия отличается от активации посредством нагревания, и механохимические реакции обладают определенной спецификой, обусловленной физической природой удара и трения.

Ф. Энгельс, рассматривая в «Диалектике природы» удар и трение, обращал внимание на исчезновение в данном акте механического движения, которое исчезает как таковое, превращаясь в качественно отличные формы движения материи. «Таким образом, трение и удар приводят от движения масс, предмета механики, к молекулярному движению, предмету физики» (Энгельс, 1952, с. 79). И далее... «Трение производит теплоту, свет, электричество; удар — теплоту, свет, а может быть также и электричество».

Измельчение минеральных веществ посредством удара или растирания — не исключение в ряду других природных процессов и точно также сопровождается переходом механической энергии движения тел в молекулярное движение, дифференцируемое на теплоту, свет, электричество и т. д. Разогрев измельчаемых веществ — общеизвестное явление. Возбуждение звуковых колебаний также общеизвестно: бесшумного измельчения не бывает. Не менее известна и триболюминесценция — свечение при измельчении: яркие вспышки при ударах по горной породе — обычное явление. Экзоэлектронная эмиссия — поток электронов с поверхности свежесформированного скола — менее известное явление, но не менее часто встречающееся. Электризация минеральных веществ трением — специальный прием, используемый, например, в практике разделения смесей минералов. Минерал анальцит даже получил свое название, благодаря способности электризоваться при трении [Бетехтин, 1956, с. 904], а электризация частичек слюды при ее расщеплении проявляется очень наглядно.

Высказывания Ф. Энгельса, проиллюстрированные некоторыми примерами и выражающие сущность превращения механической энергии движущихся тел при ударе и трении в энергию движения молекул, атомов и электронов, позволяют опре-

делить измельчение как физический процесс изменения энергетического состояния вещества. Изменение запаса потенциальной энергии измельченного вещества обусловлено накоплением энергии вследствие увеличения свободной поверхности и аккумуляцией энергии в кристаллической решетке с одновременным расходом подводимой энергии на тепловые, световые и звуковые излучения и экзoeлектронную эмиссию. В дальнейшем наше внимание будет сосредоточено на изменениях физического состояния и химического состава измельчаемых веществ, а неизбежные потери энергии на попутные явления, сопровождающие измельчение, несмотря на их важность, оставим без детального анализа.

Проведенные к настоящему времени исследования позволяют составить достаточно полный перечень физико-химических изменений минерального вещества при диспергировании и привести соответствующие примеры, иллюстрирующие изменение состояния и свойств вещества вследствие приложения механических сил.

Рассмотрим характерные изменения строения и состава минералов при их измельчении.

1. Переход вещества в новую модификацию. Переход кальцита в арагонит при измельчении впервые установили Бурнс и Бредиг (Burns, Bredig, 1956). А. И. Цветков с соавторами (1964) повторили опыты предшественников и зафиксировали рентгеноструктурным анализом превращение кальцита в арагонит после 15 ч растирания 15 мг кальцита в ступке. Переход кальцита в арагонит при измельчении в вибромельнице исследовался Шрадером и Хоффманом (Schrader, Hoffman, 1966). Ими установлено, что фазовое равновесие (70% арагонита + 30% кальцита) устанавливается через 200 ч измельчения вне зависимости от того, какой из этих минералов взят в качестве исходного.

Интересные переходы, сопровождающиеся изменением цвета, описаны Хасимото и Ёсимото (1968), которые показали, что желтая разновидность сульфида и селенида кадмия при измельчении переходит в красную модификацию. При нагревании до 400°C полученные вещества трансформируются в исходную кристаллическую форму и вновь изменяют цвет.

2. Аморфизация вещества. Кристаллические вещества простого состава (кварц, графит и т. д.) при диспергировании аморфизуются. Первый признак аморфизации — исчезновение характерных линий на дебаеграммах. Детально аморфизацию веществ при тонком измельчении исследовал Г. С. Ходаков (1972). Им показано, что при измельчении кристаллического вещества от поверхности частиц вглубь развивается аморфизованная зона. Когда размеры частиц становятся близки к двойной толщине аморфизованного слоя, материал становится рентгеноаморфным.

Таблица 2.2

Результаты анализа исходных проб и продуктов их помола в воде

Мусковит	Время измельчения, мин	H ₂ O 105°	Потери при прокаливании			
			300°	600°	800°	1000°
Исходный	0	0,07	0,38	0,08	2,45	0,0
Измельченный	10	2,49	1,99	2,43	0,62	0,51
»	15	6,73	3,68	2,16	0,18	0,64
»	30	6,79	4,71	0,29	1,69	0,52

Примечание. Измельчение проводилось в планетарной мельнице ЭИ-2×150

3. Дегидратация и гидратация. Ярким примером дегидратации служит потеря воды при сухом измельчении гипса. Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при измельчении в планетарной мельнице теряет кристаллизационную воду и образует эмалеподобную массу, обволакивающую мелющие тела, в результате чего полностью прекращается измельчение. Это неоднократно наблюдалось нами при попытках получения тонкодисперсного гипса.

Напротив, при измельчении минеральных веществ в воде наблюдается их гидратация, в результате чего значительно возрастают потери при прокаливании. В табл. 2.2 отражаются результаты опытов по измельчению мусковита в дистиллированной воде [Кляровский и др., 1965].

4. Диссоциация карбонатов. Примером механохимической диссоциации карбонатов могут служить наши опыты [Молчанов и др., 1971]. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.3, в которой отражено изменение в содержании углекислоты в герметичных барабанах мельницы ЭИ-2×150, сконструированной по эскизному проекту автора и описанной в работе С. И. Голосова и В. И. Молчанова (1966). Как видно из приведенных данных, наблюдается определенная корреляция

Таблица 2.3

Содержание CO₂ в газовой фазе барабанов мельницы после измельчения карбонатов

Измельчаемый карбонат	Температура диссоциации, °С	Содержание CO ₂ в % после измельчения		
		10 мин всухую	25 мин всухую	10 мин в воде
Сидерит	500	15,70	33,41	16,25
Анкерит	700	4,06	5,25	2,07
Доломит	720	4,90	3,10	0,32
Кальцит	820	Не обн.	Не обн.	Не обн.

ция между выходом CO_2 и температурой термической диссоциации измельчаемого карбоната, но общее повышение температуры измельчаемой массы (особенно при измельчении в воде) значительно ниже 100°C .

5. **Реакции разложения сложных карбонатов — двойных солей.** При исследовании механохимической диссоциации карбонатов нами [Молчанов и др., 1971] методом дериватографии был обнаружен эффект расщепления сложных карбонатов на простые, например, доломит распадается сначала на кальцит и магнезит.

6. **Синтез карбонатов.** Петерс (1966) исследовал образование карбонатов при измельчении окислов щелочно-земельных металлов в среде углекислого газа и нашел, что при повышенном парциальном давлении CO_2 идет синтез карбонатов, а при вакуумировании барабанов мельницы — диссоциация. Хейнике и Сигрист [Heinicke, Sigrist, 1969] исследовали зависимость скорости прямой и обратной реакции $\text{CdO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CdCO}_3$ в зависимости от парциального давления CO_2 при различной мольной доле CdCO_3 в системе и описали условия протекания, как прямой, так и обратной реакции.

7. **Твердофазные реакции.** Имеется множество примеров твердофазных реакций, инициированных посредством измельчения. Среди них такие, как образование силиката натрия при совместном измельчении безводной соды с силикагелем [Петерс, 1966], образование шпинелей и хромшпинелидов при совместном измельчении соответствующих окислов, например, MgO , Al_2O_3 [Хауффе, 1963]. Нами воспроизведена реакция $\text{HgS} + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Hg}$ и получена металлическая ртуть при сухом измельчении киновари медными шарами в планетарной мельнице ЭИ-2×150 [Гусев и др., 1969].

Под руководством В. В. Болдырева особенно детально исследовались твердофазные реакции, инициированные измельчением. Проведенные исследования разложения нитратов щелочных металлов выявили своеобразие механического воздействия на реагент и показали отличие механохимического разложения от фото- и радиолиза [Болдырев и др., 1971]. Твердофазная реакция пирита с железом приводит к образованию пирротина [Болдырев и др., 1972]. В общем виде результаты работ этого коллектива исследователей изложены В. В. Болдыревым, Е. Г. Аввакумовым (1971).

8. **Ионное замещение.** Ионное замещение в минералах, инициированное тонким измельчением, впервые отмечено и исследовалось Д. К. Архипенко (1962). Ею установлено, что при измельчении слюд в стальных барабанах в воде происходит замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} или Al^{3+} на Fe^{3+} , а также K^+ оксонием (H_3O^+). Эти замещения не сопровождаются разрушением структуры исходного минерала: биотит, например, остается биотитом, но превращается в высокожелезистую разновидность.

9. **Изменение структуры и координационных чисел атомов в кристаллах при измельчении.** Экспериментально прослежено превращение диоктаэдрических слюд (мусковит) в триоктаэдрические слюды (биотит и вермикулит) при их измельчении в планетарных мельницах [Гусев и др., 1966].

10. **Деструкция минерального вещества при диспергировании.** Многочисленными исследованиями, проведенными в Институте геологии и геофизики, установлено, что первая стадия ионного замещения без разрушения структуры сменяется стадией глубокой перестройки измельчаемого материала. Так, например, измельчаемый нефелин переходит в альбит и далее в минералы группы каолинита [Гусев и др., 1971]. В самом общем виде процесс деструкции алюмосиликатов при их измельчении в водной среде представляется последовательным уходом сначала щелочных и щелочно-земельных металлов, затем элементов полуторных окислов и титана и, наконец, кремнезема. Конечной стадией механохимической деструкции минералов и горных пород являются аморфные гидратированные простые окислы SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. п.

Одна из разновидностей механохимической деструкции минеральных веществ при диспергировании—экстракция и селективное выщелачивание отдельных компонентов. Так, первым применением планетарной мельницы в практике лабораторных работ стало использование ее в качестве экстрактора-измельчителя. Экстракция с измельчением отличается большой эффективностью, сокращая, например, время экстракции битуминозных компонентов горных пород с 4—6 месяцев в аппарате Сокслета до 4—6 мин в ЭИ-2×150 [Голосов и др., 1963]. В развитие этого метода избирательного растворения отдельных компонентов при измельчении горных пород нами исследована возможность селективного выщелачивания нужных элементов из горных пород, например калия и алюминия из сыныритов. Проведенные исследования показали, что в определенных условиях возможно извлечь в раствор до 35% K_2O и до 50% Al_2O_3 , не растворяя полностью породу [Голосов и др., 1971].

11. Особого внимания заслуживают **механохимические реакции органических и неорганических веществ.** Чрезвычайно интересны реакции органических веществ на свежееобразованной поверхности металлов. При срезании алюминия в четыреххлористом углероде получается шестихлористый этан. Если различные металлы срезать в растворе жирных кислот, то образуются соответствующие мыла и даже благородные металлы образуют соли жирных кислот [Ясукацу, 1968]. Нами с А.А. Гонцовым получены медные соли олеиновой кислоты при измельчении минеральных веществ в медных барабанах в растворе олеиновой кислоты. Интересный пример изменения стеарата натрия на поверхности деформируемого стального стержня описан Ясукацу (1968). Показано, что стеарат натрия во время

растяжения стального стержня претерпевает глубокие изменения, в результате которых образуются, с одной стороны, органические вещества с укороченной углеродной цепью ($C_{14\dots}$), а с другой — с удлинённой ($C_{22\dots}$), причем выход новообразований связан со скоростью деформации стержня.

Итак, во время приложения механических сил происходят различные химические реакции и изменения строения вещества. Структура и строение вещества изменяются под действием непрерывно подводимой механической энергии и, в соответствии с принципом Ле — Шателье, направлены на поглощение подводимой энергии. Следовательно, при измельчении идет повышение энергетического потенциала вещества, обусловленное двумя слагаемыми: приростом энергии свободной поверхности и аккумуляцией энергии в зоне остаточного напряжения. Второе слагаемое есть энергия деформации кристаллической решетки или энергия изменения межатомных (межионных) расстояний. Изменение положения элементарных частиц, слагающих кристаллическое тело, подобное нарушениям, вызванным тепловыми колебаниями, возбуждается импульсами механической энергии, а их консолидация обусловлена закалкой — быстрым охлаждением или, точнее, отсутствием высокой температуры. Накопленная в зоне остаточного напряжения энергия может разрядиться трещиной или сколом с соответствующим переходом энергии в световые и звуковые колебания, кинетическую энергию упругого отскока и энергию новой поверхности. В общем случае процесс измельчения кристаллических упруго-хрупких тел состоит из непрерывно-прерывистого накопления энергии в зонах остаточного напряжения и скачкообразной разрядки аккумулированной энергии. Рассмотрим формы разрядки энергии, аккумулированной при измельчении минеральных веществ и проявляющейся после измельчения.

1. В качестве первого примера приведем результаты исследований изменения теплоты смачивания кварца после его измельчения. Известно, что кристаллический кварц по сравнению с аморфным кремнеземом имеет меньшую теплоту смачивания: первому соответствует 200 эрг/см^2 , а второму — от 600 до 800 эрг/см^2 . Х. Такахаси и К. Цуцуми (1968) сопоставили структурные нарушения кварца при его измельчении в вибромельнице с изменением удельного веса, удельной поверхности и теплоты смачивания. Результаты их исследований, приведенные в табл. 2.4, показывают, что по мере увеличения времени измельчения кварца в вибромельнице возрастала его аморфизация и удельный вес приближался к таковому силикагеля (2, 20). Нарушенность кристаллической решетки, выраженная через уширение полос на дебаеграммах, непрерывно возрастала; возрастала и удельная поверхность. Наблюдается непрерывное возрастание теплоты смачивания, но отношение теплоты смачивания к удельной поверхности показывает, что между этими ве-

личинами нет прямой связи. Точно такой же вывод напрашивается при рассмотрении результатов опытов по определению теплоты растворения солей или окислов в воде или кислотах. Исследования Т. Кубо (1968) показали, что при непрерывном возрастании удельной поверхности измельчаемых NaCl и ZnO теплота их растворения в воде и соляной кислоте колеблется. Эти колебания, видимо, отражают периодичность аккумуляции и разрядки энергии в деформационном объеме.

2. Повышение растворимости минералов, подвергнутых тонкому измельчению, детально исследовано Г. С. Ходаковым (1972) на примере кварца. По его мнению, растворимость кварца определяется свойствами аморфизованных слоев, но «...повышение растворимости таких аморфизованных слоев с увеличением длительности измельчения свидетельствует об изменении активности аморфного слоя». Иначе говоря, механическое воздействие на аморфизованное вещество начинает новый цикл накопления энергии, способной разряжаться, например, в виде повышенной растворимости.

Аналогичный процесс аморфизации и растворения касситерита исследовался ранее [Молчанов и др., 1971]. Касситерит измельчался в планетарной мельнице ЭИ-2×150, а затем растворялся в разбавленной HCl при подогревании на магнитной мешалке. Опыты показали, что измельчение касситерита приводит к повышению растворимости, причем почти все 100% олова переходят в раствор разбавленных минеральных кислот.

3. Тонкое измельчение минеральных веществ и изменение при этом их поверхностной энергии проявляется в изменении сорбционной способности порошков. Связь сорбционной способности порошка с площадью свободной поверхности — установленный факт, на котором основан способ определения свободной поверхности по сорбции аргона при температуре жидкого азота (метод БЭТ). Г. С. Ходаков обращает внимание на связь сорбционной способности с аморфизацией вещества в приповерхностных слоях, так как удаление активного поверхностного слоя кислотной промывкой резко снижает величину сорбции азота на кварце [Ходаков, 1972, с. 247].

Яркие примеры изменения сорбционной способности металлов под влиянием термической и механической обработок мож-

Таблица 2.4

Изменение свойств кварца в зависимости от времени его измельчения в вибромельнице [по Такахаши, Цуцуми, 1968]

Время, ч	Удельный вес, г/см ³	Нарушенность кристаллической решетки	Удельная поверхность S, м ² /г	Теплота смачивания Q, ккал/моль
0	2,65	0	—	050
50	2,50	0,21	13,1	210
100	2,45	0,29	14,0	680
150	2,38	0,33	16,2	1680
200	2,31	0,36	21,8	1620
300	2,30	0,38	20,2	3600
500	2,24	0,44	51,1	8990

но позаимствовать из работы Н. А. Балашовой и Г. Г. Жмакина (1962). Авторами показано резкое снижение адсорбции серной кислоты на платиновой жести при прокаливании ее до 700°C. Платина, изогнутая 5—10 раз, увеличивает свою сорбционную способность в 5—53-раза, а еековка, напротив, снижает сорбцию до 0,6—0,3 от величины сорбции исходной (не подвергнутой деформации) платиновой жести.

Описанные закономерности изменения сорбционной способности под влиянием измельчения, деформации и термического воздействия позволяют предполагать, что величина сорбции зависит не только от свободной поверхности, но и от состояния вещества в зоне остаточного напряжения

4. Изменение энтальпии вещества при его измельчении проявляется в понижении температуры плавления и спекания. В качестве примера можно сослаться на работу К. Майера (1972), в которой показано снижение температуры плавления металлов в зависимости от степени дисперсности.

Снижение температуры плавления минеральных веществ после измельчения, вероятно, столь же показательное, но систематические исследования в этом направлении нам не известны.

Изменение спекаемости порошков после их измельчения показано многими исследователями. Установлена зависимость прочности изделия от способа приготовления шихты и периодическое изменение прочности в зависимости от продолжительности измельчения.

В этом случае мы вновь встречаемся с периодичностью изменения активации вещества, для объяснения которой привлекается механизм зарядки-разрядки энергии в зоне остаточного напряжения. Развивая представления об аккумуляции энергии в «активированном деформационном объеме» [Майер, 1972], мы дополняем их представлениями о периодической разрядке остаточного напряжения с соответствующим периодическим изменением запаса «избыточной» энергии. Активация вещества посредством нарушения его кристаллической структуры достигает своих максимальных значений при определенном режиме работы измельчающего аппарата в условиях достаточно быстрого отвода тепла. Именно поэтому Р. Фрик и Е. Гвиннер [Fricke, Gwinper, 1938] образно назвали их «застывшими тепловыми колебаниями». Последующее снижение активности измельченных веществ обусловлено релаксацией остаточных напряжений. Скорость релаксации напряжений в кристаллических телах очень незначительна, но становится заметной при повышенной температуре. Опыты Г. С. Ходакова (1972) показали, что растворимость кварца, активированного тонким измельчением, упала после годовой выдержки в запаянной ампуле значительно меньше, чем после нагревания до 90°C, и даже выдержка кварца на воздухе снизила его активацию не так уж сильно.

Приведенные данные позволяют предполагать, что энергия в активированном деформационном объеме в «замороженном» виде сохраняется измельченным веществом достаточно долго и при соответствующих условиях аккумулированная энергия разряжается в химических реакциях. «Трение и удар порождают внутреннее движение соответственных тел,— молекулярное движение, дифференцирующееся в зависимости от обстоятельств на теплоту, электричество и т. д. Однако это движение

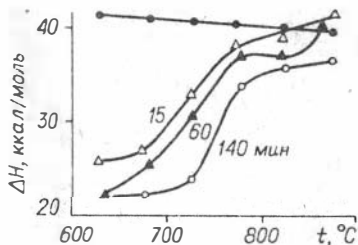


Рис. 2.3. Зависимость энтальпии термической диссоциации кальцита от температуры для порошков различной продолжительности измельчения [Шрадер, 1966]. Цифрами указано время активации (мин) в вибромельнице.

только временное: *cessanta causa cessant effectus*. На известной ступени все они превращаются в перманентное молекулярное изменение, химическое» (Энгельс, 1952, с. 235). Рассмотрим химические формы разрядки аккумулированной энергии.

1. Увеличение энергетического потенциала тонкодисперсного минерального вещества проявляется в снижении теплоты термической диссоциации карбонатов. В качестве примера резкого снижения теплоты термической диссоциации кальцита приведем результаты исследований Шрадера [Schrader, 1966], представленные на рис. 2.3. На графике показана зависимость энтальпии кальцита от температуры при различной продолжительности его активации в вибромельнице. Верхняя линия показывает, что энтальпия диссоциации кальцита, не подвергнутого активации, чуть заметно понижается с увеличением температуры, но не падает ниже 40 ккал/моль. Энтальпия тонкоизмельченного кальцита резко падает до 25,21 ккал/моль при 600°C.

2. Активация минеральных веществ посредством измельчения снижает температуру дегидроксилирования. Это явление проиллюстрируем на примере дегидроксилирования гидраргиллита. Для трехводного гидрата окиси алюминия характерны три эндотермических эффекта, проявляющихся при температурах 260, 340 и 560°C. Гидраргиллит, активированный измельчением в планетарной мельнице М-3*, не проявляет эндозффекта при 560°C уже после 1 мин измельчения; два других эндозффекта постепенно смещаются в область более низких температур по мере увеличения времени измельчения и в конечном счете после 30 мин измельчения на дериватограмме

* Описание мельницы М-3 приводится в работе С. И. Голосова и В. И. Молчанова (1966).

фиксируется только один эндоэффект при 150°C [Гусев и др., 1977].

3. Энергия, накопленная веществом во время диспергирования, проявляется в изменении кинетического фактора некоторых реакций, которые являются термодинамически выгодными, но протекают слишком медленно. Например, металлическое железо должно реагировать с водой, вытесняя водород, но эта реакция при 25°C практически не идет. Чтобы изменить кинетику реакции, железо нагревают до красного каления и над ним продувают водяной пар. В этих условиях реакция термодинамически не выгодна, но протекает достаточно быстро и в нужном направлении, благодаря удалению из зоны реакции образующегося водорода. На этом основан железо-паровой способ промышленного получения водорода. Нами показано, что металлическое железо, активированное измельчением, достаточно быстро реагирует с водой при комнатной температуре, и реакция железо + вода может рассматриваться как практически важная*.

4. Тонкое измельчение является средством снижения энергетического барьера, препятствующего протеканию некоторых термодинамически выгодных реакций. Активация веществ измельчением позволяет показать, как безопасные, на первый взгляд, смеси минеральных веществ становятся взрывоопасными и реагируют с экзотермическим эффектом, вызывающим саморасплавление и даже взрыв. Примером таких бурно реагирующих смесей служат смеси окислов щелочно-земельных металлов с нитратами, сульфатами и другими солями кислородных кислот. Исследование спокойно протекающих реакций таких смесей показало, что реакция начинается при некоторой характеристической температуре, не зависящей от природы соли, но зависящей от предварительной активации при измельчении. Если соль способна к фазовым превращениям, то бурная реакция начинается при более низкой температуре, близкой к температуре фазового перехода [Хауффе, 1963].

Аналогично солям кислородных кислот, с окислами щелочно-земельных металлов реагируют шпинелиды, причем температура начала реакции зависит опять-таки от степени активации веществ при измельчении.

5. Нами было замечено, что повышение химической активности минеральных веществ после диспергирования проявляется в ускорении окислительно-восстановительных реакций, вследствие чего многокомпонентная система, включающая твердую, жидкую и газообразную фазы, стремится к электрохимическому равновесию. Дальнейшие исследования показали, что для прогнозирования и анализа процессов, протекающих в

* «Механохимический» способ получения водорода из воды защищен авт. свид. № 264360 [Молчапов, 1969].

тонкодисперсных минеральных системах, удобно пользоваться диаграммами М. Пурбэ [Pourbaix, 1963], строящимися в координатах $pH-Eh$.

6. Повышение химической активности измельченных минеральных веществ проявляется в **изменении их сорбционной способности**. Принято различать физическую адсорбцию, вызванную силами притяжения, и хемосорбцию. Изменение физической сорбции, прямо связанной с изменением свободной поверхности измельчаемого вещества, уже рассмотрено выше. Здесь следует рассмотреть хемосорбцию, понимая под этим сорбцию ионов или адсорбцию с диссоциацией сорбата или адсорбцию с обменом электроном. Очевидно, хемосорбция представляется как химическое взаимодействие сорбента и сорбата. Например, молекулы кислорода или N_2O , сорбируясь на поверхности вещества, способны захватывать электроны; напротив, водород или CO — отдавать электроны. Переход электрона от сорбента к газу (или наоборот) происходит в силу средства реагирующего газа и электрона, определяемого положением электронного обменного уровня, а также потенциалом Ферми. Здесь уместно напомнить об «эффекте туннелирования», суть которого сводится к тому, что в результате механохимической активации вещества переход электрона совершается без преодоления энергетического барьера, что существенно облегчает взаимодействие веществ. Видимо, так следует объяснять известные эффекты, когда даже инертный газ реагирует с активированным сорбентом и при десорбции выделяется в новом виде. Например, опытами Г. С. Ходакова установлено, что объем газа, выделенного при нагревании графита, активированного тонким измельчением, значительно превосходит объем сорбированного азота. Этот избыток автор объясняет образованием соединений азота с углеродом, десорбирующихся при нагревании [Ходаков, 1972].

О диссоциации воды и метанола на поверхности измельченного кварца имеется ряд сообщений; установлено, что газ, выделяющийся при прокаливании гидратированного кварца, является водородом [Ходаков, 1972].

7. Повышение химической активности измельченных веществ проявляется также в **повышении их каталитической активности**, что объясняется, с одной стороны, увеличением площади свободной поверхности, а с другой — повышенной сорбционной способностью. В настоящее время принято считать, что диспергирование катализаторов способствует повышению их активности, хотя Д. Гендзи (1968), ссылаясь на опыты Такахаси, пишет о случаях отрицательного влияния измельчения на каталитическую активность.

8. Заслуживают особого рассмотрения **реакции диспропорционирования** на поверхности твердых веществ, активированных тонким измельчением. Диспропорционирование — своеобраз-

разный тип реакций, в которых одновременно протекает восстановление-окисление одного из элементов, например, $2\text{CO}(\text{г}) = \text{C}_{(\text{тв})} = \text{CO}_2(\text{г})$. В данной реакции углерод и восстанавливается, и окисляется. Исследование реакций диспропорционирования в тонкодисперсной минеральной среде представляет интерес в связи с проблемой нефтеобразования. Для решения некоторых вопросов нами совместно с А. Д. Бондарем проведена серия опытов с целью определения изменений метана, контактирующего с активированным минеральным веществом (кварц, гематит, магнезит, флогопит, бентонит). Активация минерального вещества проводилась путем его измельчения с охлаждением барабанов через каждые 10 мин (суммарное время измельчения 30 или 60 мин). После измельчения — выдержка 3—6 сут при комнатной температуре. Газовый анализ показал, что в составе газовой смеси после опытов появляются новые углеводороды до $\text{C}_5\dots$, и возрастает количество гомологов метана (присутствующих в малых дозах и в исходном метане). Особенно заметные изменения состава газовой фазы наблюдаются при измельчении смеси кварц + торф и кварц + бурый уголь в воде, что позволяет говорить о реакциях диспропорционирования при взаимодействии метана с минеральным и органическим веществом, активированным измельчением [Бондарь, Молчанов, 1971].

9. Интересный эффект последствия, выражающийся в коренном изменении характера последующих реакций, установлен недавно [Смагунов и др., 1976]. При изучении окисления пирита методами высокотемпературной рентгенографии установлено, что пирит, активированный сухим измельчением в планетарной мельнице, окисляется с образованием сульфата железа, в то время как тот же пирит, тонко измельченный растираемым в ступке в спирте, окисляется по обычной схеме, образуя окислы железа и выделяя сернистый газ.

Приведенный обзор изменений свойств и состава веществ показывает многообразие физико-химических процессов, протекающих под влиянием механических сил, например, при измельчении, или имеющих место в тонкодисперсной минеральной среде. Некоторые из рассмотренных явлений не были известны ранее; большинство из них — не описано в геологической литературе, а геологическое значение физико-химических процессов, инициированных тонким измельчением минеральных веществ, явно недооценивалось. Геологическое значение активации минеральных веществ посредством измельчения и сейчас еще не принимается во внимание главным образом потому, что еще не сложились четкие представления о формах аккумуляции энергии в измельченном веществе и «прочности консервации» избыточной энергии в тонкодисперсных минеральных системах. Учитывая отсутствие информации об активации минеральных веществ посредством измельчения в при-

родных процессах, мы сочли нужным дополнить описание механохимических эффектов разбором ступеней активации вещества и обсуждением форм активации в геологическом плане.

Как уже было сказано выше, изменение запаса потенциальной энергии измельченного вещества, его активация, выражается двумя слагаемыми: первое представляет изменение поверхностной энергии, второе — изменение внутренней энергии. Активация веществ посредством измельчения протекает последовательными ступенями, причем переходы от одной ступени к другой обусловлены сложными причинно-следственными связями. В достаточно упрощенном виде последовательные ступени активации можно представить схемой, в которой следствии первопричины, в свою очередь, становится причиной очередного следствия:

Причина	Следствие
1. Механическое воздействие на твердое тело посредством удара или трения с силой, не превышающей его предела прочности.	1. Формирование зон остаточных напряжений, аккумулирующих энергию в виде «нарушений в строении, подобных нарушениям, вызываемым тепловыми колебаниями».
2. Разрядка энергии зон остаточных напряжений.	2. Образование новой поверхности, сопровождающееся эмиссией электронов и излучением энергии в виде звуковых, световых и электромагнитных волн, а также аккумуляцией энергии в приповерхностном слое.
3. Разрядка энергии зон остаточных напряжений и поверхностной энергии.	3. Физические превращения вещества, такие, как переход в другую кристаллическую форму, изменение координационного числа, аморфизация и др.
4. Изменение физического состояния и химических свойств и состава веществ, подвергнутых сверхтонкому измельчению.	4. Различные эффекты последствия, такие, как, например, снижение теплот плавления, спекания, термической диссоциации, растворения или повышение теплоты смачивания, сорбционной емкости, растворимости, реакционной способности и т. п.

Представив активацию при измельчении в виде такой многоступенчатой лестницы, можно в первом приближении оценить геологическое значение тех или иных форм аккумуляции энергии в измельченном минеральном веществе и дать относительную количественную оценку времени хранения «законсервированной» энергии.

Если активация вещества выражена в формировании зон остаточного напряжения, предшествующих разрушению, то

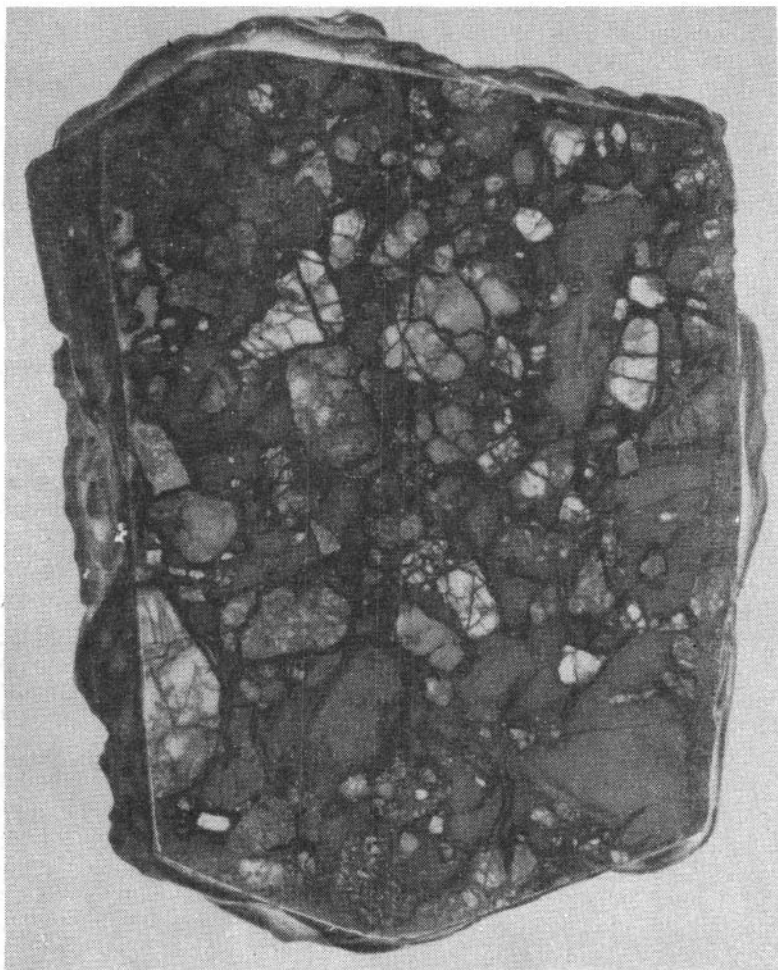


Рис. 2.4. Брекчия. Вторичный лимонит «разрывает» по зонам остаточных напряжений неокатанные обломки кварца и слегка окатанные обломки сидерита.

аккумулированная энергия сохраняется сравнительно недолго и только в условиях невысоких температур; повышение температуры более чем на 100°C резко увеличивает скорость релаксации остаточных напряжений и сокращает время существования зон остаточного напряжения. Тем не менее мы имеем немало наблюдений, которые позволяют говорить о проявлении энергии зон остаточных напряжений в геологических процессах. На рис. 2.4 представлена брекчия, в которой вторичное образование (гидроокислы железа) разрывало окатанные и неокатанные

танные обломки кварца и сидерита по зонам остаточных напряжений, подобно тому, как капля воды рвет стекло по следу алмаза. Это явление Г. Л. Поспелов (1972) определил термином «автодиспергация» и придавал ему большое геологическое значение.

Если активация вещества обусловлена тонким измельчением и связана главным образом с увеличением поверхностной энергии, то ни длительная выдержка, ни нагревание (разумеется, до температур, не превышающих точки плавления, спекания или фазового перехода) не снимут активности измельченного материала, но она проявится в процессах, идущих с сокращением свободной поверхности, таких как образование оолитов, конкреций и т. п. стяжений вещества. Влияние поверхностной энергии может быть замерено непосредственно, например, с помощью дериватографии. Отмечено, что термограммы мела и пелитоморфного известняка «отличаются от таковых для исландского шпата и мрамора, т. е. крупнокристаллических образований карбоната кальция, снижением начала температуры диссоциации приблизительно на 50°C» [Цветков и др., 1964, с. 24].

Если активация вещества измельчением привела к образованию аморфного вещества, то аккумулированная при этом энергия будет сохраняться до тех пор, пока физико-химические условия не станут благоприятными для образования кристаллической фазы. К примеру, если кварц измельчен до дисперсности 100 м²/г и при этом полностью превращен в аморфный кремнезем, то его потенциальная энергия увеличена на сумму: поверхностная энергия (18,6 кал/г) + энергия аморфизации (25 кал/г) = 43,6 кал/г. Запаса этой энергии вполне достаточно, чтобы нагреть данное вещество до температуры 250—300°C, и эта энергия выделится при кристаллизации.

Если при механическом воздействии имел место переход вещества в новую кристаллическую модификацию, например, киноварь → метациннабарит* то аккумулированная при этом энергия, равная разности теплот образования (0,62 ккал) этих сульфидов ртути, сохранится как угодно долго, но выделится скачком при нагревании до точки обратного перехода в исходную кристаллическую форму.

Если в процессе измельчения произошла деструкция минерального вещества на простые окислы (SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO), то выделение энергии произойдет лишь при образовании новых соединений, например, шпинелей MgO + Al₂O₃ → MgAl₂O₄.

* Переход киноварь → метациннабарит при ударной нагрузке исследовался В. И. Васильевым (1964) и однажды наблюдался нами при измельчении, а присутствие метациннабарита в аллювиальных отложениях позволяет предполагать его «механохимическую» природу.

Приведенных примеров, вероятно, достаточно для того, чтобы выделить формы аккумуляции энергии «непродолжительного срока хранения» и формы со сколь угодно продолжительным сроком консервации энергии. Геологическое значение всех форм активации минерального вещества посредством его измельчения после рассмотренных примеров вряд ли можно ставить под сомнение.

Развиваемые нами взгляды на аккумуляцию энергии при измельчении очень близки к взглядам В. И. Лебедева, развитым в ряде работ [Лебедев, 1956; Белов, Лебедев, 1957; и др.], и отличаются от них только в одном: В. И. Лебедев берет первопричину — солнечную энергию, а изменение запаса потенциальной энергии минералов за счет связей $Al-O$ и $Si-O$ в кристаллической решетке трактует как аккумуляцию солнечной энергии. В данной работе мы стремимся показать, что солнечная энергия сначала трансформируется в механическую энергию текущей воды или волн, а механическая энергия аккумулируется в кристаллических телах в различных формах, в том числе и в изменении строения кристаллической решетки алюмосиликатов с переходом Al в октаэдрические позиции, образования связи $[SiO_2]_{\infty}$, но полностью разделяем утверждение Н. В. Белова и В. И. Лебедева (1957) о том, «...что минералы с максимальным запасом энергии за счет связи $Al-O$ и $Si-O$ образуются не в недрах, а в зоне выветривания» и что «Аккумулированная минералами осадочных пород энергия погружается в недра, где она может освободиться».

2.3. РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Теоретическое обоснование возможности восстановления водорода в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных тонким измельчением минеральных веществ, вытекает из анализа механохимических явлений. Тонкое диспергирование минералов и горных пород повышает энергетический потенциал вещества, что влечет за собой повышение химической активности.

Повышение химической активности, в частности, проявляется стремлением к равновесию между твердой, жидкой и газообразной фазами многофазной системы, а также электрохимическому равновесию между компонентами, способными к окислительно-восстановительным реакциям. Указанные проявления механохимической активации и особенно стремление системы к электрохимическому равновесию открывает воз-

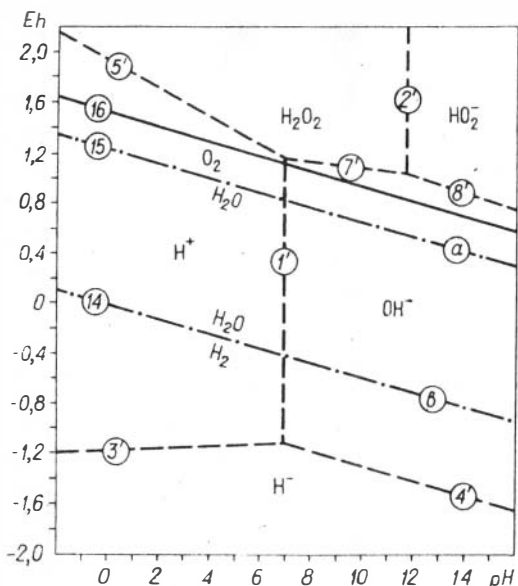
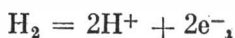


Рис. 2.5. Диаграмма равновесий в системе H—H₂O—O [Пурбе, 1963].

возможность расчетного обоснования генерации водорода при окислении минеральных веществ, активированных посредством тонкого измельчения в воде. Обоснование восстановления водорода при комнатной температуре вытекает из анализа диаграммы Пурбэ (рис. 2.5), графически отражающей в координатах рН—Eh равновесия водород-кислородных соединений при 25°C и 1 атм суммарного давления. Диаграмма Пурбэ представляет графическое выражение уравнений зависимости электродных потенциалов от активности ионов и соотношения между активностями ионов, находящихся в равновесии с твердой фазой, т. е. являются диаграммами состояния «элемент — вода» в координатах Eh—рН. Они графически отражают зависимость электродных потенциалов от рН раствора для реально устанавливающихся равновесий. Диаграммы состоят из областей, разграниченных между собой линиями равновесия, отвечающими уравнению термодинамической устойчивости системы при 25°C и давлении 1 атм. Точкам, лежащим в той или иной области, отвечает одна термодинамически устойчивая фаза. Конкретно, область, в которой вода термодинамически устойчива, ограничена двумя прямыми, отвечающими уравнениям:



линия (а) $Eh = 0,000 - 0,0591pH - 0,0295 \lg P_{H_2}$ (нижняя граница устойчивости воды);



линия (b) $Eh = 1,228 - 0,0591pH + 0,0147 \lg P_{O_2}$ (верхняя граница устойчивости воды).

Эти линии отвечают электрохимическим равновесиям воды с продуктами ее восстановления — водородом (линия а) и окисления — кислородом (линия b) при давлении этих газов, равном 1 атм. При потенциалах, лежащих вне этой области, вода термодинамически неустойчива: она либо окисляется, либо восстанавливается. В окислительных условиях (выше линии а) происходит окисление воды до перекиси водорода. Ниже линии b в восстановительных условиях происходит восстановление водорода и его выделение в газообразном состоянии. Поле устойчивости молекулярного водорода, располагаясь ниже поля устойчивости воды, ограничено снизу линиями 3' и 4', характеризующими верхний предел условий существования гидридов. Положение нанесенных на диаграмму границ полей устойчивости определяется уравнениями, приведенными ниже с сохранением нумерации автора [Pourbaix, 1963]:

1'. H^+/OH^-	$pH = 7$
2'. H_2O_2/HO_2^-	$pH = 11,63$
3'. H^-/H^+	$Eh = -1,125$
4'. H^-/OH^-	$Eh = -0,711 - 0,591 pH$
5'. H^+/H_2O_2	$Eh = -1,776 - 0,0866 pH$
7'. OH^-/H_2O_2	$Eh = 1,326 - 0,0295 pH$
8'. OH^-/HO_2^-	$Eh = 1,706 - 0,0591pH$
14. $H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,000 - 0,0591pH - 0,0295 \lg P_{H_2}$
15. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$Eh = 1,228 - 0,059pH + 0,0147 \lg P_{O_2}$

Линия b, нанесенная на диаграмму, является частным выражением уравнения (14), построенного для условия, когда парциальное давление водорода равно 1 атм и последний член уравнения (14) обратился в нуль. Линия а на диаграмме соответствует частному случаю уравнения (15), когда парциальное давление кислорода $P_{O_2} = 1$ атм.

Итак, в верхней части диаграммы, соответствующей окислительным условиям, располагаются поля устойчивости перекисных соединений водорода — H_2O_2 и HO_2^- .

Ниже располагается поле устойчивости воды, в пределах которого сосуществуют положительные ионы водорода и отрицательные гидроксил-ионы, равновесие между которыми принято за меру кислотности-щелочности водного раствора.

В восстановительных условиях ниже поля устойчивости воды происходит восстановление водорода и выделение его

в виде газа. Выделяющийся водород находится в равновесии с водой и окислом того элемента, который вытеснил водород.

В нижней части диаграммы располагается поле гидридов, в пределах которого устойчивы соединения металлов с водородом. Вода по отношению к гидридам выступает как окислитель, и продуктом реакции гидрида металла с водой является молекулярный водород.

Пользуясь представленной диаграммой, нетрудно определить условия восстановления водорода, входящего в состав воды: водород восстановится до молекулярного при взаимодействии воды с восстановителем, поле устойчивости которого располагается ниже поля устойчивости воды. Такими восстановителями служат многие металлы, а также гидриды, нитриды и карбиды металлов. Нет необходимости останавливаться на взаимодействии воды с перечисленными веществами, так как эти вопросы детально рассматриваются в курсах химии, а наше внимание приковано к вопросам взаимодействия воды с минеральными веществами, выступающими в роли восстановителя. Теоретический анализ окислительно-восстановительных реакций, приводящих к восстановлению водорода вследствие окисления железосодержащих минералов, представлен на рис. 2.6 в виде диаграммы Пурбэ, построенной для самородного железа, карбоната железа (сидерита) и окислов (магнетита и гематита).

Как видно из приведенной диаграммы, поля устойчивости магнетита и сидерита частично располагаются ниже линии *b*, т. е. за пределами поля устойчивости воды. Иначе говоря, образование сидерита и магнетита в определенных условиях сопровождается выделением водорода, и сидерит или магнетит способны реагировать с водой, вытесняя водород. Образование магнетита путем окисления железа в воде по схеме



сопровождается выделением водорода. Изменение свободной энергии данной реакции

$$\Delta F_{\text{реак}}^{\circ} = -242,4 + 4 \cdot 56,69 = -15,64 \text{ ккал,}$$

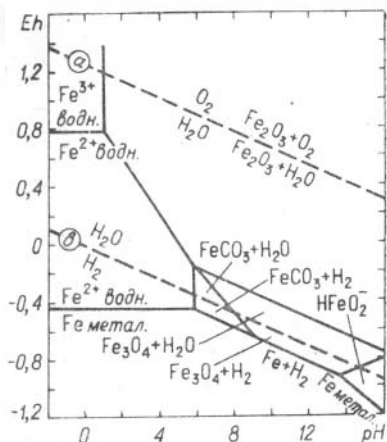
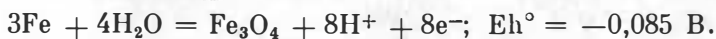
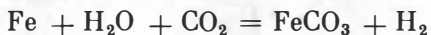


Рис. 2.6. Диаграмма равновесий в системе железо—вода—карбонат—окислы [Гаррелс, Крайст, 1968].

т. е. реакция экзотермична и протекает самопроизвольно при 25°C. Стандартный электродный потенциал полуреакции



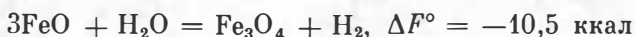
Аналогично образование сидерита по схеме



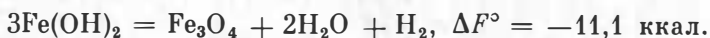
протекает с выделением водорода. Изменение свободной энергии реакции отрицательное ($\Delta F_{\text{реак}}^\circ = -10,11$ ккал), и стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3 + 2\text{e}^-$ равен $E_h^\circ = -0,756$.

Самородное железо хотя и встречается в природе, но не относится к числу распространенных минералов, поэтому реакции железа с водой не представляют большого интереса при обсуждении геологических вопросов. Значительно больший интерес представляют реакции соединения закисного железа с водой и водными растворами.

Рассмотрим основную реакцию образования магнетита при окислении вюстита — природного соединения закисного железа:



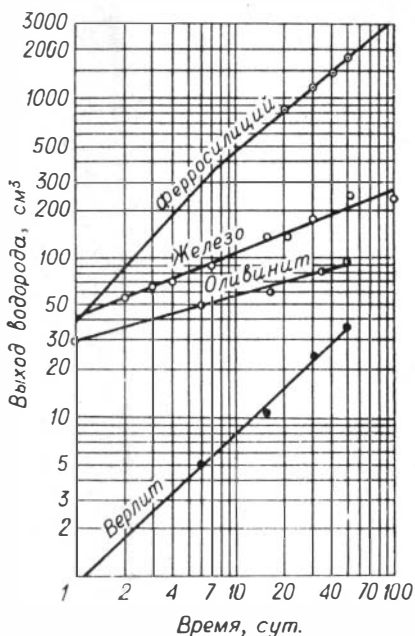
Эта реакция, судя по величине изменения свободной энергии, должна протекать при стандартных условиях, но более интенсивно протекает при нагревании [Реми, 1974], а также при повышении щелочности водного раствора. Повышение щелочности системы с двухвалентным железом приводит к образованию гидрозакиси железа — вещества метастабильного и разлагающегося на магнетит, воду и водород:



«При общем давлении 1 атм осадок гидрозакиси железа в конце концов разложится с образованием магнетита, причем водород будет пузырьками выделяться из системы до тех пор, пока процесс разложения не закончится» [Гаррелс, Крайст, 1968, с. 162—163].

Итак, превращение вюстита и гидрозакиси железа в магнетит должно протекать с выделением водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Этому способствует повышение щелочности водного раствора. В щелочной среде все соли двухвалентного железа гидролизуются и затем переходят в магнетит по описанной схеме. Исходя из этого, можно предположить, что минералы, содержащие закисное железо, после механохимической активации будут реагировать с водой, вытесняя водород. Роль механохимической активации в данном случае сводится к разрушению исходного вещества, высвобождению Fe^{2+} и образованию гидрозакиси железа. При тонком диспергировании алюмосиликатов складываются условия

Рис. 2.7. Динамика выделения водорода после измельчения ферросилиция, железа и горных пород в мельнице М-3 (время измельчения 60 мин в воде).



для перехода двухвалентного железа в гидроокись с последующим превращением ее в гидроокись и вытеснением эквивалентного количества водорода. Иначе говоря, расчетные данные дают основание предполагать возможность генерации водорода после механохимической деструкции алюмосиликатов, содержащих закисное железо. Генерация водорода в данном случае обусловлена окислением FeO во взаимодействии с водой.

Первым объектом исследований окислительно-восстановительных реакций, инициированных тонким измельчением, явилось изучение окисления ферросилиция и железа в тонкодисперсном состоянии. Реагирующий с водой металл натирался вследствие износа мелющих тел при измельчении твердых абразивных минеральных веществ.

Результаты опытов по генерации водорода вследствие взаимодействия натирающихся металлов и воды представлены в табл. 2.5 и на рис. 2.7.

Как видно из экспериментальных данных, выход газа после 30-минутного измельчения на мельнице М-3 составляет от 700 до 4000 см³, причем водород является господствующим газом смеси. При измельчении минералов с помощью чугуниной дроби в составе газовой смеси в заметных количествах присутствует метан, образующийся при окислении карбидов железа во взаимодействии с водой. Стальная дробь содержит значительно меньше углерода, и в составе газов отсутствуют предельные углеводороды, но иногда в малых количествах обнаруживается примесь непредельных углеводородов. Изучение этого же процесса с помощью ЭИ-2×150 при загрузке в барабаны по 10 г абразива, 100 г стальной дроби и 100 г воды дает следующие результаты: после 30 мин измельчения выделяется около 100 см³ газа, в составе которого 79% водорода и 19% азота; после дополнительного измельчения в течение 15 мин — еще 70–80 см³ газа, в составе которого около 90% водорода,

Таблица 2.5

Состав атмосферы герметичных барабанов при измельчении некоторых веществ в воде

№ опыта	Измельчаемый материал	Выход газа, см ³	Состав газа, об. %										
			CO ₂ , H ₂ S	CO	O ₂	N ₂	H ₂	C _n H _{2n}	CH ₄	C _n H _{2n+n}	He, Ne	Ar, Kr, Xe	Σ
ч91	Топаз	1400	17,27	0,0	0,0	17,25	53,9		11,5		В сумме с азотом		99,9
ч92	Топаз (дубль)	1200	13,59	0,0	0,0	20,09	52,3		13,05		То же		99,84
ч93	Микроклин	700	23,62	0,0	0,0	34,3	35,7		6,43		»		100,04
с101	Полевой шпат	710	1,03	0,0	2,18	33,75	62,5	0,14	0,0	0,0	9 · 10 ⁻⁴	0,344	99,995
с102	» »	1160	0,58	0,0	0,73	20,72	77,5	0,15	0,0	0,0	2 · 10 ⁻³	0,314	99,996
с105	Кварц кристаллический	2120	0,0	0,0	0,40	11,30	88,0	0,0	0,0	0,0	1 · 10 ⁻³	0,298	99,999
с106	Кварцевое стекло	1850	0,6	0,0	0,90	12,99	85,0	0,0	0,0	0,0	1 · 10 ⁻³	0,508	99,996
с107	Сталь-3, опилки	4000	0,0	0,0	0,60	6,55	92,5	0,0	0,0	0,0	2 · 10 ⁻³	0,344	99,996

Примечание. 1) ч91, ч93 анализировались методом поглощения газов; аналитик Н. А. Шугурова. Пробы газов от с 101 и далее анализировались в газоаналитической лаборатории СНИИГТимСа.

2) в этой и следующих таблицах литеры в номере опыта обозначают материал, из которого изготовлены мелющие тела: ч — чугун, с — сталь.

менее 10% азота, менее 0,5% кислорода, 0,3% CO и 0,2% CO₂; далее при спокойном состоянии в комнатных условиях ежесуточное выделение водорода составляло от 40 до 50 см³ в продолжение 2—3 месяцев, причем количество газов-примесей к водороду становилось исчезающе малым.

Итак, ферросилиций и железо, будучи активированы посредством тонкого измельчения, реагируют с водой, вытесняя водород. Вторым объектом наших исследований стали минералы и горные породы, богатые закисным железом. Для исследования окисления активированных измельчением минералов и горных пород, содержащих FeO, взяты медные барабаны и медная дробь. Спектральным анализом установлено, что в меди содержится примесь кремния (менее 0,1%) и менее 0,001% магния, железа и марганца, около 0,003% никеля и свинца, 0,002% серебра, 0,005% олова и около 0,02% цинка. Некоторые из этих металлов-примесей могут реагировать с водой, вытесняя водород, и, кроме того, сама медь содержит окклюгированный водород [Галактионова, 1959]. Учитывая возможность выделения водорода вследствие побочных явлений, имеющих место даже при измельчении минеральных веществ с использованием медных барабанов и медной дроби, мы предварительно провели серию опытов в стекле. Эти опыты должны были дать ответ: идет или не идет окисление природных соединений закисного железа в водной среде с выделением водорода. Для опытов взяты реактивы и природные соединения, богатые закисным железом. Вещества кипятились в водных растворах без доступа воздуха. Затем из сосуда отбиралась проба газа для анализа на хроматографе: появление водорода в составе исходной (воздушной) смеси газов свидетельствовало о протекании реакции окисления FeO во взаимодействии с водой. Этим опытам предшествовали холостые опыты, ставившиеся с целью доказать, что исходные вещества не содержат свободного водорода и не реагируют со стеклом (табл. 2.6). Как показали опыты, генерация водорода имеет место при взаимодействии солей закисного железа с водой в щелочных растворах или в присутствии кальцита, стабилизирующего значение pH = 8,2. Кипячение раствора FeCl₂ не сопровождается генерацией водорода, если водная среда имеет pH < 8. Генерацию водорода при кипячении FeO в слабом растворе соляной кислоты следует объяснить взаимодействием HCl с металлическим железом, некоторое количество которого (до 2,5%), согласно паспортным данным, может содержаться в реактиве.

В табл. 2.6 отражены результаты опытов по генерации водорода или взаимодействию закисного железа с кристаллизационной водой, выделяющейся при нагревании кристаллогидратов. Эти опыты являются продолжением исследования генерации водорода при окислении соединений закисного железа в области температур выше 100°C, но ниже температуры про-

Генерация водорода при кипячении и нагревании химических веществ и минералов, богатых двухвалентным железом

№ п/п	Реагирующее вещество	Количество H_2 , об. %	Примечание
<i>Выделение водорода при кипячении</i>			
1	$FeCl_2 + H_2O$	Не обн.	
2	$CaCO_3$ в 5 %-ном растворе $FeCl_2$	»	Образуется $FeCO_3$
3	$CaCO_3$ в 5 %-ном растворе $FeCl_2$ (избыт.)	»	» »
4	$CaCO_3$ (избыт.) в 5 %-ном растворе $FeCl_2$	»	» »
5	$FeCl_2 + NaOH$	0,05	pH=14
6	$FeCl_2 + NaOH$	0,076	pH=12
7	$FeSO_4 + NaOH$	0,05	pH=14
8	$FeCl_2 + NaOH$	0,1	pH=10
9	$FeO + H_2O + CaCO_3$	0,251	pH=8,2
10	$FeO + H_2O + HCl$	0,377	pH=6,8
<i>Нагревание в вакуумированной пробирке</i>			
11	$FeSO_4 + aq$	Не обн.	
12	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	»	
13	$FeSO_4 + CaCO_3 + aq$	»	
14	$FeO + aq$	0,141	
15	$FeO + Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Не обн.	Пары воды
16	$FeO + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	2,17	
17	$FeSO_4 + NaOH + aq$	1,78	
18	$FeCl_2 + NaOH + aq$	9,25	
19	$FeSO_4 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,276	
20	Геденбергит + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Не обн.	Пары воды
21	Геденбергит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,83	
22	Геденбергит + $Ca(CO_3) + aq$	0,115	
23	Оливин + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,115	
24	Биотит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,188	

каливания горных пород. Для опытов взяты соли двухвалентного железа, FeO и минералы, богатые закисным железом: геденбергит, оливин, биотит. Эти вещества помещались в пробирку в смеси с кристаллогидратами: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ или $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Пробирки вакуумировались водоструйным насосом, дающим разрежение 10 мм рт. ст. и запаивались.

Пробирки нагревались на песчаной бане до температуры выделения кристаллизационной воды. После остывания пробирки вскрывались под водой, и пузырек газа анализировался на содержание водорода. Как видно из табл. 2.6, взаимодействие взятых веществ с гидратом окиси бария всегда сопровождается выделением свободного водорода. Генерация водорода наблюдается также при взаимодействии FeO с влагой и геденбергита с увлажненным кальцитом. В то же время генерации водорода не наблюдается при взаимодействии геденбергита и FeO с сернокислым алюминием, что следует объяснить повышением кислотности среды, не способствующей образованию гидратов окиси железа, а растворение закисного железа без изменения его валентности, естественно, не сопровождается выделением водорода.

Опыты в стекле показали принципиальную возможность восстановления H окисляющимся минеральным веществом, причем выявили влияние рН среды и показали, что генерация водорода в больших количествах имеет место лишь в случае окисления «свободного» двухвалентного железа. Двухвалентное железо, связанное в природных магматогенных алюмосиликатах, реагирует значительно хуже и дает в тех же условиях в 10—100 раз меньше водорода. Эти предварительные опыты дали основание уточнить цели экспериментов, проводимых с применением тонкого измельчения и механохимической активации минерального вещества. Тонкое измельчение магматогенных минеральных веществ, имитируя их переработку в гипергенезе, способствует дифференциации вещества с высвобождением закисного железа. Механохимическая активация, неизбежно сопровождающая тонкое измельчение, способствует повышению контрастности системы «окислитель (вода) — восстановитель (минеральное вещество)». О том, что в результате механохимической активации возрастает склонность тонкодисперсных минералов к окислению, говорят факты возгорания пылевидных материалов (сульфиды, уголь, графит, мука, сахар и т. п.). Вполне уместно предположить, что после тонкого измельчения и механохимической активации минералы и горные породы, содержащие закисное железо, приобретут способность к вытеснению водорода из воды при комнатной температуре. Вот эти предпосылки и положены в основу нижеописанных опытов с тонкодисперсными минералами и горными породами. Опытам предшествовало тщательное определение фонового выделения водорода, обусловленное реакциями металлов-примесей с водой и выделением окклюжированного водорода меди. Определение фонового выделения водорода проводилось путем измельчения минералов-абразивов в водной среде во всем диапазоне возможных изменений рН. В качестве абразивов брались твердые минералы: топаз, кварц и магнетит; измельчение их проводилось в воде, 5%-ном растворе серной

Результаты опытов по генерации водорода при окислении минеральных веществ в водных растворах

№ опыта	Минеральное вещество и его навеска, г	Водная среда	Объем газа, см ³	Состав газа, об. %					Выход водорода (см ³) на 1 г Fe ²⁺ исходного вещества
				H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	Σ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

I серия. Определение фонового выделения водорода при измельчении минеральных веществ в медных барабанах ЭИ-2×150

176	Медь (опилки), 1 г	8% р-р FeSO ₄	50	Сл.	He опр.	He опр.	He опр.	Среднее выделение водорода за счет износа меди и окисления металлов-примесей составляет 0,07 см ³ . Эта поправка вводится в следующих опытах.
930	То же	1N р-р NaOH	52	0,05	»	»	»	
920	Кварц, 5 г	1N р-р NaOH	51	0,2	»	»	»	
1153	То же	5% р-р MgCl ₂	190	0,06	»	»	»	
1154	»	5% р-р NaCl	175	0,07	»	»	»	
1155	Кварцевое стекло, 5 г	5% р-р MgCl ₂	180	0,12	»	»	»	
1156	То же	5% р-р NaCl	150	0,07	»	»	»	
241	Топаз, 5 г	Вода	50	0,03	»	»	»	
1159	То же	5% р-р MgCl ₂	170	0,02	»	»	»	
1160	»	5% р-р NaCl	220	Сл.	»	»	»	

II серия. Определение генерации водорода при механохимической деструкции минералов и горных пород
а) деструкция в воде и в щелочной среде

177	Сидерит, 1 г	Вода	50	1,40	96	1,65	0,85	99,9	0,79
179	Дунит, 5 г	»	60	17,2	—	—	—	—	2,68
160	Сидерит, 3 г	р-р NaOH, pH=10	40	12,4	80	1,7	6,2	100,3	2,13

161	»	То же	40	11,7	80	1,4	6,3	99,4	1,99
260	»	Буферный р-р, pH=9,18	50	22,0	41	1,6	35,0	99,6	4,72
922	Сидерит, 10 г	1N р-р NaOH	60	8,6	—	—	—	—	0,65
922a	»	То же	60	6,3	—	—	—	—	0,469
922б	»	»	65	5,04	—	—	—	—	0,46
921	Магнетит, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,13	—	—	—	—	0,0
921a	»	То же	50	0,18	—	—	—	—	0,01
921б	»	»	49,5	0,35	—	—	—	—	0,04
923	Биотит, 10 г (11% FeO)	1N р-р NaOH	50	0,10	—	—	—	—	0,0
923a	Биотит, 10 г	То же	50	0,22	—	—	—	—	0,05
923б	»	»	50	0,23	—	—	—	—	0,05
924	Геденбергит, 10 г (27% FeO)	1N р-р NaOH	50	0,07	—	—	—	—	0,0
924a	Геденбергит, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,13	—	—	—	—	0,0
924б	То же	1N р-р NaOH	50	0,40	—	—	—	—	0,06
925	Лава в. Ключевского, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,09	—	—	—	—	0,0
925a	То же	1N р-р NaOH	50	0,11	—	—	—	—	0,0
925б	»	1N р-р NaOH	50	0,22	—	—	—	—	0,088
926	Лава в. Авача, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,11	—	—	—	—	0,0
926б	То же	1N р-р NaOH	51,5	0,21	—	—	—	—	0,073
927	Оливинит, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,07	—	—	—	—	0,0
927a	То же	1N р-р NaOH	54	0,14	—	—	—	—	0,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9276	»	1N р-р NaOH	50	0,22	—	—	—	—	0,04
928	Дунит, 10 г	1N р-р NaOH	50	1,7	—	—	—	—	1,06
929	Базальт, 10 г	1N р-р NaOH	50	0,14	—	—	—	—	0,0
929б	То же	1N р-р NaOH	52	0,20	—	—	—	—	0,05

б) деструкция в кислой среде

185	Сидерит, 1 г	р-р H ₂ S, pH=6,2	50	1,50	88	1,40	8,5	99,4	1,408
923	Биотит, 10 г	5% р-р H ₂ SO ₄	50	0,73	—	—	—	—	0,345
924	Геденбергит, 10 г	5% р-р H ₂ SO ₄	50	1,93	—	—	—	—	0,43
214	»	Буферный р-р, pH=0,96	50	10,75	—	—	—	—	2,53
261	Магнетит, 3 г	Буферный р-р, pH=0,96	50	1,50	—	—	—	—	0,94
203	Магнетит, 5 г	Буферный р-р, pH=3,59	50	1,40	—	—	—	—	0,52
200	Оливин, 10 г (FeO 9%)	Буферный р-р, pH=0,96	50	17,6	—	—	—	—	12,47
201	Оливин, 10 г. (FeO 11%)	Буферный р-р, pH=0,96	50	27,5	—	—	—	—	15,98
178	Дунит, 5 г	р-р HCl	50	17,0	—	—	—	—	
925	Лава в. Ключевского, 10 г	5% р-р H ₂ SO ₄	50	0,92	—	—	—	—	
926	Лава в. Авача, 10 г	5% р-р H ₂ SO ₄	50	0,27	—	—	—	—	
927	Оливинит, 10 г	5% р-р H ₂ SO ₄	50	1,85	—	—	—	—	

III серия. Измельчение в 5%-ном растворе солей с последующей выдержкой в 1N растворе щелочи

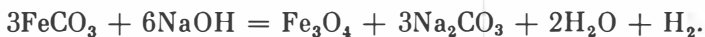
1135	Сидерит, 5 г	MgCl ₂	58	0,44	81,7	17,6	0,28	100,02	0,08
1136	То же	NaCl	53	8,7	74,65	16,65	Сл.	100,00	1,88
1139	FeO, 5 г	MgCl ₂	73	4,1	81,45	14,45	—	100,00	0,75
1140	FeO, 5 г	NaCl	120	2,3	81,7	15,8	—	99,80	0,53
1141	FeCl ₂ , 5 г	MgCl ₂	145	7,1	75,24	17,66	—	100,00	4,64
1142	FeCl ₂ , 5 г	NaCl	160	0,41	82,0	17,59	—	100,00	0,27
1143	Биотит, 5 г	MgCl ₂	145	0,095	—	—	—	—	0,159
1144	То же	NaCl	150	Не обн.	—	—	—	—	0,0
1145	Оливинит, 5 г	MgCl ₂	135	0,015	—	—	—	—	0,0
1146	То же	NaCl	220	0,06	—	—	—	—	0,124
1149	Лава в. Авача, 5 г	MgCl ₂	140	0,07	—	—	—	—	0,108
1150	То же	NaCl	150	Не обн.	—	—	—	—	0,0
1151	Лава в. Ключевского, 5 г	MgCl ₂	140	0,07	—	—	—	—	0,127
1152	То же	NaCl	135	0,06	—	—	—	—	0,050

Примечание. 1. а, б — опыты, в которых практиковалась выдержка после измельчения: а — выдержка от 7 до 10 сут, б — выдержка от 20 до 30 сут в герметичных барабанах при комнатной температуре. 2. В опытах III серии фиксировался водород, выделяющийся в результате повышения щелочности водной среды, в которой проводится механохимическая деструкция минерального вещества.

кислоты и 1-нормальном растворе щелочи, а также в буферных растворах. Как видно из данных табл. 2.7, максимальное выделение фонового водорода составило 0,45% в 50 см³ свободного объема рабочего барабана или около 0,225 см³ за 60 мин работы мельницы. За 30 мин водорода выделяется значительно меньше, поэтому среднее количество выделившегося водорода по восьми опытам принято нами как фоновое, и во второй серии опытов вычитается при определении выхода водорода за счет окисления минерального вещества.

Во второй серии опытов определялось выделение водорода при окислении минералов, содержащих закисное железо, причем деструкция их проходила путем тонкого измельчения в щелочной или кислой среде.

При измельчении минералов в щелочной среде генерация водорода наблюдается при деструкции сидерита; магматогенные минералы свободного водорода не генерируют. Исключением среди них является дунит, который продуцирует водород при измельчении и в воде, и в щелочном, и в кислом растворе. Полученные результаты хорошо коррелируются с наблюдениями проявления свободного водорода в технологических процессах. При автоклавном выщелачивании глинозема из бокситов, содержащих сидерит, выделяется водород, что обусловлено реакцией образования магнетита:



Данная реакция интенсивно протекает при температуре выщелачивания глинозема (205—220°C) и приводит к полному исчезновению сидерита. Очевидно, подобный процесс инициируется тонким измельчением сидерита в щелочной среде.

Из технологии глиноземного производства можно позаимствовать и второй пример генерации водорода в щелочной среде при окислении FeO минералов осадочного генезиса: при автоклавном выщелачивании из руд, содержащих шамозит (4FeO·Al₂O₃·3SiO₂), последний нацело разлагается с образованием натриевого алюмосиликата, мелкодисперсного магнетита и выделением водорода в количестве, эквивалентном окислившейся части FeO [Лайнер, 1961].

Таким образом, на основании проведенных опытов и приведенных примеров можно сделать вывод о том, что окисление минеральных веществ осадочных горных пород в щелочной среде сопровождается генерацией водорода.

Магматогенные минеральные вещества, напротив, генерируют водород при деструкции в кислой среде, о чем говорит вторая часть опытов данной серии. Сидерит в кислой среде разлагается с выделением CO₂, а оливин, геденбергит и даже магнетит, окисляясь, вытесняют водород. Следует заметить, что дунит и в данном случае выделяется в ряду других пород высокой способностью к генерации водорода.

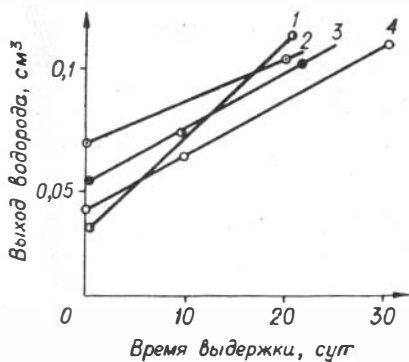
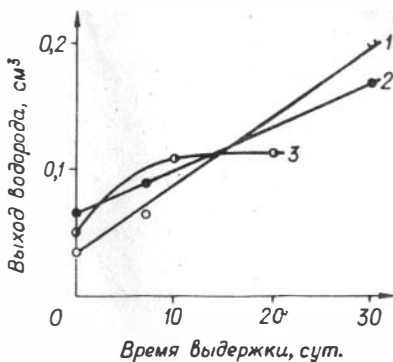


Рис. 2.8. Динамика выделения водорода после измельчения минералов в мельнице ЭИ-2×150. Измельчение 30 мин в 1 N растворе щелочи.

1 — геденбергит, 2 — магнетит, 3 — биотит.

Рис. 2.9. Динамика выделения водорода после измельчения горных пород.

1 — оливинит, 2 — базальт, 3 — лава в. Авача, 4 — лава в. Ключевского.

Динамика выделения водорода при окислении измельченных оливинита и верлита представлена ранее на рис. 2.7. Аналогичные графики, показывающие, что выделение водорода, начавшись во время измельчения, не прекращается вместе с прекращением измельчения, а продолжается еще длительное время, представлены на рис. 2.8 и 2.9.

На основании опытов II серии напрашивается вывод о том, что генерацию водорода при окислении минеральных веществ в водных системах следует объяснять, привлекая понятие «свободная FeO». По аналогии с понятием «свободный глинозем» под свободной закисью железа понимается не общее содержание FeO в породе, а только та часть, которая способна выщелачиваться и реагировать в водном растворе. Соли закисного железа и минералы осадочного генезиса (сидерит, шамозит и т. п.) — типичные представители веществ со свободной закисью железа. Минералы и горные породы магматического генезиса практически не содержат свободной FeO, и требуется обязательная операция «вскрытия», чтобы появились и свободный глинозем, и свободная закись железа. Такое вскрытие в технологии глиноземного производства достигается спеканием горной породы (например, нефелинового сиенита) с содой. Подобный процесс «вскрытия» геденбергита имел место в опытах Д. В. Калинина, исследовавшего условия гидротермального синтеза андрагита: выделение водорода наблюдалось при воздействии водными растворами хлористого кальция на геденбергит и при взаимодействии геденбергита и кальцита в щелочной среде [Калинин, 1967].

Исходя из представлений о необходимости предварительного

«вскрытия» минеральных веществ, содержащих FeO, была поставлена III серия опытов, результаты которой отражены в табл. 2.7. Для вскрытия использовались те же средства и методы, связанные с тонким измельчением минеральных веществ. Измельчение проводилось в нейтральной водной среде: в растворах NaCl и MgCl₂. Затем пульпа переливалась в газометры и подщелачивалась добавлением нужного количества щелочи до получения 1 N раствора. Материал выдерживался 7—10 сут при комнатной температуре. Параллельная партия опытов с теми же веществами проводилась без предварительного измельчения. Смысл тонкого измельчения в водной среде MgCl₂ заключается в стремлении ускорить выделение двухвалентного железа путем замещения его магнием. Измельчение в растворе NaCl следует рассматривать как параллельный опыт, в котором освобождение FeO не связано с замещением Fe²⁺ в кристаллической решетке. Представленные в табл. 2.7 результаты газового анализа иллюстрируют изучаемые процессы генерации водорода при окислении минеральных веществ и роль механохимической активации при «вскрытии» минералов, содержащих связанную FeO.

Результаты экспериментальных исследований окисления минерального вещества, богатого закисным железом, позволяют утверждать следующее: физико-химические условия восстановления водорода воды окисляющимся закисным железом вполне могут иметь место в природе, например в зоне катагенеза тонкодисперсных (глинистых) пород, но особенно активно должны реагировать с водой отложения сидеритовой и шамозитовой фаций. Для генерации водорода при окислении сидерита или шамозита требуется некоторое повышение щелочности вод и температуры (до ~ 200°C). Магматогенные минералы, богатые FeO, с водой непосредственно не реагируют: требуется операция «вскрытия» закиси железа, что достигается, например, тонким измельчением минерального вещества в растворах NaCl и MgCl₂.

Вторым, широко распространенным в природе, элементом переменной валентности является сера. Идеализированная схема генерации водорода в процессе окисления сульфидной серы до сульфатной представляется в следующем виде:

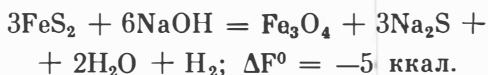


Данный процесс может осложняться окислением-восстановлением металла сульфида, участием кислорода воздуха, а также заменой металла, что имеет место в природе, но в первом приближении процесс окисления сульфида в водной среде поддается расчету и теоретическому анализу. На рис. 2.10 представлена диаграмма Пурбэ, отражающая поля устойчивости сульфидов железа, взятых как наиболее распространенных в природе, а в табл. 2.8 сведены уравнения, использованные

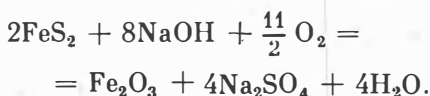
Уравнения равновесного состояния к диаграмме полей устойчивости сульфидов железа и продуктов их деструкции

№ п/п	Реакция	Условия равновесия при $a = 10^{-6}$ моль/л, 25°C и 1 атм общего давления
1	$Fe^{2+} + H_2S = FeS + 2H^+$	$pH = 4,3 - 0,5 \lg a_{Fe^{2+}}$
2	$Fe^{2+} + 2H_2S = FeS_2 + 4H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,3 - 0,12 pH - 0,03 \lg a_{Fe^{2+}}$
3	$FeS_2 = Fe^{2+} + S^0 + 2e^-$	$Eh = 0,34 + 0,03 \lg a_{Fe^{2+}}$
4	$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,06 - 0,06 pH$
5	$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,16 - 0,03 pH$
6	$Fe + H_2S = FeS + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,18 - 0,06 pH$
7	$Fe + HS^- = FeS + H^+ + 2e^-$	$Eh = -0,39 - 0,03 pH$
8	$FeS_2 + S^0 + 12H_2O = Fe^{2+} + 3SO_4^{2-} + 24H^+ + 20e^-$	$Eh = 0,27 - 0,072 pH$
9	$Fe + 3HS^- = Fe(HS)_3^- + 2e^-$	$Eh = -0,27 + 0,03 \lg a_{Fe(HS)_3^-}$
10	$2Fe(HS)_3^- + 27H_2O = Fe_2O_3 + 6SO_4^{2-} + 6OH^- + 50e^-$	$Eh = 0,24 - 0,072 pH$
11	$Fe(HS)_3^- + H^+ = FeS_2 + H_2S + H_2$	$pH = 19,8 + \lg a_{Fe(HS)_3^-}$
12	$Fe(HS)_3^- + S_2^{2-} + 3H^+ = FeS_2 + 3H_2S$	$pH = 17,6 + 0,33 \lg a_{Fe(HS)_3^-}$
13	$Fe_3O_4 + 6H_2S = 3FeS_2 + 4H_2O + 4H^+ + 4e^-$	$Eh = -0,21 - 0,06 pH$
14	$Fe_3O_4 + 6HS^- + 2H^+ = 3FeS_2 + 4H_2O + 4e^-$	$Eh = -0,84 + 0,03 pH$
15	$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$	$Eh = -0,08 - 0,06 pH$
16	$2H_2O = O_2\text{газ} + 4H^+ + 4e^-$	$Eh = 1,23 - 0,059 pH$
17	$H_2\text{газ} = 2H^+ + 2e^-$	$Eh = -0,059 pH$

HS^- или S^{2-} . Процесс должен сопровождаться выделением водорода вследствие окисления железа, например, по схеме:



Если увеличение щелочности не сопровождается изменением восстановительного потенциала, то процесс развивается по стрелке 4 с образованием магнетита и сульфат-иона по схеме:



Из приведенного анализа видно, что окисление пирита в определенных условиях может сопровождаться выделением водорода.

Несмотря на большой объем исследований в области окисления сульфидов, вопрос о выделении водорода не попадал в поле зрения исследователей и впервые поднят нами на основании экспериментальных исследований в связи с возможной генерацией водорода в толще осадочных пород [Молчанов и Архипенко, 1966; Молчанов, 1968; Молчанов и др., 1968]. Описанное ниже выделение водорода при окислении сульфидов исследовалось экспериментально с использованием минералов и -химреактивов, причем особое внимание уделялось реакциям воды или водных растворов с минеральным веществом, активированным посредством тонкого измельчения. Основанием для проведения экспериментов с сульфидами послужили вышеописанные опыты, в которых выделение водорода было обусловлено окислением двухвалентного железа.

Сульфиды железа взяты как вещества, очень богатые двухвалентным железом. Опыты с сернистым железом и пиритом, измельчаемыми в воде и водном растворе сероводорода, показали, что реакции сульфидов с водой протекают с выделением водорода, причем генерация последнего обусловлена не только окислением железа до магнетита, но и окислением сульфидной серы до сульфат- и сульфит-иона. Так, в опыте М-204 (табл. 2.9) при измельчении пирита в воде установлено методами рентгеноструктурного анализа в составе твердого остатка присутствие FeS и магнетита, а в фильтрате — наличие сульфат-иона. Аналогично, в опытах М-205 и М-208 (см. табл. 2.9) установлено: в твердом остатке непрореагировавший FeS и образовавшийся магнетит, а в фильтрате — сульфит-ион.

Измельчение сернистого железа в водном растворе сероводорода приводит к образованию мельниковита (FeS_2), возгорающегося на фильтре при соприкосновении с воздухом (опыты М-183 и М-209, см. табл. 2.9). Измельчение пирита в том же растворе сероводорода (опыт М-182) приводит к образованию сернистого железа; образование сульфат-ионов в этом опыте не зафиксировано. Далее, так же как и при исследовании генерации водорода при окислении двухвалентного железа, нами была проведена контрольная серия экспериментов по окислению не активированных измельчением природных сульфидов. Для опытов был взят пирит одного из месторождений Рудного Алтая и норильский пирротин. Крупность исходного материала — 0,25 мм. Взятые навески по 5 г помещались в стеклянный конвертор, имеющий отводок, перекрытый резиновым колпачком. Наклонно установленный конвертор подогревался на водяной бане. Пузырьки газа, поднимаясь по стенке, собирались в отводок, откуда через резиновый колпачок отбиралась проба газа на хроматограф. Опыты проводились с использованием 20 %-ного раствора КОН и торфо-щелочного экстракта, приготовленного длительной экстракцией торфа в 20 %-ном раст-

Взаимодействие сульфидов железа с водой и карбонатами

№ опыта	Твердые реагенты	Жидкая среда	Время		Количество газа, см ³	Состав газа, об. %					
			измелъчение, мин	выдержки, сут		N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	Другие углеводороды
157	FeS, 3 г	Вода	95	0	—	Не опр.	Не опр.	Не опр.	43	—	—
183	FeS, 5 г	p-p H ₂ S	95	0	110	35,0	2,1	0,0	60	—	—
208	FeS, 5 г	p-p H ₂ S	100	0	78	63,0	14,7	0,0	21,5	—	—
205	FeS, 5 г	p-p H ₂ S	60	0	75	60,0	12,7	0,0	27,0	—	—
209	FeS, 5 г	p-p H ₂ S	100	0	115	39,14	2,0	0,0	58,6	—	—
182	Пирит	p-p H ₂ S	95	0	170	19,5	0,5	0,0	79,0	—	—
204	»	Вода	60	0	49	85,0	9,25	0,0	5,65	—	—
284	FeS, 3 г + NaHCO ₃ , 10 г	»	45	7	50	—	—	—	14,9	0,0	0,0
285	Пирит, 4 г + NaHCO ₃ , 10 г	»	45	7	50	—	—	—	46,5	0,76	0,046
286	FeS, 5 г + MgCO ₃ , 1,6 г	»	45	7	50	—	—	—	55,0	0,0	0,0
287	Пирит, 5 г + MgCO ₃ , 3 г	»	45	7	50	—	—	—	32,7	0,7	0,58
288	FeS, 3 г + CaCO ₃ , 5 г	»	45	7	50	—	—	—	58,0	0,0	0,0
289	Пирит, 4 г + CaCO ₃ , 5 г	»	45	7	50	—	—	—	37,0	1,05	0,80
290	FeS, 3 г + Na ₂ CO ₃ , 3 г	»	45	7	50	—	—	—	21,3	0,0	0,0
291	Пирит, 4 г + Na ₂ CO ₃ , 5 г	»	45	7	50	—	—	—	2,5	0,0	0,24

Выделение водорода при нагревании пирита и пирротина в щелочных растворах

Минерал	Водная среда	Количество выделенного газа, см ³	Содержание водорода в газе, об. %
Пирит	Торфо-щелочной экстракт	8	0,02
»	20%-ный р-р КОН	12	0,183
Пирротин	Торфо-щелочной экстракт	7	0,053
»	20%-ный р-р КОН	9	0,168

Примечание. Время нагревания 16 сут.

воре NaOH. Результаты определения содержания водорода в пробах газа представлены в табл. 2.10.

Проведенные опыты показали, что неактивированные измельчением пирит и пирротин все-таки реагируют, вытесняя водород в сильно щелочных условиях, однако этот процесс, на наш взгляд, не представляет интереса в качестве моделирующей системы, так как такую высокую щелочность трудно представить в водах осадочных толщ. Следует заметить, что в присутствии органических веществ в растворе (в опытах с торфо-щелочным реагентом) выделение водорода значительно меньше, так как выделяющийся водород сразу вступает в реакцию.

После проведения описанных предварительных опытов была поставлена большая серия опытов по окислению сульфидов, активированных измельчением (табл. 2.11). Как всегда, проведению серии опытов с сульфидами предшествовала серия холостых опытов (опыты 210, 211, 213, 302 и 305) для определения фонового выделения водорода, в ходе которой установлено, что при измельчении прозрачного кварца выделение водорода вследствие износа меди колеблется от 0,0 до 0,24 об. %, а кварц жильный и особенно «сотовый» (непрозрачный из-за большого количества газово-жидких включений) повышает относительное содержание водорода. По окончании опытов проведены контрольные определения выделения водорода при измельчении кварца (опыты 509, 515 и 527) с использованием водных растворов щелочи и хлорного железа.

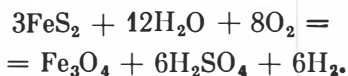
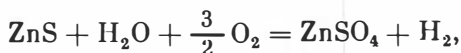
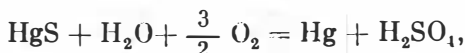
Проведенными исследованиями установлено, что образование сульфат-иона при окислении сульфидной серы протекает при участии воздушного кислорода и описывается следующими типичными уравнениями, учитывающими свойства металла, входящего в состав сульфида:

Сводная таблица опытов по окислению сульфидов в водной среде при тонком измельчении (результаты анализа газов)

№ опыта	Измельчаемый материал и его навеска, г. Довеска	Жидкая фаза	Объем газа, см ³	Состав газа, об. %						Время измельчений и выдержки		
				H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	Σ	мин.	сут	
М 3Г*	FeS 5 г + CaCO ₃ , 3 г	Вода		58,0	Не опр.	Не опр.					45	—
М 352	Пирит, 3 г	Вода морская									30	
М 306	То же	Вода	—	1,6	Не опр.	Не опр.	0,45				30	—
М 510	»	»	42,5	0,106	94,8	5,12			100,08		30	—
М 510/11	»	»	18	0,277	93,3	6,34			99,92		30	11
М 510/150	Пирит	»	—	1,29	Не опр.	Не опр.					30	150
М 516	Пирротин	0,1 N p-p KOH	40,7	0,038	98,5	1,42			100,3		30	—
М 522	Пирротин + CaCO ₃ , 3 г	Вода	40,75	0,083	98,5	1,5			100,083		30	—
М 528	То же	P-p FeCl ₃	40,9	0,446	97,8	1,86			100,16		30	—
М 528/4	Пирит, 5 г	P-p FeCl ₃	70	0,144	Не опр.	Не опр.					30	4
М 5Г*	Пирит + CaCO ₃ , 5 г	Вода	—	37,00	»	»			—		45	—
М 6Г*	Пирит + NaNO ₃ , 5 г	»	—	32,7	»	»			—		45	—
М 182	Пирит + NaNO ₃ , 1,2 г	Водный p-p H ₂ S	170	79,0	19,5	0,47	0,87	0,0	99,84		60	7
М 508	Киноварь	Вода	42,5	0,033	95,1	4,9	—	—	100,033		30	—
М 508/II	»	»	18,0	0,016	67,8	12,26					30	11
М 526	»	p p FeCl ₃	42,0	0,033	84,0	1,66	—	14,3	100,29		30	—
М 526/4	»	То же	80,0	0,01	Не опр.	Не опр.			—		30	4
М 514	»	0,1 N p-p KOH	42,1	0,018	95,8	3,21			100,118		30	—
М 520	Киноварь + CaCO ₃ , 3 г	Вода	43,44	0,025	93,1	6,87			99,995		30	—
М 503	Сфалерит, 5 г	»		7,2	—	—	0,55	—	—		45	—

M 512	То же	»	43,0	1,41	92,5	6,06		99,97	30	—
M 518	»	0,1 N p-p KOH	42,4	0,224	95,1	4,7		100,024	30	—
M 524	Сфалерит+CaCO ₃ , 3 г	Вода	43,3	1,26	93,5	4,84		99,60	30	—
M 529	Сфалерит+CaCO ₃ , 3г	P-p FeCl ₃	42,0	0,264	95,7	1,81	2,25	100,024	30	—
M 512/11	Сфалерит	Вода	16	0,141	89,7	11,2		101,041	30	11
M 529/4	»	P-p FeCl ₃	70	2,08	He опр.	He опр.		—	30	4
M 304	Галенит, 5 г	Вода	—	5,0	»	»	0,55	—	45	—
M 511	То же	»	42,3	0,445	95,2	4,39		100,035	30	—
M 517	»	0,1 N p-p KOH	42	0,167	98,3	1,53		99,997	30	—
M 523	Галенит+CaCO ₃ , 3 г	Вода	41,1	0,368	97,5	2,23		100,098	30	—
M 530	Галенит+CaCO ₃ , 3 г	P-p FeCl ₃	41,0	2,09	95,7	2,22		100,01	30	—
M 511/11	Галенит	Вода	26	0,01	84,9	14,9		99,81	30	11
M 530/4	»	P-p FeCl ₃	70	0,167	He опр.	He опр.		—	30	4
M 513	Халькопирит, 5 г	Вода	40,0	0,285	98,4	1,28		99,965	30	—
M 519	»	0,1 N p-p KOH	42,1	0,104	95,8	4,2		100,104	30	—
M 525	Халькопирит+CaCO ₃	Вода	42,5	0,271	94,5	5,12		99,891	—	—
M 531	То же	P-p FeCl ₃	41,0	0,237	97,5	2,13		99,867	30	—
M 513/11	Халькопирит	Вода	18	0,85	90,3	8,95		99,83	30	11
M 531/4	»	P-p FeCl ₃	70	0,25	He опр.	He опр.		—	30	4
M 513/150	Халькопирит	Вода	—	3,24	»	»		—	30	150
M 509	Кварц, 5 г	»	—	0,122	»	»		—	30	—
M 515	»	0,1 N p-p KOH	41,9	0,01	96,1	3,87		99,98	30	—
M 527	»	P-p FeCl ₃	41,2	0,24	96,4	2,27	1,26	100,17	30	—
M 302	Кварц жильный	Вода	—	0,2	He опр.	He опр.		—	45	—
M 305	» сотовый	»	—	0,3	»	»		—	45	—
M 213	» прозрачный	»	—	0,0	»	»		—	60	8
M 210	» сотовый	»	—	0,3	»	»		—	60	8
M 211	Топаз, 5 г	»	—	0,3	»	»		—	40	8

Пр и м е ч а н и я: 1. Звездочкой отмечены опыты Г. М. Гусева 2. Анализ газов до № 300 выполнен Г. М. Жарковой (ИТиПрМ); остальные анализы выполнены Т. А. Андреевой в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. 3 «Сотовый» кварц насыщен газовой-жидкими включениями. 4. Топаз волынский содержит много газовой-жидких включений.



Металл, входящий в состав сульфида, может выделиться в виде «самородного», может образовать сульфаты или выпадать в виде окисла. В каком виде выделится металл, зависит от его положения в ряду напряженности и растворимости образующихся соединений. Медь, ртуть и благородные металлы, неспособные вытеснять водород, выделяются в виде «самородных»; цинк, свинец и другие, образующие растворимые сульфаты, выделяются в виде солей серной (и сернистой) кислоты; железо образует нерастворимый окисел — магнетит. Итак, окисление сульфидов железа протекает с выделением водорода вследствие окисления закисного железа и сульфидной серы; окисление сфалерита и галенита — только вследствие образования сульфат-иона; выделение водорода протекает интенсивнее в присутствии компонента, подавляющего активность серы и стабилизирующего значение рН; таким компонентом может быть карбонат.

В присутствии иона сульфидной серы в растворе процесс изменения сульфида при измельчении протекает иначе, но в определенных случаях может иметь место выделение водорода. Например, измельчение сернистого железа в водном растворе сероводорода приводит к образованию мельниковита и выделению водорода по схеме



Полученный в опытах 183 и 209 (см. табл. 2.9) мельниковит возгорался на фильтре при соприкосновении с воздушным кислородом. Спекшиеся огарки представляют собой полосчатую гематит-магнетитовую «руду».

Подводя итоги экспериментальным исследованиям генерации водорода в связи с окислением сульфидов в водной среде, можно сформулировать следующие выводы:

1. Восстановление водорода при измельчении сульфидов в воде обусловлено окислением серы по схеме $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{4+} \rightarrow \text{S}^{6+}$, т. е. сульфидная сера окисляется до «самородной» и далее — до сульфитной и сульфатной.

2. Металл, входящий в состав сульфида, в процессе окисления серы может восстановиться до «самородного», перейти в состав сульфата или образовать окисел.

3. Выделение водорода может иметь место при образовании сульфида, например, пирита в водном растворе сероводорода.

2.4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В СОПОСТАВЛЕНИИ С НАБЛЮДЕНИЯМИ ПРОЯВЛЕНИЙ СВОБОДНОГО ВОДОРОДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Среди гипотез, объясняющих проявление свободного водорода в земной коре, не имеется гипотезы, связывающей генерацию водорода с химическими процессами, протекающими в толще осадочных пород. Отдельные высказывания о возможности выделения водорода при окислении минеральных веществ в литогенезе или «неизбежности его генерации в любой осадочной толще» при всей категоричности суждений не могут рассматриваться как гипотеза: эти высказывания не выходят из рамок догадок и предположений. Однако высказывания о генерации водорода в осадочных породах имеют под собой прочный фундамент, так как присутствие его в проницаемой среде (а любая осадочная порода проницаема для водорода, обладающего исключительной способностью) можно объяснить только его непрерывной генерацией. Известные представления о химической генерации водорода в высокотемпературных процессах не применимы для объяснения его выделения в толще осадочных пород. Изучение физико-химических процессов выделения водорода применительно к познанию условий его образования в литогенезе следует признать назревшей проблемой. Важный довод в пользу исследования генерации водорода именно в тонкодисперсных минеральных системах — приуроченность свободного водорода к глинистым отложениям вообще или линзочкам и прослойкам глинистых пород, например, в дельтовых отложениях. Естественно напрашивается предположение о генерации водорода в тонкодисперсной минеральной среде.

В пользу этого предположения имеется и второй довод: вещества в тонкодисперсном состоянии проявляют повышенную химическую активность и реагируют при более низких температурах. Следовательно, имеет смысл экспериментальное исследование генерации водорода в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных тонким измельчением. Цель экспериментальных исследований состояла в изучении физико-химических условий генерации водорода в среде тонкодисперсного водонасыщенного минерального вещества, применительно к изучению природных процессов, протекающих в пелитовых породах и сопровождающихся выделением свободного водорода в результате химических реакций, инициированных тонким измельчением, поэтому экспериментальные системы строились с максимальным приближением к природе. Элементы подобия прослеживаются по следующим признакам:

а) в экспериментах используются природные минеральные вещества;

б) в экспериментах используются водные растворы, концентрации которых не превышают естественных;

в) степень измельчения минеральных веществ в опытах соответствует крупности частиц природных илов;

г) силы, прилагаемые к измельчаемому материалу, не превышают сил, действующих в природе, например, в волноприбойной зоне моря;

д) температурный интервал и диапазон давлений в опытах не выходят за пределы тех величин, которые могут иметь место в толще осадочных пород;

е) величины окислительно-восстановительного и водородного потенциалов экспериментальных систем лежат в пределах, свойственных природным системам.

Элементы сходства экспериментальных систем с природными позволяют уверенно предполагать, что в природе те же самые минеральные вещества в таких же условиях будут вести себя подобным образом. И если в лабораторных условиях окислительно-восстановительная реакция, инициированная тонким измельчением минерального вещества, протекает с выделением водорода, то и в природе такая же система окажется водородгенерирующей.

Не менее важна и другая сторона исследований: на примере генерации водорода в тонкодисперсных минеральных системах обратить внимание на геологическое значение активации минеральных веществ при тонком измельчении, оттенить роль тонкодисперсных минеральных систем в земной коре и показать масштабы природных процессов, инициированных тонким измельчением горных пород. Вторая сторона выявилась позднее как непреложное дополнение первой: доказав генерацию водорода в тонкодисперсных минеральных системах, требовалось показать вероятность подобного процесса в природе и в первом приближении оценить возможные масштабы генерации водорода в литогенезе, обусловленной реакциями, инициированными посредством тонкого измельчения минеральных веществ.

Итак, нами исследована генерация водорода при окислении во взаимодействии с водой минеральных веществ, богатых закисным железом или сульфидной серой. Закисное железо достаточно широко распространено в природе. Окисление свободной закиси железа в стандартных условиях во взаимодействии с водой — процесс экзотермический, но протекает чрезвычайно медленно. Значительное ускорение реакций достигается нагреванием системы до 200—300°C. В этих условиях, как показывают опыты и наблюдения в технологии, процесс окисления ускоряется и идет с вытеснением водорода. Однако нагревание — не единственный способ ускорения химических реакций. Рассматривая эффекты, имеющие место при измельчении, уже отмечали, что тонкое измельчение точно так же изменяет кинетический фактор экзотермических реакций и может быть использовано для интенсификации реакций восстановления водорода при окислении некоторых веществ в воде.

Опыты по генерации водорода в тонкодисперсных минеральных системах, содержащих железистые алюмосиликаты, позволяют объяснить приуроченность водорода к глинистым породам различного возраста, не прибегая к гипотезам глубинного (магматогенного или метаморфогенного) водорода. Действительно, зачем предполагать поступление глубинного водорода, если опыты дают основание объяснить генерацию водорода в самой глинистой толще? Наиболее сомнительно поступление глубинного водорода в четвертичные глины Прибалтики — района исключительно спокойного в тектоническом отношении. И во многих других случаях можно поставить под сомнение поступление водорода извне. Например, наличие свободного водорода внутри соляного пласта однозначно говорит о его образовании после формирования соленосной толщи. Допустимы два объяснения присутствия водорода внутри пласта соли: на основе гипотезы радиохимического водорода и на основе развиваемых представлений о вытеснении водорода окисляющимся минеральным веществом. Существенным доводом в пользу второго объяснения следует признать следующее. Растворимость хлористого железа соответствует растворимости хлоридов калия, что предопределяет их природную ассоциацию и накопление отдельно от хлористого натрия. Хлористое железо, как и другие соли двухвалентного железа, со временем гидролизуются. Гидрат закиси железа, окисляясь во взаимодействии с водой, вытесняет водород, как это показано в экспериментах и расчетным путем. Образующиеся окислы железа придают характерную окраску калийным солям, а вытесненный водород скапливается в пустотах или полостях (линзочках), заполненных терригенным (глинистым) материалом.

Рассмотренные механизмы генерации водорода вследствие механохимической активации минерального вещества можно привлечь для объяснения приуроченности водорода к дельтовым отложениям рек Селенга, Тунка и Баргузин. Показанная В. В. Самсоновым (1969) локализация проявлений водорода в ассоциации с отложениями, богатыми закисным железом в дельтовых отложениях р. Селенги, может рассматриваться как подтверждение генерации водорода в реакциях воды и минерального вещества, активированного посредством тонкого измельчения во время транспортировки речным потоком. Предложенное объяснение природы свободного водорода в дельтовых отложениях рек, впадающих в оз. Байкал, можно признать удовлетворительным, но не следует упускать из вида, что данный регион изобилует глубинными разломами, по которым возможно поступление водорода совсем другого генезиса.

Проведенные исследования позволяют дать удовлетворительный ответ на вопрос, почему с увеличением глубины отбора проб газов почти в любой толще осадочных пород, как правило, возрастает частота встречаемости свободного водорода и его

относительное содержание в смеси газов? Как известно, в некоторых регионах с увеличением глубины залегания возрастает щелочность подземных вод, что, в соответствии с расчетными и опытными данными, способствует вытеснению водорода при окислении двухвалентного железа. Наиболее интенсивно генерация водорода должна протекать по контакту: осадочная толща (носитель вод) — кристаллические сланцы фундамента (породы, богатые закисным железом в виде биотита и других минералов, способных реагировать с водой, вытесняя водород).

На основании выполненных исследований можно объяснить ранее отмеченную закономерность: свободный водород чаще и в большем количестве встречается во вмещающих породах, чем в угольных пластах или пластах-коллекторах нефти и газа. Действительно, если принять развиваемую точку зрения, что минеральное вещество ответственно за генерацию водорода в осадочной толще, то отмеченная закономерность должна иметь место. Напротив, если принять, что деструкция органического вещества в недрах сопровождается выделением свободного водорода, то следовало бы ожидать обратную закономерность: чем ближе к залежи органических веществ, тем больше свободного водорода. Приведенное объяснение ни в коем случае нельзя рассматривать как отрицание возможного участия угольного вещества, нефти или горючего газа в процессах генерации водорода: известны способы получения водорода путем термического разложения углеводородов и конверсии метана или СО. Условия для таких процессов могут сложиться в земной коре, хотя, вероятнее всего, они свойственны зонам метаморфизма, а не катагенеза.

В свете проведенных исследований следует пересмотреть представления о природе водорода, проявления которого приурочены к зонам брекчирования и смятия пород Нижне-Тагильского дунитового массива [Заварицкий, 1956; Черепеников, 1936]. Гипотетически можно предполагать следующие механизмы его образования и накопления в тектонических зонах массива: а) поступление по глубинным разломам; б) аккумуляция водорода, ранее окклюгированного дунитом и освобожденного при смятии и дроблении пород; в) образование свободного водорода в результате механохимических реакций минерального вещества с водой. Локализация проявлений водорода по тектоническим зонам и его привязанность к тектоническим глинам и брекчии в равной степени могут служить обоснованием для высказанных предположений. Не будем приводить дополнительных доводов в пользу гипотезы глубинного водорода: возможность поступления его не ставится под сомнение. В пользу второго предположения (об освобождении окклюгированного водорода при смятии пород) говорят данные о газосодержании дунитов и некоторых других горных пород. Газосодержание этих пород определялось нами путем измельче-

ния породы в виброистирателе, оснащенном медными барабанами. Результаты определения газоносности представлены табл. 2.12. Как видно из приведенных данных, дунит Нижне-Тагильской (Урал), а также дунит горы Патын (Горная Шория) отличаются довольно высоким содержанием водорода. Еще более высокое содержание водорода в перидотите (горы Патын) и габбро. Естественно, тонкое измельчение горных пород в зоне тектонических движений приведет к освобождению окклюгированного водорода точно так же, как это происходит в виброистирателе. Этот водород, конечно, может скапливаться в зонах брекчирования и смятия горных пород и проявиться при вскрытии их скважиной. В то же время нельзя игнорировать механохимическую активацию минерального вещества при его смятии в тектонических трещинах. Не исключена возможность образования водорода в результате реакций воды с измельченными минералами, превращенными в тектоническую глину, а ранее входившими в состав дунита или перидотита. Минеральное вещество тектонической глины по сравнению с исходным веществом дунита отличается преобладанием окисных форм железа над закисными. Следовательно, механическое смятие пород сопровождалось окислением минерального вещества, причем окисление протекало без доступа атмосферного кислорода (иначе исключаются условия накопления любого водорода). Окисление минерального вещества дунита при его измельчении в воде, как показывают опыты, может сопровождаться выделением свободного водорода. Отсюда вытекает правомочность высказанного предположения об образовании водорода во время смятия горных пород. Если бы исходные породы не содержали окклюгированного водорода, то приведенное объяснение приобрело бы большой вес, но и при данной неопределенности условий задачи нельзя пренебрегать предлагаемым решением.

В главе 1 отмечена приуроченность свободного водорода к гипсо-ангидритовым толщам. Проведенные исследования по окислению сульфидов в водной среде позволяют объяснить приуроченность водорода к сульфатным толщам. Действительно, если образование сульфата кальция связано с эпигенетическим замещением карбоната под воздействием гидротерм, несущих сульфидную серу, то окисление последней, как показывают опыты по совместному нагреванию или измельчению сульфидов с карбонатами, может сопровождаться вытеснением водорода. Если же формирование гипсоносной толщи происходило путем осаждения сульфата кальция из раствора, то об образовании водорода в это время не может быть и речи. Образование гипса в его ассоциации с карбонатом можно представить следующими схемами: а) садка сульфата кальция и карбоната кальция из раствора; б) замещение карбоната кальция сульфатом под действием сернокислых вод; в) замещение в эпигенезе

Газосодержание некоторых пород (выборка по содержанию углеводородов, CO_2 и водорода)

№ обр.	Порода	Содержание газов в $\text{см}^3/1$ кг породы					
		CH_4	$\text{C}_2\dots$	$\text{C}_3\dots$	CO_2	H_2	Сумма
23	Дунит (Нижне-Тагильский)	6,08	Не обн.	Не обн.	0,05	0,92	7,05
11204	Дунит (гора Патыч)	3,27	»	»	0,08	1,75	5,10
11205	Перидотит (гора Патыч)	2,52	»	»	Не обн.	3,3	5,82
815	Оливинит (Урал)	Не обн.	»	»	0,03	0,3	0,33
825	Габбро (Урал)	0,2	»	»	Не обн.	0,18	0,38
В607Г	Габбро (Горная Шория)	Сл.	»	»	0,07	5,62	5,69
417 ^a	Гарцбургит (Урал)	2,66	0,08	0,05	Не обн.	0,08	2,87
24	Геденбергит (Сихотэ-Алинь) Крокус (Fe_2O_3)	Не обн. »	Не обн. »	Не обн. »	» »	0,10 Не обн.	0,10 Не обн.

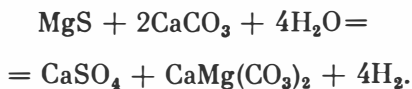
П р и м е ч а н и е. Образцы для опытов предоставлены С. С. Ильенком, И. А. Малаховым и Ф. Н. Шешеговым; нумерация образцов сохранена. Опыты проводились Л. В. Агафоновым; анализ газов выполнен Т. А. Андреевой.

карбоната под действием термальных вод, несущих сульфидную серу. Все названные процессы приводят к накоплению сульфата кальция, но только последний может сопровождаться образованием свободного водорода. По-видимому, вопрос о водороде в сульфатных толщах правильнее поставить наоборот: наличие свободного водорода должно рассматриваться как признак образования гипса в эпигенезе под влиянием сульфидоносных гидротерм. Вторым признаком такого процесса следует считать наличие самородной серы и сульфидов. Действительно, если сульфат образуется за счет сульфидной серы, то следует ожидать равновесного соотношения всех компонентов системы «сульфиды, самородная сера, сульфаты и водород». Окисление сульфид-ионов до «самородной серы» в водных растворах, полученных путем выщелачивания сульфидов, исследовалось нами с целью изучения условий образования интересующей нас ассоциации. Проведенные исследования, в известной мере имитирующие природный процесс взаимодействия карбонатов с сульфидами, позволяют рассматривать систему карбонаты — сульфаты — самородная сера — сульфиды — свободный водород — углеводороды как парагенетическую ассоциацию.

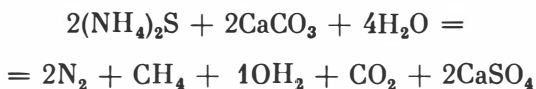
«Распределение газов в термальных водах СССР» (Объяснительная записка к карте М 1 : 5 000 000) — обстоятельная сводка газопроявлений, связанных с гидротермами, — дает богатейший материал, который следует рассматривать как прямое подтверждение развиваемых представлений о генерации водорода в толще осадочных пород в процессе образования сульфатов. На карте выделяется зона сульфидно-углекисло-метановых вод, а в Объяснительной записке приводится их геохимическая характеристика: Eh от —314 до —368 мВ, рН от 5,3 до 5,6, температура от 97,5 до 179°C. С этими водами ассоциирует свободный водород. Аналогичные сульфидно-углекисло-метаново-азотные воды, с которыми в пределах Ферганской межгорной впадины ассоциирует водород, характеризуются близкими показателями: Eh от —20 до —320 мВ, рН от 6,5 до 8,2, температура от 10 до 75°C. Авторами Объяснительной записки усматривается генетическая связь указанных вод (и, надо полагать, сопутствующих им газов) с сульфатными породами. Свободный водород, как это отмечено в главе 1 по наблюдениям в поле, встречается в сульфатных породах. Теоретические расчеты условий генерации водорода по показателям рН и Eh показывают, что замеренные в природе величины Eh близки к тем величинам, которые необходимы для восстановления водорода воды, притом окисление сульфидных компонентов природных вод может создать требующиеся восстановительные условия.

Экспериментальные исследования показывают, что при совместном измельчении сульфидов с карбонатами наблюдается не только выделение водорода, но и образование метана. Со-

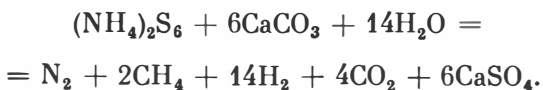
поставление всех приведенных материалов дает основание предполагать возможность генерации водорода в процессе образования сульфатов при окислении сульфидов в водной среде без доступа кислорода во взаимодействии сульфида с карбонатом, например, по схеме



Если сульфидные гидротермы несут сульфид (или полисульфид) аммония, то окисление их приведет к образованию всех газовых компонентов рассматриваемых типов вод, т. е. азота, CO_2 , метана и водорода, например, по уравнениям:



или



Присутствие сульфида аммония в гидротермах наблюдается, в частности, на Камчатке, в кальдере Узон, и поступление его в толщу осадочных пород вполне возможно [Карпов, Павлов, 1976].

Рассмотрим в свете экспериментов ассоциацию свободного водорода с сульфидами. Проявление свободного водорода приурочено к сульфидным месторождениям различного генезиса [Соколов, 1965; Куликова, 1961; Headlee, 1962] и установлено в связи с образованием сульфидов в гидротермальных системах в областях современного вулканизма [Карпов, Павлов, 1976].

На основании опытов можно предполагать, что имеет место генерация водорода, обусловленная в первом случае окислением сульфидов, а во втором — образованием пирита за счет FeS и сероводорода.

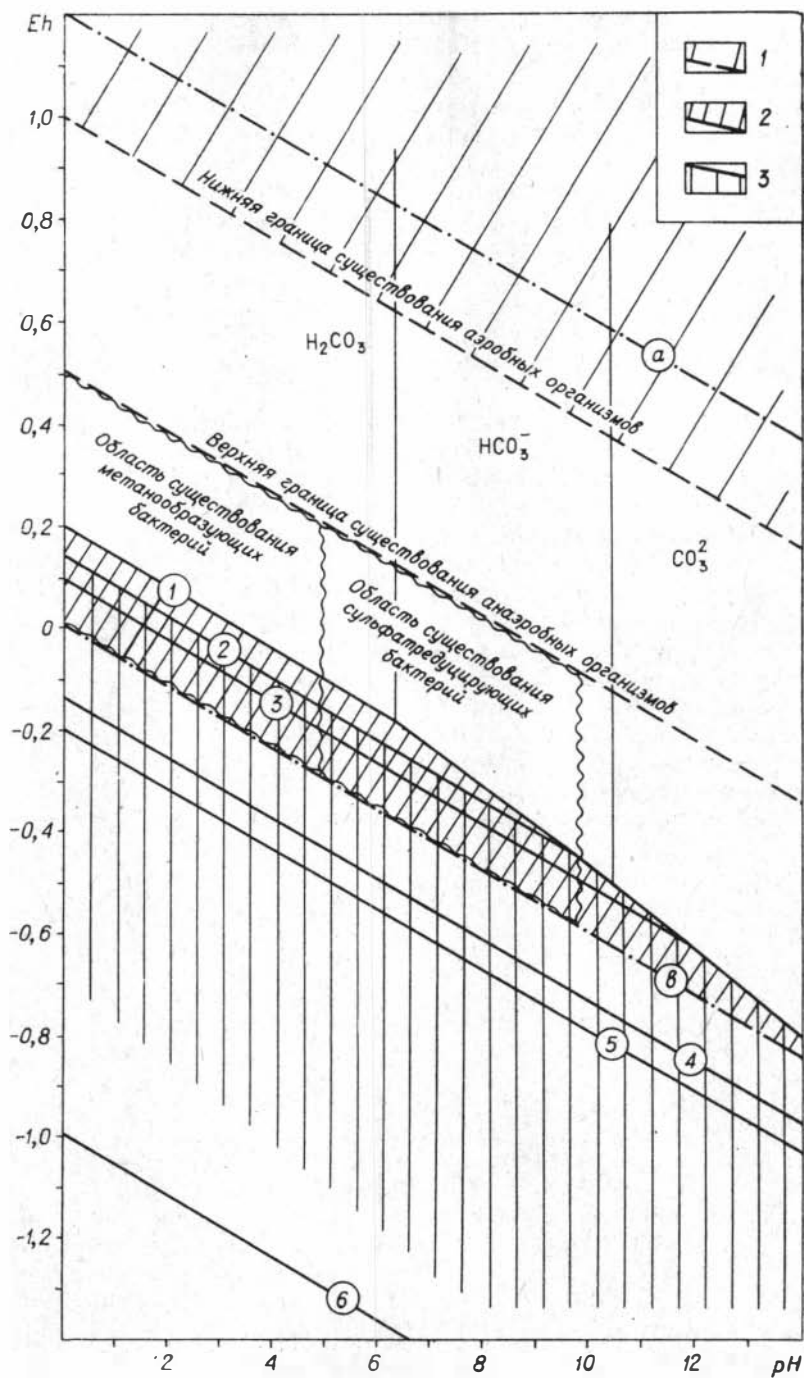
Факты проявления свободного водорода в свете экспериментальных данных о генерации водорода при окислении минеральных веществ в водных растворах при температуре ниже 300°C дают основание предполагать генерацию водорода в осадочных породах в результате окисления в воде минеральных веществ. Отсюда начинается прямой путь к определению возможных масштабов генерации свободного водорода в литогенезе, но предварительно приходится сделать еще одно отступление для обсуждения вопросов мобилизации водорода воды в природном органическом синтезе.

2.5. УСЛОВИЯ МОБИЛИЗАЦИИ ВОДОРОДА ВОДЫ В ПРИРОДНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

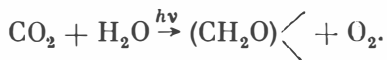
Вопрос о мобилизации водорода в природном органическом синтезе с геохимических позиций следует рассматривать как условия пересечения круговоротов углерода и водорода в земной коре. Круги миграции этих элементов пересекаются дважды: в био- и литосфере. В этих узлах пересечения путей миграции складываются условия органического синтеза. Занимаясь вопросами органического синтеза в земной коре, в первую очередь следует обратиться к условиям образования органических соединений в биосфере и в тонкодисперсной минеральной массе осадочной оболочки Земли. Концентрация углерода и водорода в биосфере в пояснении не нуждается; масштабы и механизм концентрации водорода в глинистых породах рассмотрены в данной работе, следовательно, нужно несколько пояснить концентрацию углерода в пелитовых породах. А. Б. Ронов отмечает, что масса «органического» углерода, рассеянного в осадочных породах, лишь в три раза меньше массы углерода, погребенного в карбонатных породах. Этот вывод основан на обобщении огромного материала по Русской платформе и Америке [Ронов, 1958]. Дж. Хант определил содержание органического вещества более чем в 1000 образцов пород, отобранных из 200 формаций 60 крупных седиментационных бассейнов. Глинистые породы в среднем содержали 2,1%, карбонатные — 0,29% и песчаники — 0,05% органического вещества. На основании этих данных, количество органического вещества в осадочных породах оценивается величиной $3,8 \cdot 10^{15}$, причем $3,6 \cdot 10^{15}$ т сконцентрировано в глинистых породах [Дегенс, Ройтер, 1967]. А. Б. Ронов (1976) в своей работе, посвященной закономерностям глобальной геохимии углерода, еще раз обращается к оценке массы органического углерода в осадочных породах континентов и приводит сумму $C_{орг} = 7,9 \cdot 10^{15}$ т.

Приведенные оценки массы органического углерода в биосфере и в осадочных породах позволяют утверждать, что углерод и водород, образуя органические соединения, концентрируются в указанных сферах.

Учитывая, что условия фотосинтеза в биосфере и образования каустобиолитов в толще осадочных пород не отличаются существенно от стандартной температуры, попробуем представить условия мобилизации водорода в природном органическом синтезе на одной диаграмме. На приведенной диаграмме (рис. 2.11) в соответствии с принятыми правилами буквами *a* и *b* обозначены верхняя и нижняя границы поля устойчивости воды. Выше линии *a* вода разлагается с выделением кислорода. Этот процесс протекает через стадию перекиси водорода, обра-



зующейся при окислении воды при участии солнечного света. В соответствии с этим несколько ниже верхней границы поля устойчивости воды проведена линия, отвечающая «необратимому кислородному потенциалу», которая истолкована Сато [Sato, 1960, 1961], как линия равновесия $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$. Выше линии «необратимого кислородного потенциала» располагается поле, в пределах которого осуществляются реакции фотосинтеза. Суммарная реакция фотосинтеза обычно представляется в следующем виде:



Характерная особенность реакции фотосинтеза — разложение воды с освобождением кислорода.

Линия равновесия $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$, видимо, является нижней границей фотосинтеза.

Верхняя граница существования анаэробов не имеет теоретически определяемой границы и проведена на диаграмме по данным фактических значений $\text{pH}-\text{Eh}$ природных вод [Гаррелс, Крайст, 1968 с. 315]. Условия существования анаэробов — наличие питательных веществ в воде. На рассматриваемой диаграмме поле существования анаэробов располагается вблизи нижней границы устойчивости воды. Этому имеется свое обоснование: обмен веществ анаэробов протекает с отщеплением CO_2 и H_2O , присоединенным в процессе фотосинтеза. Условия винно- или масляно-кислого брожения складываются при отсутствии кислорода и идут с выделением CO_2 . Процессы трансформации органических веществ в поле устойчивости воды, протекающие с отщеплением CO_2 и H_2O , приводят в конечном счете к углефикации. Этот процесс обстоятельно рассмотрен в трудах С. М. Григорьева, который показал, как в результате отделения углекислоты и воды формируются различные каоустобиолиты [Григорьев, 1954]. Поле, соответствующее условиям угленакопления, выделено косой частой штриховкой. Верхней границей поля углефикации растительных остатков служит линия равновесия углерода и водных растворов H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Нижняя граница условий угленакопления проведена по границе устойчивости воды. В пределах поля угленакопления, по расчетным данным, располагается лишь поле устойчивости метана, и обычная ассоциация метана с каменным углем в свете сказанного находит свое логическое объяснение.

От линии равновесия C/CH_4 вертикальной штриховкой выделено поле устойчивости углеводородов. Как видно из диаграммы, поле устойчивости углеводородов частично перекрывает

Рис. 2.11. Условия образования природных органических соединений: 1 — фотосинтеза, 2 — угленакопления, 3 — нефтегазообразования. Линии равновесия: 1 — $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{C}$; 2 — CH_4/C ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}$; 4 — $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}$; 5 — $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}$; 6 — $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}$.

поле углефикации растительных остатков, но большей своей частью располагается ниже поля устойчивости воды. Следовательно, условия превращения в углеводороды органических веществ растительного или животного происхождения лежат за пределами поля устойчивости воды, где вода метастабильна и имеет тенденцию разлагаться с выделением водорода.

Данная диаграмма позволяет сфокусировать внимание на двух полях, в пределах которых складываются условия органического синтеза. В верхней части диаграммы в окислительных условиях протекает фотосинтез, в процессе которого вода разлагается, выделяя свободный кислород, а ее водород мобилизуется для построения органических соединений. В нижней части диаграммы в восстановительных условиях, в которых вода вновь выступает в качестве донора водорода, — его мобилизация происходит после восстановления водорода воды. Как вытекает из рассмотренного, образование органических веществ при фотосинтезе и преобразование их в литосфере протекает с мобилизацией водорода воды, но условия и механизм мобилизации отличаются коренным образом: при фотосинтезе вода окисляется до перекиси водорода, а в литосфере воды восстанавливаются до атомарного или молекулярного; при фотосинтезе окисление воды идет при участии энергии солнечного света, в литосфере восстановление водорода протекает при окислении минеральных восстановителей; при фотосинтезе выделяется свободный кислород, а водород входит в состав органического вещества, в литосфере кислород соединяется с минеральным веществом, а водород либо выделяется как свободный, либо входит в состав органического вещества.

Таким образом, если придерживаться классических представлений о происхождении атмосферного кислорода как побочного продукта фотосинтеза органических веществ при мобилизации водорода воды, то в рассуждениях об окислении минеральных веществ водой в литогенезе можно пренебречь промежуточным состоянием кислорода воды как свободного газа в атмосфере, считая, что в процессе формирования осадочных пород происходит литификация кислорода воды. Масштабы литификации кислорода в процессе образования осадочных пород представлены, по А. Полдерварту (1957), следующими расчетами потребностей кислорода:

Для окисления FeO до Fe ₂ O ₃ всех осадочных пород литосферы	9—15 · 10 ¹⁵ т
Для окисления сульфидной серы до сульфатной	3—5 · 10 ¹⁵ т
Для образования CO ₂ атмосферы и формирования карбонатных пород	180—185 · 10 ¹⁵ т
В с е г о	192—205 · 10¹⁵ т

Расчеты показывают, что потребности на окисление в двести раз превышают запас кислорода в современной атмосфере. Вы-

деление кислорода в современной биосфере и его потребление при дыхании, горении и разложении органических остатков примерно равны, т. е. биосфера по кислороду практически замкнута на себя и не производит избыточного кислорода, который мог бы пойти на окисление минерального вещества. Так, по данным Ранкама и Сахама [Ranckama, Sahama, 1950], годовая продукция биосферы составляет $36 \cdot 10^{10}$ т, и за то же время происходит окисление $37 \cdot 10^{10}$ т органических веществ *. Если бы в природе процесс шел до конца (т. е. до образования CO_2 и H_2O), то тогда выделившегося при фотосинтезе кислорода не хватило бы даже для собственных нужд биосферы. При этом следует принять во внимание, что фотосинтез — прерогатива высших растений, т. е. он появился как механизм обмена веществ на поздних стадиях эволюции органического мира, а процессы окисления минеральных веществ в литогенезе появились на самых ранних этапах геологической истории. В ряде работ А. В. Сидоренко подчеркивается удивительное постоянство степени окисленности и минерального состава пелитовых пород от самых древних до современных отложений [Сидоренко и др., 1971].

Своюпунность геологических данных и сам факт появления кислорода в воздухе до появления механизма фотосинтеза заставляет исследователей искать абиогенный источник свободного кислорода в природе [Бгатов, 1976, 1977], но и в этом случае нельзя не учитывать, что свободный кислород в атмосфере Земли — продукт разложения воды. Если принять, что кислород воздуха есть продукт фотосинтеза, то атмосферу приходится рассматривать как промежуточный этап литификации кислорода воды: свободный кислород продуцируется в фотосинтезе в результате разложения воды, а затем входит в состав осадочных пород при их окислении в гипергенных процессах. При такой постановке вопроса не только отпадает необходимость отдельного подсчета окисления минерального вещества кислородом воды и кислородом воздуха, но и кислород воздуха вычисляется как продукт разложения воды, водород которой либо уже мобилизован при фотосинтезе, либо мог принять участие в органическом синтезе в толще осадочных пород, либо выделился в виде свободного газа. Последовательность процессов нами не обсуждается, так как восстановление водорода нас интересует с точки зрения возможностей его участия в образовании органических соединений в экзогенных процессах. С этой точки зрения важен результат: вода разложилась, кислород либо пошел на окисление минерального вещества, либо выделился как свободный газ, а водород либо вошел в состав органического вещества, либо выделился как свободный газ. Все

* Расчетом не учитывается деятельность человека по сжиганию растительного и минерального топлива.

дальнейшие расчеты сводятся к определению масштабов разложения воды, кислород которой участвует в окислении минеральных веществ, а водород восстанавливается и либо входит в состав органического вещества, либо выделяется как самостоятельная субстанция.

2.6. ВОЗМОЖНЫЕ МАСШТАБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Все изменения состава изверженных пород на пути их превращения в осадочные породы протекают при самом активном участии воды, воздушного кислорода и CO_2 . А. Е. Ферсман писал: «Как ни велики различия в ходе гипергенеза изверженных пород, тем не менее в подавляющей части они могут быть сведены к указанным выше четырем процессам:

окислению ...действие O_2
 гидратации » H_2O
 выносу катионов » $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 взаимодействию $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}$ (десиликация)» [Ферсман, 1934, с. 288].

Участие воды в формировании минералов осадочного генезиса настолько велико, что в рассуждениях о природе осадочных пород можно считать взаимодействие (механическое и химическое) минерального вещества с водой главным и ведущим процессом. Закономерность превращения магматических пород в осадочные, представленная в виде материального баланса по главнейшим порообразующим окислам, иллюстрируется табл. 2.13. На этой таблице основан наш расчет масштаба разложения воды в литогенезе, литификации кислорода и освобождения водорода, который выделился или вошел в состав органических соединений. Практикуемый нами расчет литификации кислорода воды в литогенезе не страдает от того, что кислород (или часть его) предварительно был превращен в воздушный, а затем участвовал в окислении минерального вещества или, минуя стадию воздушного кислорода, сразу, находясь еще в составе воды, принял участие в окислении минерального вещества. И в том и другом случае конечный результат будет тот же: кислород войдет в состав осадочной породы (литифицируется), а водород — либо войдет в состав природных органических соединений на стадии выделения свободного кислорода, либо выделится в виде свободного газа и примет участие в органическом синтезе в литогенезе, либо диссипирует в космическое пространство.

Сделав эти предварительные замечания, перейдем к конкретным расчетам разложения воды при окислении минеральных веществ в литогенезе.

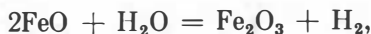
1. Возможные масштабы разложения воды, литификации кислорода и выделения водорода при образовании глинистых

Таблица 2.13

Превращение магматических пород в осадочные (сравнение по изменению содержания важнейших породообразующих окислов в расчете на 1 кг породы)

Главные породообразующие окислы	Сравнение валового состава (по Ферсману, 1934, с 289)			Сравнение валового состава типов пород (по Гаррелсу, Маккензи, 1974)				
	Средняя изверженная порода	Средняя осадочная порода	Разность	Средняя магматическая порода	Средний известняк	Средний сланец	Средний песчаник	Разность
SiO ₂	602,0	622,98	+20,98	635	4,0	535	96	0
Al ₂ O ₃	150,5	143,79	-6,71	159	1,0	146	9	-3
Fe ₂ O ₃	25,9	37,27	+11,37	29	—	36	2	+9
FeO	34,4	22,37	-12,07	33	—	26	2	-5
MgO	38,7	28,51	-10,19	29	6,0	21	1	-1
CaO	48,0	63,31	+15,31	49	34,0	13	4	+2
Na ₂ O	34,2	12,21	-21,99	33	—	9	1	-23
K ₂ O	30,1	30,72	+0,62	33	—	32	2	+1
H ₂ O	14,8	34,70	+19,90	—	—	34	2	+32
CO ₂	4,8	57,82	+53,02	—	34,0	13	3	+50

пород осадочной оболочки Земли. В табл. 2.13 показано уменьшение количества FeO и возрастание содержания Fe₂O₃ в процессе превращения магматических пород в осадочные. Расчет можно вести как по приросту Fe₂O₃, так и по убыли FeO. По Ферсману (1934), образование каждого килограмма средней осадочной породы сопровождается окислением 12 г FeO; по Гаррелсу и Маккензи (1974) образование 1 кг сланца сопровождается окислением 7 г FeO. Принимаем второе. Дальнейший расчет сводится к уравнению:



$$\begin{array}{r} 144 \text{ — } 2, \\ 7 \text{ — } x, \end{array} \quad x = \frac{7 \cdot 2}{144} = 0,1.$$

Следовательно, образование 1 т сланца сопровождается разложением 1,8 кг воды и выделением 0,1 кг водорода. Массу пород, образование которых сопровождалось окислением FeO, принимаем по табл. 2.14. Выделение водорода в связи с накоплением сланцев составит:

$$\frac{8600 \cdot 10^{14}}{1000} \cdot 0,1 = 86,0 \cdot 10^{12} \text{ т в фанерозое,}$$

$$\frac{8700 \cdot 10^{14}}{1000} \cdot 0,1 = 87,0 \cdot 10^{12} \text{ т в докембрии,}$$

$$\frac{17300 \cdot 10^{14}}{1000} \cdot 0,1 = 173,0 \cdot 10^{12} \text{ т в осадочной оболочке Земли.}$$

К этому следует добавить выделение водорода в связи с накоплением вулканогенно-осадочных пород, формирование которых так же сопровождалось окислением минерального вещества:

$$4800 \cdot 10^{14} \cdot 0,1 = 480 \cdot 10^{14} \text{ кг} = 48 \cdot 10^{12} \text{ т в фанерозое,}$$

$$380 \cdot 10^{14} \text{ кг} = 38 \cdot 10^{12} \text{ т в докембрии,}$$

$$860 \cdot 10^{14} \text{ кг} = 86 \cdot 10^{12} \text{ т в целом.}$$

Суммарная возможная генерация водорода при формировании осадочной оболочки Земли по осадочным породам, не перешедшим в ранг метаморфических (кристаллических) сланцев, составит $173,0 \cdot 10^{12} + 86,0 \cdot 10^{12} = 259,0 \cdot 10^{12}$ т (из них $134 \cdot 10^{12}$ т в фанерозое). Количество разложившейся при этом воды составит $259 \cdot 10^{12} \cdot 9 = 2331 \cdot 10^{12}$ т, или приблизительно 0,13% современной массы гидросферы.

Имеющиеся в настоящее время данные о распределении интересующих нас осадочных формаций могут быть использованы для расчета генерации водорода по отдельным этапам геологической истории. В основу расчета положены данные А. Б. Роннова (1976) о распределении во времени массы фанерозойских пород. Итог расчета представлен в табл. 2.15. Конечный результат несколько отличается от расчета по данным Гаррелса и Маккензи из-за имеющегося различия в определении массы осадочных пород, но совпадают достаточно близко ($134 \cdot 10^{12}$ т и $\sim 160 \cdot 10^{12}$ т), что позволяет принять эти величины как первое приближение.

2. **Возможная генерация водорода в связи с формированием железистых кварцитов.** Период накопления железистых кварцитов, продолжительностью около 800 млн. лет, укладывается между родозийской (2700 млн. лет) и беломорской (1900 млн. лет) эпохами диастрофизма. Характерные отложения указанного отрезка времени — кластические и карбонатные железистые сланцы с органическим веществом, железорудные сланцы и кварциты, конгломераты и аркозы [Тугаринов, 1963]. Не менее половины осадков данного отрезка времени насыщены

Таблица 2.14

Массы осадочных пород [Гаррелс, Маккензи, 1974]

Масса пород, 10^{14} т	Извест- няки	Сланцы	Песчаники	Вулкано- генно- осадочные	Сумма
Всего	3500	17 300	2600	8600	32 000
Фанерозой	2600	8 600	2000	4800	18 000
Докембрий	900	8 700	600	3800	14 000

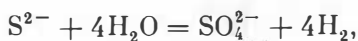
Расчет разложения воды в литогенезе

Стратиграфический интервал	Масса пород. 10^{15} т (по Ронову)			Масса разложеной воды, 10^{12} т	Масса восстановленного водорода, 10^{12} т
	осадочных	вулканогенно-осадочных	Всего		
Плиоцен	21,16	2,24	23,40	21,1	2,34
Миоцен	40,13	5,57	45,70	41,2	4,57
Олигоцен	21,56	2,04	23,60	21,2	2,36
Эоцен	43,62	7,78	51,40	46,4	5,14
Палеоцен	13,54	2,46	16,00	14,4	1,60
Верхний мел	98,56	22,04	120,60	108,0	12,06
Нижний мел	106,81	21,39	128,20	110,5	12,82
Верхняя юра	55,95	6,55	62,50	56,3	6,25
Средняя юра	49,59	5,71	55,30	50,0	5,53
Нижняя юра	46,53	5,57	52,10	46,8	5,21
Верхний триас	59,44	21,17	80,60	72,5	8,06
Средний триас	22,26	11,04	33,30	30,0	3,33
Нижний триас	23,37	4,73	28,10	25,3	2,81
Верхняя пермь	37,83	6,97	44,80	40,4	4,48
Нижняя пермь	61,76	23,74	85,50	77,0	8,55
Верхний и средний карбон	69,25	10,95	80,20	72,2	8,02
Нижний карбон	60,48	25,62	86,10	77,5	8,61
Верхний девон	54,84	26,46	81,30	73,0	8,13
Средний девон	58,65	22,85	81,50	73,4	8,15
Нижний девон	53,22	14,78	68,00	61,2	6,80
Силур	65,06	6,64	71,70	64,5	7,17
Ордовик	92,55	17,95	110,50	99,4	11,05
Верхний кембрий	44,53	3,47	48,00	43,2	4,80
Средний кембрий	49,20	5,40	54,60	49,2	5,46
Нижний кембрий	56,25	8,85	65,10	58,5	6,51
Сумма	1305,95	292,15	1598,10	1433,2	159,81

окислами железа, концентрация которых в нередких случаях отвечает требованиям промышленности, предъявляемым к железным рудам. О масштабах рудообразования в этот период свидетельствуют запасы железных руд — железистых кварцитов, только разведанные запасы которых превышают $3 \cdot 10^{12}$ т [Быховер, 1963]. Существующие взгляды на происхождение железистых кварцитов расходятся в отношении источников исходного материала (снос с континента или подводный вулканизм?), но едины в отношении условий отложения, т. е. предполагают субаквальное накопление вещества. Как основу для расчетов можно принять, что образование железистых минералов происходило в результате переработки в водной среде базальтов, массовые излияния которых предшествовали эпохе

накопления железистых кварцитов [Ронов, 1964]. Если принять, что темп осадконакопления в эпоху накопления джеспилитов был близок к темпу накопления осадочных пород в фанерозое (а для этого имеется достаточно оснований), то масса «переработанных» исходных пород составит около $1,3 \cdot 10^{18}$ т. Если принять далее, что исходные породы по своему составу близки к платобазальтам, т. е. содержат 10% FeO, то накопление осадочных пород рассматриваемого этапа, по приведенному выше расчету, должно было сопровождаться восстановлением $1300 \cdot 10^{12}$ т водорода при окислении закисного железа до магнетита, или $1820 \cdot 10^{12}$ т при окислении FeO до гематита. Выделение такой массы водорода соответствует разложению воды в количестве $11,7 \cdot 10^{15}$ т (около 1% современной массы вод океана) и литификацией кислорода в количестве $10,4 \cdot 10^{15}$ т. Если развиваемые представления об окислении минерального вещества водой верны, то эпоха накопления джеспилитов должна рассматриваться как эпоха крупнейшей в истории Земли генерации водорода, который мог даже господствовать в атмосфере Земли, определяя характер биохимических процессов [Молчанов, 1975].

3. **Возможная генерация водорода в связи с формированием сульфатных толщ.** Для расчета масштабов восстановления водорода при окислении сульфидной серы воспользуемся данными М. А. Жаркова (1978, табл. 8, с. 182—184) по подсчету объема сульфатных пород континентов. Выборка из упомянутой таблицы вошла в расчетную таблицу 2.16; расчет ведется в соответствии с уравнением:



$$72 - 96 - 8$$

$$y - 1 - x$$

$$x = \frac{8}{96} = 0,08 \text{ т,}$$

$$y = \frac{72}{96} = 0,75 \text{ т.}$$

Образование одной тонны сульфат-иона сопровождается разложением 0,75 т воды, освобождением 0,08 т водорода и литификацией 0,742 т кислорода.

Следует еще раз подчеркнуть, что в данном расчете, как и в предыдущих, во внимание не приписывается время действительно протекавшего процесса окисления. Окисление сульфидной серы могло произойти в зоне выветривания или на пути следования снесенного сульфида в водоем, сульфат-ион мог сколь угодно долго находиться в растворе и образовать гипс, который накопился, например, в пермских отложениях. Этот гипс принят нами в расчет как пермский, но это отнюдь не оз-

Таблица 2.16

Расчет восстановления водорода в связи с образованием сульфатных пород палеозоя

Стратиграфический интервал	Количество сульфатных пород (по Жаркову)		Количество разложившейся воды, литифицированного кислорода и вытесненного водорода		
	10^4 км ³	10^{12} т	Вода, 10^{12} т	Кислород, 10^{12} т	Водород, 10^{12} т
Поздняя пермь	4,54	113,5	59,588	53,232	6,356
Ранняя пермь	10,30	257,5	135,188	120,768	14,420
Поздний карбон	1,62	40,5	21,262	18,994	2,268
Средний карбон	2,11	92,15	48,379	43,211	5,168
Ранний карбон	2,72	68,0	35,700	31,892	3,808
Поздний девон	4,36	109,0	57,225	51,121	6,104
Средний девон	10,5	262,5	137,812	123,092	14,720
Ранний девон	0,2	5,0	2,625	2,345	0,280
Поздний силур	0,55	13,75	7,219	6,452	0,767
Ранний силур	0,07	1,75	0,919	0,821	0,098
Поздний ордовик	1,05	26,25	13,781	12,311	1,470
Средний ордовик	0,38	9,5	4,988	4,456	0,532
Ранний ордовик	0,55	13,75	7,219	6,452	0,767
Поздний кембрий	0,66	16,5	8,662	7,672	0,990
Средний кембрий	1,04	26,0	13,650	12,194	1,456
Ранний кембрий	22,2	555,0	291,375	260,289	31,086
Всего	62,9	1610,65	845,59	755,39	90,20

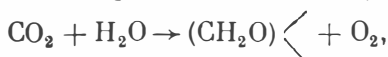
Примечания. 1. Плотность сульфатов при пересчете объемов в массу принята 2,5, учитывая, что плотность ангидрита от 2,8 до 3,0, а гипса 2,3. 2. Определение содержания сульфат-иона в сульфатных отложениях сделано по составу безводного сульфата кальция.

начает, что выделение водорода происходило в перми.

Проведенный расчет показывает, что для образования сульфат-иона сульфатных отложений палеозоя потребовалось $755,4 \cdot 10^{12}$ т кислорода, который заимствован у воды с освобождением $90,2 \cdot 10^{12}$ водорода.

4. **Возможная генерация водорода в связи с образованием сульфат-иона морской воды.** Морская вода содержит 2,65 г/л сульфат-иона [Гаррелс, Маккензи, 1974, с. 87]. Объем морских вод $1,5 \cdot 10^{21}$ л. Отсюда общее количество сульфат-иона в водах Мирового океана $4 \cdot 10^{15}$ т. Образование такого количества сульфат-иона, протекая по описанной схеме, должно сопровождаться мобилизацией кислорода из $3 \cdot 10^{15}$ т воды (точнее, $2,66 \cdot 10^{15}$ т) и восстановлением водорода в количестве $340 \cdot 10^{12}$ т.

5. **Масштабы разложения воды и мобилизации водорода в процессе формирования кислородной атмосферы.** Масса кислорода современной атмосферы Земли равна $1 \cdot 10^{15}$ т. Если считать, что его выделение протекало по схеме фотосинтеза:



то этот процесс сопровождался разложением воды в количестве $560 \cdot 10^{12}$ т и мобилизацией водорода в количестве $60 \cdot 10^{12}$ т.

Согласно вышепроизведенным расчетам (см. табл. 1.8), масса водорода, входящего в состав современной биосферы, составляет $57,2 \cdot 10^{10}$ т [Галимов, 1967], т. е. около 1% того количества водорода, которое взято у воды при выделении свободного кислорода воздуха.

Следовательно, 99% мобилизованного водорода вошло в состав каустобиолитов.

По расчетам В. Н. Соколова (см. табл. 1.9), количество «погребенного» водорода оценивается величиной $1030 \cdot 10^{12}$ т.

Для сравнения масштабов мобилизации водорода в природном органическом синтезе, протекающем на поверхности и в недрах, проведем следующие вычисления:

	т
В процессе выделения воздушного кислорода мобилизовано водорода	$60 \cdot 10^{12}$
В составе живого вещества современной биосферы содержится водорода	$0,57 \cdot 10^{12}$
Вошло в состав каустобиолитов	$60,0 - 0,57 = 59,43 \cdot 10^{12}$
Содержится в составе захороненного органического вещества	$1030 \cdot 10^{12}$

Следовательно, в процессе преобразования органических веществ в недрах мобилизовано $1030 - 59,43 = 970,57 \cdot 10^{12}$ т.

Приведенный расчет позволяет сопоставить масштабность мобилизации водорода в природном органическом синтезе и вновь поднять вопрос о роли водорода в процессе преобразования захороненного органического вещества.

Т а б л и ц а 2.17

Сводный расчет восстановления водорода в экзогенных процессах

Процесс	Использовано воды, 10^{12} т	Восстановлено водорода, 10^{12} т
Образование железистых кварцитов в нижнем палеозое ¹	11 700	1300,0
Формирование сланцев в докембрии ²	783	87,0
Формирование вулканогенно-осадочных пород докембрия ²	342	38,0
Формирование глинистых сланцев в фанерозое	774	86,0
Формирование вулканогенно-осадочных пород фанерозоя	432	48,0
Образование сульфатов палеозойских отложений ³	845,6	90,2
Образование сульфат-иона морской воды	3 000	340,0
Выделение кислорода атмосферы	560,0	60,0
И т о г о	18 436,6	2049,2

П р и м е ч а н и е. 1. Расчет ведется по минимуму при условии, что окисление FeO шло до магнетита, как это наблюдается в эксперименте. 2. В расчет приняты только осадочные породы, не перешедшие в ранг кристаллических сланцев и других метаморфических пород. 3. В расчет не приняты сульфатные породы мезозоя и кайнозоя, а также «рассеянные» сульфаты, неприуроченные к бассейнам соленакпления.

Итоговый расчет восстановления водорода в окислительно-восстановительных реакциях воды с минеральным веществом в литогенезе и в процессах природного органического синтеза представлен в табл. 2.17.

Итак, в окислительных процессах, связанных с накоплением осадочных пород литосферы и формированием анионного состава вод Мирового океана, реализовано около 1% современной массы гидросферы, причем кислород воды перешел в состав литосферы и выделился в атмосферу, а водород в количестве $2 \cdot 10^{15}$ т либо вошел в состав органических веществ, либо выделился в свободном состоянии и диссипировал.

В заключение приведенных расчетов еще раз подчеркнем, что выделение водорода, как правило, не совпадает по времени с эпохой накопления продуктов окисления минеральных веществ: сульфат-ион мог образоваться в докембрии, а накопление сульфатных пород — в палеозое. Единственное исключение из этого правила следует сделать, пожалуй, только для эпохи накопления железистых кварцитов, так как имеющиеся материалы характеризуют эпоху накопления джеспилитов, как эпоху господства восстановительных процессов на поверхности Земли в глобальных масштабах и позволяют предполагать массовое выделение водорода в седиментогенезе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всестороннее изучение восстановления водорода воды в экзогенных условиях, основанное на теоретических и экспериментальных данных и анализе опубликованных материалов о проявлении свободного водорода в природе, позволяет рассмотреть два важных вопроса глобальной геохимии: окисление минерального вещества в литогенезе и мобилизацию водорода в природном органическом синтезе. Вопрос об источниках кислорода, необходимого для окисления минеральных веществ в литогенезе, порожден известным противоречием. С одной стороны, неизменность окисления пелитовых пород морского осадочного происхождения на всех этапах развития земной коры, а с другой — естественное возникновение жизни в бескислородной восстановительной атмосфере, эволюция атмосферы от первичной восстановительной к современной азотно-кислородной и эволюции органического мира от аминокетотроффов, способных лишь к усвоению «питательного бульона», до высших растений, способных синтезировать органические соединения из простейших окислов CO_2 и H_2O , выделяя кислород.

Выход из этого противоречия — в признании воды как главного окислителя по отношению к минеральному веществу в литогенезе.

Действительно, если считать, например, что образование джеспилитов протекало при окислении минералов закисного железа во взаимодействии с водой, то эпоха их накопления должна характеризоваться интенсивной генерацией водорода, который мог господствовать в атмосфере.

Если принять, что взаимодействие воды с минеральным веществом есть один из главнейших химических процессов литогенеза, то отсутствие принципиальной разницы в минералогическом и химическом составе пелитовых пород различного возраста находит логическое объяснение.

Если кислород, заимствованный из гидросферы, непрерывно на всем протяжении геологической истории Земли переходил в литосферу (литофицировался), то в конечном счете

абиогенное появление свободного кислорода в атмосфере, предшествовавшее появлению в биосфере механизма фотосинтеза, становится легко объяснимо, например, на основе изложенных выше экспериментальных данных об установлении равновесия в гетерофазной системе, твердая фаза которой активирована тонким измельчением.

Принимая развиваемую в данной работе концепцию о генерации водорода в литогенезе, совершенно по другому следует рассматривать условия нефтегазообразования в литосфере и считать повсеместно наблюдаемую битуминозность глин вполне естественным явлением. Окисление минерального вещества в литогенезе создает благоприятные восстановительные условия для превращения дисперсно-рассеянного углеподобного органического вещества в битумоиды.

Известно, что отложения сидеритовых, сидерито-шамозитовых и сульфидных фаций рассматриваются как потенциально нефтематеринские породы, но в свете изложенного породы указанных фаций следует рассматривать как водородгенерирующие, а условия генерации водорода, как показано выше, отвечают условиям образования углеводородов.

Непрерывное обогащение литосферы кислородом при окислении минерального вещества в гипергенных процессах, непрерывная диссипация водорода в космическое пространство при непрерывном поступлении ювенильной воды — один из главнейших геохимических процессов в эволюции земной коры, в пределах которой вода, можно сказать, единственный источник водорода и кислорода, способных взаимодействовать с минеральным и органическим веществом.

Развивая положенные в основу книги представления о роли воды (и водорода) в эволюции земной коры, следует рассмотреть круговороты водорода в геосферах. Чисто условно можно выделить атмосферный, биосферный, литосферный и космический круговороты водорода Земли.

В атмосферном круговороте вода как таковая не изменяется: испаряясь преимущественно с поверхности океана, она выпадает атмосферными осадками на сушу и вновь возвращается в океан, обогащенная растворимыми веществами и обремененная взвешенными твердыми частицами минеральных веществ.

В биосферном круговороте вода, вовлеченная в биологический обмен веществ, претерпевает целый ряд превращений. Сначала фитотрофы с помощью солнечного света синтезируют органические вещества из CO_2 и H_2O , выделяя свободный кислород. Синтезированные вещества потребляются травоядными, которые служат пищей для хищников, но в конечном счете бактерии возвращают все органические остатки в исходные вещества: CO_2 и H_2O . Кислород, выделившийся при фотосинтезе, так же расходуется на окисление органических

веществ при дыхании, гниении и горении, что приводит к тем же начальным продуктам CO_2 и H_2O . И цикл повторяется. Некоторая часть органических остатков фоссилизируется и сливается с водородом литосферного круга.

Литосферный круговорот водорода можно рассматривать, начиная с формирования осадочной породы. Вместе с осадочными породами вода погружается в недра, где она реагирует с минеральными веществами по схемам, рассмотренным в данной работе. Восстановленный водород либо выделяется в газовую фазу, либо мобилизуется в органическом синтезе, протекающем в зоне катагенеза. Физико-химические условия мобилизации водорода воды в «подземном» органическом синтезе рассмотрены в разделе 2.5. Масштабы этого процесса показывают, что количество водорода, заимствованного у воды в «подземном» органическом синтезе, почти в 20 раз превышает количество водорода, погрузившегося в недра благодаря фоссилизации органических остатков.

Проследившая далее судьбу водорода в литосферном круговороте, отметим, что при метаморфизме одна часть водорода в виде воды вернулась в гидросферу, а другая часть вошла в состав минералов; метаморфогенные минералы характеризуются значительным содержанием «потенциальной воды», что отражено в табл. 1.39. Эта вода выделится, например, при гранитообразовании в виде гидротерм, с разгрузкой которых связаны различные гидротермальные образования. С возвратом воды гидротерм в океаны можно считать завершенным литосферный круговорот водорода.

Рассмотрение космического (или незамкнутого на Земле) круговорота водорода следует начать от рождения ювенильной воды. Эта экзотермическая реакция, по нашему мнению, является важным источником энергии Земли и одним из главных двигателей геологических процессов. Однако в соответствии со вторым законом термодинамики не может осуществляться тепловой процесс, имеющий источник тепла, но не имеющий холодильника. Иначе говоря, геологические и геохимические процессы, идущие в земной коре за счет внутренней энергии Земли, не могут протекать без теплопереноса в космический «холодильник». По нашему мнению, водород является «рабочим телом» планетарного двигателя геологических процессов. Водород, как известно, — идеальное рабочее тело тепловых процессов, так как обладает уникальной теплоемкостью. В планетарном тепловом процессе развития земной коры источник тепла связан с образованием ювенильной воды, а диссипация водорода в космическое пространство обеспечивает связь с «холодильником». Результат этого глобального процесса выражается, в частности, в том, что земная кора на 56% состоит из кислорода; эквивалентное количество водорода диссипировало в космос. В этом — геохимическое значение незамкнутого на Земле круговорота водорода.

Наконец, в заключение хочется еще раз обратить внимание читателя на геологическое значение тонкого измельчения минеральных веществ в гипергенезе и геохимическое значение физико-химических процессов, инициированных таким измельчением. В данной работе это показано на примере генерации водорода в литогенезе, но приведенным примером не исчерпывается значение механохимических явлений в геологических процессах.

Непосредственно к вопросам генерации водорода в литогенезе примыкают вопросы генезиса нефти и горючих газов в осадочных породах. В ряде наших работ показано образование битумоидов в тонкодисперсных минеральных системах. В настоящее время «механохимические» модели природного нефтеобразования получили признание, и экспериментальные исследования в этом направлении ведутся в ряде лабораторий страны.

Механохимическая дифференциация сложных алюмосиликатов представляет интерес в связи с обсуждением вопросов разделения кремнезема и глинозема в проблеме бокситообразования. Ряд публикаций автора привлек внимание и положил начало новым исследованиям в этом направлении.

Учитывая, что подавляющее большинство геологов мало знакомо с механохимическими явлениями, автор данной работы уделил описанию процессов, имеющих место при измельчении минеральных веществ, и обсуждению вопросов механохимической активации при измельчении слишком много внимания даже в ущерб обсуждению основных вопросов, которым посвящена монография. Будем надеяться, что эта часть работы заинтересует многих геологов (особенно из числа экспериментаторов), для которых вопросы геохимии водорода интереса не представляют.

- Энгельс Ф. Диалектика природы. М., Госполитиздат, 1952, с. 329.
- Альтовский М. Е., Быкова Е. Л., Кузнецова З. И., Швец В. М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтеобразования. М., Гостоптехиздат, 1962. 295 с.
- Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М. Образование нефти и формирование нефтяных залежей. М., Гостоптехиздат, 1958, с. 168.
- Андреев П. Ф. К вопросу о бактериальной гипотезе генезиса типов нефтей.— В кн.: Геологический сборник (Вопросы происхождения нефти). Л., 1955, с. 140—148.
- Андреев С. Е., Зверевич В. В., Перов В. А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М., Гостоптехиздат, 1961. 385 с.
- Андреева Т. А., Молчанов В. И. Водород и углеводородные газы в составе газовых включений горных пород.— Геол. и геофиз., 1978, № 10, с. 32—39.
- Апресов С. М., Якубов А. А. Нефтяные месторождения зарубежных стран. Баку — Ленинград, Гостоптехиздат, 1948. 165 с.
- Архипенко Д. К. Изучение эффекта измельчения слюд методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Методические разработки в области физико-химических методов исследований минерального вещества. Новосибирск, 1962, с. 153—158.
- Балашова Н. А., Жмакин Г. Г. Влияние термической и механической обработки поверхности на величину адсорбции ионов на платине.— Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 2, с. 358.
- Баском В. Волны и пляжи — динамика морской поверхности. Л., Гидрометеорологиздат, 1966. 279 с.
- Бгатов В. И. Кислород земной атмосферы.— В кн.: Материалы по литологии и осадочным полезным ископаемым Сибири. Новосибирск, 1976, с. 3—22.
- Бгатов В. И. Кислород земной атмосферы.— В кн.: Основные проблемы геологии и геофизики Сибири. Новосибирск, 1977, с. 20—40.
- Белов Н. В., Лебедев В. И. Источники энергии геохимических процессов.— Природа, 1957, № 5, с. 11—20.
- Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. М., ОНТИ, 1937. 144 с.
- Бетелев Н. П. О наличии водорода в составе природного газа на юго-востоке Устьюрте.— Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 6, с. 1422—1425.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950. 956 с.
- Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956, 557 с.
- Бодунов Е. И., Большаков А. Л., Кулибакина И. Б. Промышленно-геофизическая характеристика продуктивных горизонтов Марковского месторождения.— Тр. ВНИИГаз, 1967, вып. 27/35, с. 92—107.

Бодунов-Скворцов Е. И. Результаты геохимических исследований в южной части Восточной Сибири.— Геология нефти, 1958, № 1, с. 36—39.

Бойченко Е. А. Выделение водорода изолированными хлоропластами.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 525—528.

Бокий Г. Б., Архипенко Д. К. Об оксонии в вермикулите.— Журн. структур. химии, 1962, т. 3, вып. 6, с. 697—702.

Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Гусев Г. М., Шмидт И. В., Стругова Л. И. Исследование механохимического разложения нитратов щелочных металлов.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 41—53.

Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Механохимия твердых неорганических веществ.— Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 10, с. 1835.

Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Кособудский И. И. Механическая активация твердофазных реакций. О взаимодействии пирита с железом.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1972, вып. 4, с. 45—49.

Бондарь А. Д., Молчанов В. И. Экспериментальное исследование диспропорционирования водорода в углеводородах при сверхтонком измельчении.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 89—93.

Борщевский Ю. Л. О природе красной окраски калийных солей.— Геохимия, 1964, № 3, с. 289—290.

Бурксер Е. С., Броштейн К. Г. Газы Крыма и Керченского полуострова.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1933, с. 24—27.

Быховер Н. А. Распределение мировых ресурсов минерального сырья по эпохам рудообразования. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 474.

Вильев В. И. О преобразовании киновари в метациннабарит при динамических воздействиях.— Геол. и геофиз., 1964, № 4, с. 143—145.

Вассоевич Н. Б., Высоцкий И. В., Гусев А. П., Оленин В. Б. Углеводороды в осадочной оболочке Земли.— Вестник МГУ. Геология, 1967, № 5, с. 36—48.

Вебер В. В. Бакинский район.— В кн.: Природные газы СССР. М., ОНТИ, 1935, с. 345—366.

Верещагин Г. Ю. Газы, выделяющиеся со дна Байкала и его побережья.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1933, с. 12—14.

Вернадский В. И. Углерод и живое вещество в земной коре. Избранные сочинения. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 696.

Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955. 615 с.

Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. М., Изд-во АН СССР, 67 с.

Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1, с. 6—52.

Виноградов А. П. Химия Земли.— В кн.: Глазами ученого. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 24—76.

Войтов Г. И. О химическом составе подземной атмосферы пород консолидированного фундамента.— Геохимия, 1969, № 4, с. 472—477.

Галактионова Н. А. Водород в металлах. М., Металлургиздат, 1959. 256 с.

Галимов Э. М. Об эволюции углерода Земли.— Геохимия, 1967, № 5, с. 530—536.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968. 367 с.

Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., Мир, 1974. 269 с.

Геллер Е. М. Газовый каротаж и геологические результаты его применения в Саратовском Поволжье. Автореф. канд. дис., 1954. 27 с.

Геолого-геохимические критерии нефтегазоносности. (Краткий отчет за 1971—1975 гг.). Авторы: А. А. Трофимук, В. С. Вышемирский, А. Н. Дмитриев, Ю. Н. Каргодин, В. И. Молчанов. Новосибирск, Наука, 1976. 135 с.

Гендзи Д. Механохимические явления в процессе диспергирования.— Кодуо Кадаки Дзасси, 1968, т. 71, № 9, с. 1309—1314.

Герасимов И. П. Биосфера Земли. М., Педагогика, 1976, с. 95.

Голосов С. И., Козлова Л. Е., Молчанов В. И. Методика извлечения битуминозных компонентов из горных пород.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1963, № 1, с. 32—35.

Голосов С. И., Молчанов В. И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, Наука, 1966, с. 5—11.

Голосов С. И., Молчанов В. И., Юсупов Г. С., Кириллова Е. А. Влияние сверхтонкого измельчения на растворимость некоторых компонентов синнырита.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 103—109.

Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1954. 262 с.

Гуревич М. Г. Обнаружение водорода в газах каменноугольных месторождений Кузбасса.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 1, с. 51—53.

Гуревич М. Г. О химическом составе газов горных пород и процессы образования водорода и углеводородов в природных условиях.— В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, с. 175—178.

Гуревич М. Г. Водород в природных газах и его возможная роль в образовании нефтяных углеводородов.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 166—171.

Гуревич М. Г. Состав природных газов месторождений восточной части вала Карпинского и определение их абсолютного возраста.— В кн.: Геология нефти и газа. М., 1963, с. 54—62.

Гуревич М. Г., Жарков М. А., Кац Г. В. Природные воды и газы Канско-Тасеевской депрессии и Рыбинской впадины. Иркутск, 1954. 238 с.

Гусев Г. М., Ковалева Л. Т., Жукова Е. Н. Поведение минералов группы слюд при сверхтонком измельчении в планетарных мельницах.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, Наука, 1966, с. 60—85.

Гусев Г. М., Кляровский В. М., Молчанов В. И. О природе самородной ртути в тектонических зонах.— Геол. и геофиз., 1969, № 6, с. 109—110.

Гусев Г. М., Кляровский В. М., Ковалева Л. Т., Рылов Г. М. Об изменении нефелина в процессе сверхтонкого измельчения.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 62—78.

Гусев Г. М., Шумская Л. Г., Лемина Н. М. Трансформация трехводного гидрата алюминия под влиянием механохимических воздействий.— Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 4, с. 921—924.

Дадашев Ф. Г. К генезису газов грязевых вулканов.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 172—176.

Дегенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии.— В кн.: Органическая геохимия. Вып. 1. М., Недра, 1967, с. 5—32.

Дерпгольц В. Ф. Принципы укрупненной естественной классификации природных вод Земли.— Сов. геология, 1963, № 5, с. 7—18.

Дерпгольц В. Ф. Вода во Вселенной. Л., Недра, 1971. 222 с.

Ермаков В. И. Состав природного газа как критерий для районирования нефтегазоносной провинции на газонасыщенные и нефтеносные области.— Тр. ВНИИГаз, 1964, вып. 22/30, с. 168—194.

Жарков М. А. История палеозойского соленакопления. Новосибирск, Наука, 1978. 272 с.

Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., Изд-во АН СССР, 1956. 479 с.

Зенкович В. П. Основы учения о развитии морских берегов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 710 с.

Зенкович В. П., Ионин А. С., Каплин П. А. Абразия как источник обломочного материала, поступающего в береговую зону.— Тр. Ин-та океанологии, 1965, т. 76, с. 103—125.

Зеленовский П. И. Состав растворенных газов в подземных водах Центрального Кузбасса.— Геохимия, 1969, № 4, с. 501—504.

Зимаков Б. М. Влияние геологических условий на газонасыщенность угольных месторождений Печорского бассейна.— Изв. вузов. Геология и разведка, 1961, № 7, с. 78—92.

Зимаков Б. М. О влиянии степени метаморфизма углей на природную газонасыщенность угольных пластов Печорского бассейна.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока европейской части СССР. Вып. 4, 1965, с. 55—61.

Зингер А. С. Молекулярный водород в составе газа, растворенного в водах газонефтяных месторождений Нижнего Поволжья.— Геохимия, 1962, № 10, с. 890.

Зорькин Л. М., Пецоха Ю. А., Стадник Е. В., Яковлев Ю. И. Газонасыщенность пластовых вод карбонатных отложений нижнего карбона и верхнего девона юго-востока Русской платформы.— Труды ВНИИГаз, 1965, вып. 25(33), с. 88—95.

Зорькин Л. М., Пецоха Ю. А., Стадник Е. В., Яковлев Ю. И. Газонасыщенность пластовых вод терригенного девона юго-востока Русской платформы.— Труды ВНИИГаз, 1967, вып. 27/35, с. 236—248.

Зорькин Л. М., Козлов В. Г., Юрин Г. А. К гидрохимии пластовых вод нижнемеловых отложений Прикаспийской впадины в связи с оценкой перспектив нефтегазонасыщенности.— Труды ВНИИГаз, 1967, вып. 27—35, с. 258—263.

Зорькин Л. М., Стадник Е. В., Яковлев Ю. И. Газонасыщенность пластовых вод башкирско-визейских карбонатных отложений юго-востока Русской платформы в связи с оценкой перспектив нефтегазонасыщенности.— Труды ВНИИГаз, М., 1967, вып. 6—7, с. 45—49.

Иванов А. А., Рейнике В. И. Газы Верхнекамского соленосного района.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 72—76.

Йодер Х. С. Роль воды при метаморфизме.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957, с. 142—150.

Казанский Ю. П., Катаева В. Н., Шугурова Н. А. О составе древних атмосфер по данным изучения газовых включений кварцевых пород.— В кн.: Геохимия докембрийских и палеозойских отложений Сибири. Новосибирск, 1973, с. 5—12.

Калинин Д. В. Об образовании магнетита контактово-метасоматических железорудных месторождений.— Геохимия, 1962, № 7, с. 624.

Калинин Д. В. Химические условия замещения геденберита андрадитом (экспериментальные данные).— Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 4, с. 891—892.

Калинина Н. А., Мухин Ю. В. Новые данные о газах, растворенных в пластовых водах центральной части Русской платформы.— Труды ВНИИГаз, 1967, вып. 6—7, с. 49—62.

Каржавин В. А. Химические методы производства водорода и азото-водородной смеси. М., 1934. 142 с.

Карпов Г. А., Павлов А. Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатка. Новосибирск, Наука, 1976. 88 с.

Киселев С. М. Нижнее Заволжье. Природные газы СССР. М., ОНТИ, 1935, с. 110—148.

Киссин И. Г. Вода под землей. М., Наука, 1976. 22 с.

Кляровский В. М., Гусев Г. М., Архипенко Д. К., Голосов С. И., Зырянова Е. М. Опыт моделирования процесса выветривания слюд.— В кн.: Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965, с. 63—74.

Ковалевич В. М., Сворень И. М. Углеродсодержащие газы во включе-

ниях в сильвиние из калийных месторождений Предкарпатья.— В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов, 1975, с. 67—68.

Козлов А. Л. Район г. Ейска.— В кн.: Природные газы СССР. М., ОНТИ, 1935а, с. 193—194.

Козлов А. А. Сочинские горючие газы.— В кн.: Природные газы СССР. М., ОНТИ, 1935б, с. 262—264.

Козлов А. А. Проблемы геохимии природных газов. М., Гостоптехиздат, 1950. 165 с.

Колодяжный Ю. А. Ферганская долина — В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 470—489.

Кравцов А. И., Элинсон М. М. Определение газоносности угольных пластов новым методом на глубокой скважине Донбасса.— Труды МГРИ, 1956, т. XXIX, с. 185—194.

Кравцов А. И. О геохимии природных газов.— Труды МГРИ, 1958, т. XXXIII, с. 101—116.

Краснов И. И. Газы четвертичной толщи предглинтовой полосы Ленинградской области.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 10—32.

Кубо Т. Механохимия неорганических веществ.— Кодуо Кадаки Дзасси, 1968, т. 71, № 9, с. 1301—1309.

Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. М., Госиздат технико-теоретич. литературы. М., 1954. 220 с.

Куликова Н. Н. О газоносности Балейских рудных месторождений.— Изв. вузов Геология и разведка. 1961, № 4, с. 70—78.

Лазарев П. П. Энергия, ее источники на Земле и происхождение. М., Изд-во АН СССР, 1959, 172 с.

Лайнер А. И. Производство глинозема. М., Гос. изд-во литер. по черным и цветным металлам. 1961. 619 с.

Ларин В. Н. О роли водорода в строении и развитии Земли.— В кн.: Труды Международного геохимического конгресса. М., 1971, с. 34.

Лебедев В. И. Еще раз о возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, с. 91—100.

Левшунов П. А. Водород и его значение в процессах преобразования углеводородов.— В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недр, 1972, с. 406—408.

Лидин Г. Д. Газы Донбасса.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 89—96.

Лидин Г. Д. Углекислые струи Кавказа.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 386—431.

Лидин Г. Д. Азотные струи Кавказа.— В кн.: Природные газы СССР. М.—Л., ОНТИ, 1935, с. 431—446.

Лонгинов В. В. Динамика береговой зоны бесприливных морей. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 248.

Лукашук А. И. Нахождение и добыча гелия. Л., Госхимтехиздат, 1925. 64 с.

Львович М. И. Водные ресурсы будущего. М., Просвещение, 1969. 221 с.

Майер К. Физико-химическая кристаллография. М., Металлургия, 1972. 226 с.

Макаренко Ф. А. Некоторые результаты изучения подземного стока.— В кн.: Труды лаборатории гидрогеологических проблем. М., Изд-во АН СССР, 1948, с. 51—66.

Марковский Н. И. Общность состава и закономерности размещения горючих ископаемых — показатели их генезиса.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., Недр, 1967, с. 101—106.

Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971. 174 с.

Мияки Я. Основы геохимии. Л., Недр, 1969. 327 с.

Молчанов В. И. Осадконакопление и свободный водород.— Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 2, с. 445—451.

Молчанов В. И. Водород в составе докембрийской атмосферы и его роль в формировании кор выветривания.— В кн.: Докембрийские коры выветривания. М., 1975, с. 109—111.

Молчанов В. И., Архипенко Д. К. Разложение воды продуктами топкого измельчения минеральных веществ.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, Наука, 1966, с. 86—104.

Молчанов В. И., Архипенко Д. К., Жаркова Г. М. Проблема генезиса свободного водорода в связи с формированием осадочных толщ.— В кн.: Труды советских геологов. 23 сессия МГК, секция 8. Прага, 1968, с. 225.

Молчанов В. И., Гордеева В. И., Корнева Т. А., Андреева Т. А. Диссоциация карбонатов в процессе тонкого измельчения.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 155—161.

Молчанов В. И., Кинз О. Г., Юсупов Т. С., Кириллова Е. А., Кривошукская Л. М. О возможности растворения касситерита в природных условиях при механических воздействиях.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 147—154.

Невеский Е. Н. Процессы осадкообразования в прибрежной зоне моря, М., Наука, 1967. 255 с.

Несмелова З. Н. О газах в калийных солях Березниковского рудника.— Труды ВНИИГалургии, 1959, вып. XXXV, с. 206—243.

Несмелова З. Н. Геохимические особенности газов соленосных пород.— Труды ВНИГРИ, 1961, вып. 174, с. 183—211.

Несмелова З. Н. Газоносность соляной толщи Березниковского калийного рудника. Автореф. канд. дис. Л., 1956. 20 с.

Несмелова З. Н., Рогозина Е. А. К вопросу о водороде в природных газах.— В кн.: Геохимический сборник. Л., Гостоптехиздат, 1963, с. 27—35.

Несмелова З. Н., Хабаков А. В. Газовые включения в прибалтийском янтаре.— Труды ВНИИГа, 1967, № 110, с. 225—230.

Нестеров И. И. Критерии прогнозов нефтегазоносности. М., Недра, 1969. 335 с.

Нечаева О. Л. К вопросу о водороде в газах.— Докл. АН СССР. 1968, т. 179, № 4, с. 961—962.

Ныркв А. А. О роли гидрослюд в земной коре и некоторых вопросах их систематики и номенклатуры.— Изв. АН СССР. Серия геол. 1962, № 12, с. 95—101.

Основы генетической классификации битумов/Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А., Горская А. И., Шишкова А. П., Парпарова Г. М., Колотова Л. Ф., Мельцанская Т. Н. Л., Недра, 1964. 267 с.

Панькив Р. П., Сворень Й. М. О составе рассеянных газов в рудах и породах Язовского месторождения самородной серы.— В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов, 1975, с. 89—91.

Петерс К. Механохимические реакции.— В кн.: Труды Европейского совещания по измельчению. М., Изд-во лит. по строит. 1966, с. 80—92.

Петерилье И. А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.—Л., Наука, 1964. 171 с.

Пиковский Ю. И. Некоторые особенности состава природных газов из нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.— Геол. и геофиз., 1963, № 5, с. 59—67.

Пиковский Ю. И. Основные черты геохимии соленосно-карбонатных отложений нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Автореф. канд. дис. М., 1965. 14 с.

Полдверт А. Химия земной коры.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957, с. 150—154.

- Поспелов Г. Л.** Диспергиты и автодиспергация как важная проблема физики лито-, петро- и тектогенеза. — Геол. и геофиз., 1972, № 12, с. 53—73.
- Природные газы СССР.** Л.—М., ОНТИ, 1935. 601 с.
- Пустовалов Л. В.** Петрогеография осадочных пород. Ч. 1. М., ОНТИ, 1940. 476 с.
- Ранкама К.** Изотопы в геологии. М., ИЛ, 1956. 464 с.
- Распределение газов в термальных водах СССР** (Объяснительная записка к карте в масштабе 1 : 5 000 000). М., Наука, 1972. 62 с.
- Реми Г.** Курс неорганической химии. Т. II. М., Мир, 1974. 775 с.
- Рогозина Е. А.** Газовая фаза различных типов рассеянного органического вещества. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 82—86.
- Ронов А. Б.** Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). — Геохимия, 1958, № 5, с. 409—423.
- Ронов А. Б.** Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — Геохимия, 1964, № 8, с. 715—743.
- Ронов А. Б.** Вулканизм, карбонатакопление, жизнь (Закономерности глобальной геохимии углерода). — Геохимия, 1976, № 8, с. 1252—1277.
- Ронов А. Б.** Принципы сохранения жизни в ходе геологической эволюции Земли. — Природа, 1978, № 4, с. 30—41.
- Руби В. В.** Эволюция гидросферы и атмосферы в связи со специальным рассмотрением вероятного состава древней атмосферы. — В кн.: Земная кора. М., ИЛ, 1957. 787 с.
- Савченко В. П.** Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов. — Геохимия, 1958, № 1, с. 14—21.
- Сакс В. Н.** О скорости накопления современных морских осадков. — Природа, 1950, № 6, с. 24—33.
- Самсонов В. В.** Происхождение байкальской нефти и проблемы нефтегазосности Бурятии. — В кн.: Проблемы сибирской нефти. Новосибирск, Наука, 1963, с. 127—150.
- Самсонов В. В.** Геолого-геохимические условия газообразования в осадочных комплексах южной части Сибирской платформы и принципы диагностики нефтегазоматеринских отложений. Автореф. докт. дис. Иркутск, 1969, 52 с.
- Сворень И. М.** Источники углеродсодержащих газов включений. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов, 1975, с. 104—106.
- Семенов Н. П.** Континентальная кора. Киев, Наукова думка, 1975. 198 с.
- Сивак А. С.** Газосность угленосных отложений Норильского района. — В кн.: Сборник статей по геологии и нефтегазосности Арктики. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 96—102.
- Сидоренко А. В., Теняков В. А., Розен О. М., Борщевский Ю. А., Сидоренко С. А.** К геохимии гипергенеза в раннем докембрии. — Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 3, с. 678—681.
- Смагунов В. И., Рейнгольд Б. М., Молчанов В. И.** Об особенностях окисления пирита, активированного сверхтопким измельчением. — Журн. прикладной химии, 1976, т. XIX, вып. 10, с. 2339—2341.
- Соколов В. А.** Очерки генезиса нефти. М., Гостоптехиздат, 1948. 460 с.
- Соколов В. А.** Газы Земли. М., Наука, 1966. 133 с.
- Соколов В. А.** Геохимия природных газов. М., Недра, 1971. 334 с.
- Соколов В. А.** Процессы образования нефти и газа. — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 16—38.
- Соколов В. А., Григорьев Г. Г.** Методика и результаты газовых, геохимических нефтегазопроисловых работ. М., Гостоптехиздат, 1962. 403 с.
- Соколов В. А., Чайковская Э. В.** Распространение и характеристика нефтегазопроявлений на территории западной части Прикаспийской впадины. — Труды ВНИИГаз, 1965, вып. 25(33), с. 3—14.

Страхов Н. М. Закономерности возникновения и распределения осадочных полезных ископаемых.— Природа, 1954, № 4, с. 21—32.

Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. — В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 92—120.

Суббота М. И., Сардонников Н. М. О генезисе газа, состоящего из азота, окиси углерода и водорода некоторых межгорных впадин Северного Тянь-Шаня.— Геохимия, 1968, № 5, с. 612—617.

Сулимов И. Н. Газо- и водопроявления в олхинской свите Иркутского Присаянья.— Геол. нефти и газа, 1960, № 8, с. 34—36.

Такахаси Х., Цуцуми К. Структурные нарушения и теплота пропитки кварца водой.— Кодуо Кадаки Дзасси, 1968, т. 71, № 9.

Твенхофел У. Х. Учение об образовании осадков. М., ОНТИ, 1936. 916 с.

Тугаринов А. И. О причинах формирования рудных провинций.— В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963. 118 с.

Ульянов А. В. Кубанский нефтеносный район Майнефти.— В кн.: Природные газы СССР. М., ОНТИ 1935. 601 с.

Успенский В. А. Современное состояние геохимии нефти. Краткий курс лекций, прочитанных в НГУ. Новосибирск, 1962. 87 с.

Успенский В. А., Радченко О. А. К вопросу генезиса типов нефтей. М.—Л., Гостоптехиздат, 1947. 79 с.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. I. Л., Госхимтехиздат, 1933. 326 с.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. II. Л. ОНТИ, 1934. 354 с.

Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, Наука, 1966. 135 с.

Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975. 151 с.

Фундаментальные исследования (Химические науки). Новосибирск, Наука, 1977, с. 64—71; с. 89—95.

Хасимото К., Есимото Т. К вопросу об изменении сернистого кадмия и селенистого кадмия.— Кодуо Кадаки Дзасси, 1968, т. 71, № 9, с. 1411—1427.

Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, ч. I, 1962, 415 с.; ч. II, 1963, с. 273.

Хмелевская Л. В. Глубинный водород и его роль в генезисе нефти.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 4, с. 94—107.

Ходаков Г. С. Физика измельчения. М., Наука, 1972. 307 с.

Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. О гидратации и окислении слюд.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 47—53.

Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных материалов. М., Наука, 1964. 167 с.

Чекалюк Э. Б. Нефтепродуктивный слой верхней мантии Земли.— В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. Киев, Наукова думка, 1971, с. 37—51.

Черепеников А. А. Водород в природных газах и, в частности, в иффузионных породах в Ириклинском ущелье на Южном Урале.— В кн.: Сборник, посвященный В. И. Вернадскому. М., Изд-во АН СССР, 1936, с. 325—335.

Черепеников А. А., Ботовская Т. К. Исследование газоносности третьего калийного горизонта первого Солигорского рудника.— Труды ВНИИГалургии, 1969, вып. LI, с. 135—139.

Черепеников А. Г. Химические исследования природных газов «Стеклогаз» (бывший хутор Мельниково) Саратовской губернии.— В кн.: Материалы по общей и прикладной геологии. Вып. 153. Л., Изд-во Геолкома, 1930.

Черепеников А. А., Рогозина Е. А. О газах Старобинского месторождения калийных солей.— Труды ВНИИГалургии, вып. XV, 1964, с. 277—284.

Шорохов Н. Р. Некоторые новые данные о содержании водорода в оса-

дочных породах.— Труды Союзной геолого-поисковой конторы. Вып. 1, М., 1960, с. 264—277.

Шорохов Н. Р. Основные результаты изучения состава газовой фазы и люминесцентно-битуминологической характеристики палеозойских отложений Прибалтики.— В кн.: Труды Союзной геолого-поисковой конторы. Вып. 2. М., с. 315—357.

Шорохов Н. Р. Некоторые результаты изучения химического состава и закономерностей распределения газовой фазы осадочных пород в междуречье Волги и Урала.— Труды ВНИИГаз, 1965, вып. 25(33), с. 102—112.

Шорохов Н. Р., Шишенина Е. П. Состав органического вещества и газовой фазы Аралсорской скважины.— Геол. нефти и газа, 1967, № 1, с. 45—49.

Шугрин В. П. Солевой и газовый состав подземных вод как показатель газонефтеносности.— В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 410—413.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., Наука, 1968. 234 с.

Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Т. Н. Газы термальных вод. М., Наука, 1974. 219 с.

Щербаков А. В., Макаренко Ф. А., Смирнова Г. Н. Газы подземной гидросферы СССР.— В кн.: Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М., Наука, 1971, с. 240.

Элинсон М. М. К вопросу об изучении газов, заключенных в горных породах и минералах.— Труды МГРИ, т. XXIX, 1956, с. 195—102.

Якуцени В. П. Геология гелия. Л., Недра, 1968. 932 с.

Яншин А. Л. Дискуссионные вопросы развития геологических наук.— Сов. геология, 1966, № 4, с. 157—158.

Ясукацу Т. Смазка и механохимия.— Кодуо Кадаки Дзасси, 1968, т. 71, № 9, с. 1341—1347.

Burns J. H., Bredig M. A. Transformation of calcite to aragonite by Grinding.— J. Chem. Phys., 25, 1956, p. 1281.

Dubach H. W., Taber R. W. Questions about the oceans. Washington, 1968. 97 p.

Fricke R., Gwinner E. Über die quantitative Erfassung von ungerelmässigen Gitterstörungen und Beimengungen von amorphen Material bei aktiven Stoffen Zeitschrift für Physikalische Chemie, 183, Band, Heft 3, 1938, Leipzig. s. 165—176.

Heinicke G., Sigrüst K. Das Tribochemische Gleichgewicht Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Band II, Heft 1, 1969, Akademie Verlag, Berlin. s. 44.

Pourbaix M. J. N., Van Muylder I. de Zhoubov N. Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25°C. Paris, Gauthier—Villars, 1963. p. 438.

Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry. Univ. Chicago Press. 1960. p. 96—104.

Headlee A. Hydrogen Sulfide, free Hydrogen are vital Exploration Cluas. World Oil, vol. 155, N 6, 1962.

Sato M. Oxidation of Sulfide ore Bodies, 1. Geochemical environments in terms of Eh and pH.— Econom. Geol., 1960, N 5, p. 928.

Sato M. Oxidation of Sulfide Ore Bodies II Oxidation Mechanisms of sulfide Minerals at 25°C.— Econom., Geol. 1961, N 6, p. 1202—1231.

Schrader R. Mechanische Kräfte und chemische Reaktionen. Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., und Biol., 1966, N 5, s. 51—59.

Schrader R., Hoffman Br. Zs. Chem. 6, 1966. s. 388.

Zobell C. E. Microbiol transformation of molecular hydrogen in marine sediments voith particular reference to petroleum. Bul. of the American of Petroleum geologists, N 10, 1947.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Водород в земной коре. Проявление свободного водорода и возможные способы его образования	6
1.1. Общее количество водорода в земной коре и его распределение по геосферам	—
1.2. Водород в составе газов осадочных пород соленосных бассейнов	15
1.3. Свободный водород в составе газов угольных месторождений	19
1.4. Водород в составе природных горючих газов и эксгаляциях грязевых вулканов	21
1.5. Широкое площадное и возрастное распространение свободного водорода в осадочных породах	27
1.6. Гипотезы о происхождении свободного водорода в земной коре	47
Глава 2. Исследование тонкодисперсных водородгенирующих минеральных систем	60
2.1. Тонкое измельчение пород в природе и роль тонкодисперсных минеральных систем в земной коре	—
2.2. Изменение физического состояния, состава и физико-химических свойств минеральных веществ при тонком измельчении	68
2.3. Расчетное обоснование возможности восстановления водорода при окислении минеральных веществ и экспериментальное исследование генерации водорода в модельных системах	84
2.4. Обсуждение экспериментальных данных в сопоставлении с наблюдениями проявлений свободного водорода в земной коре	109
2.5. Условия мобилизации водорода воды в природном органическом синтезе	117
2.6. Возможные масштабы разложения воды и восстановления водорода	122
Заключение	130
Литература	134

Владимир Иннокентьевич Молчанов
ГЕНЕРАЦИЯ ВОДОРОДА В ЛИТОГЕНЕЗЕ

Ответственный редактор
Михаил Абрамович Жарков

Утверждено к печати Институтом геологии и геофизики
Сибирского отделения АН СССР

Редактор издательства *Е. Г. Макеевко*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *А. В. Семкова*
Корректоры *В. В. Борисова, И. А. Литвинова*

ИБ № 10733

Сдано в набор 26.12.79. Подписано к печати 29.11.80. МН-05622. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура, офсетная печать. Усл. печ. л. 9. Уч.-изд. л. 9,6. Тираж 1000 экз. Заказ № 789. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.