

## ЭВОЛЮЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ: ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Изменение минерального вещества в коре выветривания – результат воздействия различных форм энергии на исходное вещество эндогенных пород. В качестве спускового механизма процессов выветривания выступает внешний энергетический поток, позволяющий системе преодолеть энергетический барьер, после чего начинаются процессы миграции, деструкции и конденсации вещества с перераспределением энергии между частями системы и окружающей средой посредством прямых и обратных связей, с финальной организацией стационарной системы – коры выветривания и почвы. Определение движущих сил и направления потоков вещества и энергии, исследование взаимосвязей основных и промежуточных компонентов со средой и биотой имеет большое теоретическое и практическое значение.

В связи с этим нами была проведена оценка энергетических характеристик коры выветривания по гранодиоритам Большесидельниковского массива (Средний Урал) по их минеральному составу.

Профиль коры выветривания представлен на рисунке. Минералогические исследования проведены оптическим методом и методами РГА (Т.Я. Гуляева) и ДТА (В.Г. Петрищева). Результаты приведены в табл. 1.

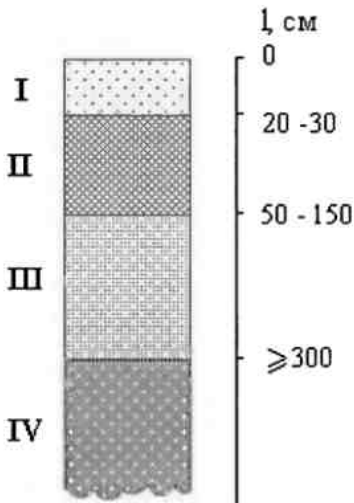
В процессе химического выветривания минералы исходного гранодиорита разрушаются с образованием монтмориллонита, септехлорита, гидрослюды, кремнезема и сфена.

Преимущественное образование минералов типа 2:1 (монтмориллониты, гидрослюды, гидроксиды) обусловлено как физико-химическими условиями умеренного климата (невысокие среднегодовые температуры, умеренная влажность), так и гидродинамическими условиями [Педро, 1971]. Эти слоистые минералы образуются из минералов, содержащих готовые элементы трехслойного пакета: цепочки (пироксены), ленты (амфиболы), слои (слюды, хлориты) [Куковский, 1966]. Кристаллизация структуры типа 2:1 по разрушающемуся кристаллу с

каркасной структурой может произойти только с привлечением дополнительной энергии. Кристаллизация структуры типа 1:1 (каолинит) осуществляется за счет всех других кристаллических структур исходных и переходных минералов. Метастабильные и гетерофазные минералы типа 2:1, как правило, замещаются гомогенным и стабильным минералом – каолинитом. Минералы типа 1:1 и 2:1 в дальнейшем разрушаются под воздействием органических соединений при повышенной концентрации протонов с образованием минералов свободного глинозема и кремнезема. При высокой степени дренажа продукты разрушения слоистых минералов выносятся из реакционной зоны.

С вышесказанным согласуется распределение минералов по профилю: в выветрелом гранодиорите (слой III) накапливается монтмориллонит (до 35%), в подпочвенном слое (II) за счет перекристаллизации монтмориллонита накапливается септехлорит (до 15%), а в почвенном слое (I) идет разрушение слоистых минералов с выносом  $Al_2O_3$  и накоплением кварца и аморфных фаз  $SiO_2$  (по данным ДТА).

Образование слоистых минералов в условиях гипергенеза происходит на границе раздела фаз за счет “плавающих” закритических зародышей возникших из истинного раствора, либо отчужденных от материнского кристалла конвективным потоком одного или двух слоев молекул воды [Куковский, 1984]. Наноразмерные кристаллические зародыши могут дать начало мицеллам в связи с мгновенным возникновением вокруг них двойного электрического слоя. При этом, если количество возникающих и исчезающих мицелл достаточно велико и взаимно уравновешены силы притяжения и отталкивания, возникают условия равновесия. Это может придать данной метастабильной системе коллоидные свойства. Если притяжение базовой поверхностью коллоидной пленки слабо, то происходит вытеснение ее с поверхности преимущественно сорбирующимися на ней ионами и молекулами. Следующий по глубине



Профиль коры выветривания гранодиоритов Большесидельниковского массива (Средний Урал): I – почвенный слой (серые лесные почвы); II – подпочвенный слой; III – выветрелый гранодиорит с элементами окисления; IV – кристаллический фундамент (исходный гранодиорит).

Таблица 1

Минеральный состав гранодиорита и продуктов его выветривания в мас. %

Минералы	I	II	III	IV*
Плагиоклаз	15	15	15	30
Кварц	15	10	5	15
Кварц и кремнезем аморфный	30	15	20	Не обн.
Амфибол	5	5	5	15
Эпидот	10	10	10	15
Биотит	Не обн.	Не обн.	Не обн.	25
Гидрослюда	5	5	5	Не обн.
Сфен	5	5	5	Не обн.
Септехлорит	7	15	10	Не обн.
Монтмориллонит	15	30	35	Не обн.
Органическое вещество	2	1	0.5	Не обн.

Примечание. \* – Гранодиорит Пр-137 любезно предоставлен С.В. Прибавкиным.

слой исходного минерала после отделения новообразованного слоя оказывается в состоянии поверхностного слоя и претерпевает аналогичные преобразования. При этом возможна генерация новых зародышей близ базовой поверхности в адсорбционном слое под вытесненной коллоидной пленкой. Это может создать условия для наращивания последней снизу. Таким образом, межфазная граница движется в объем материнского минерала, а в водном слое практически снимается двойное повышение поверхностной энергии, возникающее при образовании двух поверхностей раздела конвективным потоком, часть молекул которого находится в поверхностном адсорбционном диффузионном слое. Коллоидная микропленка превращается с течением времени в объемный коллоид, кото-

рый затем переходит в гель или тонкодисперсную пасту [Поспелов, 1973].

Процессы, протекающие на микро- и мезоуровне, определяют схожие процессы на макроуровне с образованием зональной коры выветривания. Возникновение зональности обусловлено изменением химического состава водных растворов и уменьшением скорости их циркуляции вниз по профилю. Все зоны профиля образуются одновременно [Кашик и Карпов, 1977]. Во всех зонах профиля присутствуют реликты первичных пород и минералов, то есть продукты выветривания сопоставимы с реликтоносными миксометасоматитами, охарактеризованными Г.Л. Поспеловым [Поспелов, 1973].

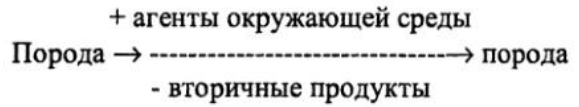
Расчеты суммарной энергии кристаллических решеток минералов ( $U_v$ ), энтропии (S) и сво-

бодной энергии Гиббса ( $\Delta G_f$ ) гранодиоритов, продуктов их выветривания и почв проведены на основе данных по их минеральному составу и термодинамических характеристик соответствующих минералов [Казицын и Рудник, 1968; Карпов и др., 1968; Наумов и др., 1971; Диман и др., 1982] по соответствующим методикам [Казицын и Рудник, 1968; Наумов, 1971]. Результаты представлены в табличной форме (табл. 2).

Характер изменения  $U_v$  определяется изменением содержания монтмориллонита вверх по профилю. Наблюдается также обратная корреляция с изменением содержания  $SiO_2$  и прямая корреляция с изменением  $Al_2O_3$  (табл. 3). Процесс выветривания гранодиоритов в данных физико-химических условиях сопровождается увеличением  $\Delta G_f$  и уменьшением  $S$ , что свидетельствует о наличии сопряженных процессов,

протекающих во внешней среде, направленных в противоположную сторону.

Процессы в коре выветривания протекают по схеме:



В этом случае  $\Delta G_f = 0$ , а  $\Delta G_f^* \neq 0$  ( $\Delta G_f^* < 0$ ), где  $\Delta G_f$  – изменение внутреннего термодинамического потенциала системы после совершения одного оборота цикла через время  $\tau$ ,  $\Delta G_f^*$  – изменение термодинамического потенциала компонентов, поступающих из внешней среды в связи с расходом их в процессе совершения оборота цикла.

Увеличение энтропии, сопровождающее необратимые внутренние процессы в систе-

Таблица 2

Суммарная энергия кристаллических решеток минералов ( $U_v$ ), свободная энергия Гиббса ( $\Delta G_f$ ) и энтропия ( $S$ ) гранодиорита и продуктов его выветривания

	$U_v$ , кДж/моль	$\Delta G_f$ , кДж/моль	$S$ , кДж/моль*К
I	105.04	- 4024.24	196.64
II	173.93	- 5278.14	248.84
III	193.20	- 5249.32	250.23
IV	76.47	- 6134.24	297.53

Таблица 3

Химический состав гранодиорита и продуктов его выветривания (мас. %)

	I	II	III	IV
$Na_2O^{**}$	1.12	1.54	1.85	2.36
$MgO^*$	3.96	4.43	3.90	2.85
$Al_2O_3$	10.63	15.58	19.27	16.59
$SiO_2$	66.76	58.44	55.76	65.35
$P_2O_5$	0.07	0.15	0.27	0.16
$K_2O$	1.28	1.27	0.98	2.17
$CaO$	4.30	3.95	4.77	3.51
$TiO_2$	1.090	0.982	0.891	0.516
V	0.015	0.013	0.010	0.006
Cr	0.054	0.026	0.012	0.005
MnO	0.323	0.168	0.102	0.058
$Fe_{\text{общ}}^{**}$	7.38	8.12	7.02	3.86
$FeO^{**}$	1.39	1.21	1.04	1.04
$\Sigma$	100.69	100.18	99.48	98.43

Примечание. \* – РСФ-метод, СРМ -18 (В.П. Власов, Н.П. Горбунова); \*\* – химические методы (Г.С. Неупокоева).

ме, определяется изменением суммарного потенциала Гиббса компонентов системы и компонентов, поступающих из внешней среды:  $Td_1S = -d(G + G^*)$ .

Усредненная скорость производства энтропии (скорость диссипации энергии) в данном цикле будет равна  $P = T(d_1S/dt) = -\Delta G^*/\tau$ . Это выражение позволяет сопоставить между собой энергетическую эффективность различных циклов [Бажин и др., 2000].

Оценим значения  $\Delta G^*$  для умеренного и тропического климата. При выветривании гранодиоритов в условиях умеренного климата возможны реакции монтмориллонитизации, хлоритизации, каолинизации и реакции гидролитического разложения минералов. Основными химическими агентами в этих реакциях являются  $H_2O$  и  $H^+$  [Зверев, 1983]. Теоретическое количество  $H_2O$  расходуемое на разложение 1 моль породы приблизительно равно 4.7 моль. Тогда изменение термодинамического потенциала, связанное с расходом  $H_2O$  и  $H^+$ , будет:  $\Delta G_{r_2}^* = -1111.61$  кДж/моль. Время необходимое на преобразование 1 моль исходного гранодиорита в умеренном климате  $t_2 > t_1$ , где  $t_1$  – время преобразования 1 моль аналогичной породы в тропическом климате. В тропическом климате будут преобладать реакции гиббситизации и реакции гидролитического разложения [Педро, 1971]. Также как и в условиях умеренного климата основными химическими агентами являются  $H_2O$  и  $H^+$ . Теоретическое количество  $H_2O$  необходимое на разложение 1 моль гранодиорита состава (IV) в этих условиях примерно равно 4.3 моль и  $\Delta G_{r_1}^* = -1028.65$  кДж/моль, то есть  $\Delta G_{r_1}^* \approx \Delta G_{r_2}^* \neq 0$  ( $\Delta G_{r_1}^* < 0$ ) и  $P_1 = -\Delta G_{r_1}^*/\tau > P_2 = -\Delta G_{r_2}^*/\tau$ , следовательно скорость производства энтропии в умеренном климате меньше, чем в тропическом.

Можно сказать, что эволюция процессов, протекающих в коре выветривания, направлена в сторону уменьшения скорости диссипации энергии за счет усложнения совокупности химических и биохимических превращений веществ и увеличения стадий таких превращений. Дезинтеграция эндогенных пород и образование переходных глинистых минералов в зонах выветривания в условиях умеренного климата представляется закономерным в свете вышесказанного, поскольку эти процессы весьма энер-

гоемки, но в то же время развиваются при низких РТ-условиях. При диспергировании значительно повышается поверхностная энергия. Резкое ее увеличение играет роль катализатора. Формирующиеся при этом диспергитные миксофлюидиты обладают такими свойствами, которые позволяют за более длинный отрезок времени получать, путем каскадного развития переходных свойств и состояний, результаты, обеспечивающие текущую экономию энергии [Поспелов, 1973]. Образование множества переходных глинистых минералов в результате этих процессов и стремление системы в конечном итоге достичь изотропного равновесного состояния с максимальной энтропией значительно увеличивает время формирования мономинеральной и однородной фазы, что ведет к постоянному снижению скорости диссипации энергии. Итак, процессы, протекающие в зоне выветривания, развиваются по “каталитическому пути”, что приводит к экономии энергии и саморегуляции процессов, проявляющейся в самоотборе наиболее энергетически выгодных состояний.

Приращение суммарной энергии кристаллических решеток в результате процессов химического выветривания исходного гранодиорита  $\Delta U_v = 113.13$  кДж/моль составляет лишь 10.5% от энергии привносимой в систему водой. Избыточная энергия диссипирует в окружающую среду, повышая тем самым ее энтропию и уменьшая свободную энергию Гиббса.

Таким образом, в результате изучения процессов выветривания гранодиоритов Большесидельниковского массива (Средний Урал) в условиях умеренного климата установлено, что кора выветривания, образованная по гранодиоритам, в этих условиях характеризуется аккумулярованием энергии. При формировании коры выветривания в этом случае энтропия в конечном итоге понижается с увеличением свободной энергии Гиббса. Скорость диссипации энергии при этом уменьшается до минимальной постоянной величины, что соответствует переходу системы в стационарное состояние. Сопряжение биохимических процессов с геохимическими позволяет системе длительное время находиться в стационарном состоянии. Однако накопление факторов, как геологических, так и биологических, приводящих к увеличению скорости диссипации энергии, может вывести систему из стационарного состояния.

## Список литературы

*Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н.* Термодинамика для химиков. М.: Химия. 2000. 407 с.

*Диман Е.Н., Карпов И.К., Макаров В.Н.* Моделирование на ЭВМ гипергенных процессов (растворение, перенос и отложение золота). М.: Наука, 1982. 72 с.

*Зверев В.П.* Энергетика гидрохимических процессов современного седиментогенеза (на примере Юго-Западного Кавказа). М.: Наука, 1983. 136 с.

*Казицын Ю.В., Рудник В.А.* Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М.: Недра, 1968. 363 с.

*Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии. М.: Наука, 1968. 143 с.

*Кашик С.А., Карпов И.К.* Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания // Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М.: Наука, 1977. 287 с.

*Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966. 115 с.

*Куковский Е.Г., Мовчан Н.П., Островская А.Б. и др.* Структурные превращения минералов. Киев: Наукова думка, 1984. 120 с.

*Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

*Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 251 с.

*Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, СО, 1973. 355 с.