

О РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

С. Л. ШВАРЦЕВ

(Представлено научным семинаром кафедры гидрогеологии
и проблемной геологической лаборатории)

Константа разложения воды с выделением свободного водорода и кислорода при комнатной температуре характеризуется ничтожно малой величиной, равной $10^{-83.1}$ (Гаррелс, Крайст, 1968), что делает воду одним из наиболее устойчивых соединений в природе, практически не способным к самопроизвольному распаду в условиях земной коры. Поэтому разложение воды в осадочной оболочке считается возможным только в результате таких процессов, как фотолиз, фотосинтез, окисление элементов переменной валентности (главным образом, Fe и S) и гидролиз (Синицын, 1970). Во всех других случаях при изучении характера протекающих в земной коре различных геохимических процессов и явлений вода считается термодинамически устойчивой.

Однако все изложенное справедливо лишь для свободных (гравитационных) вод и становится неточным, когда мы имеем дело со связанными водами, имеющими отличные от свободных вод термодинамические параметры. Большинство же геохимических процессов в земной коре протекает с участием не свободных, а связанных вод, пользующихся практически повсеместным распространением. Особенно велико содержание связанных вод в глинах и глинистых породах, что выделяет эти образования среди всех других пород земной коры.

До настоящего времени связанные воды остаются слабо изученными в термодинамическом отношении. Однако уже имеющихся данных достаточно, чтобы поставить вопрос о том, что связанные воды в сравнении со свободными являются менее устойчивыми в термодинамическом отношении и способны поэтому в определенных геологических условиях разлагаться с выделением свободного водорода. Решение этой проблемы имеет важные геологические следствия, до сих пор не учитываемые наукой. Поэтому остановимся более подробно на этом вопросе и прежде всего попытаемся выяснить, в каком направлении сдвигается точка абсолютной нейтральности воды при переходе ее из свободного состояния в связанное.

Абсолютная нейтральность связанных вод

Как показал М. Дж. Пурбэ (Pourbaix, 1963), абсолютная нейтральность свободной воды при комнатной температуре характеризуется следующими показателями: $pH=7,0$, $Eh=+0,4$ в, $PO_2=10^{-27.86}$ ата, $Pn_2=10^{-27.56}$ ата. Все приведенные значения рассматриваемых параметров взаимно связаны, и изменение одного из них ведет к изменению остальных.

Для того, чтобы разобраться, в каком направлении будет изменяться абсолютная нейтральность связанной воды, напомним, что связанная вода в природных минеральных системах испытывает влияние поверхностных сил, которые изменяют ее физические свойства в том же направлении, что и увеличивающаяся температура. Поэтому вода в тонких пленках (поровая, пленочная и др.) отличается от свободной (гравитационной) воды величиной плотности, вязкости, поверхностного натяжения, упругости пара, теплопроводностью, электропроводностью, температурой замерзания, степенью диссоциации молекул, диэлектрической постоянной и т. д. (Блох, 1970). Разница свойств связанной и свободной воды при одной и той же температуре тем больше, чем: а) дисперснее минеральная система; б) меньше ее влажность; в) выше гидрофильность составляющих ее минералов. При этом важно подчеркнуть, что «даже при очень больших влажностях осадков содержащийся в них поровый раствор имеет повышенную поверхностную температуру и соответственно иные физические свойства, чем раствор того же состава, но находящийся вне сферы влияния поверхностных сил» (Блох, 1970), т. е. воды с измененными физическими свойствами пользуются в земной коре широким распространением, начиная с иловых растворов океанического и морского дна и кончая пленочными или волосными (по терминологии В. И. Вернадского) водами метаморфических и магматических пород.

Итак, переход свободных вод в связанное состояние сопровождается изменением их свойств в том же направлении, что и при нагревании. Нагревание же воды ведет к резкому увеличению ее констант разложения и диссоциации (табл. 1). Следовательно, связанная вода также должна характеризоваться повышенными значениями этих констант. Последнее

Таблица 1

Изменение констант диссоциации и разложения воды в зависимости от температуры

Температура	25°C	100°C	200°C	300°C	Примечание
$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$10^{-83,1}$	$10^{-63,1}$	$10^{-46,2}$	$10^{-35,4}$	Рассчитано нами по методике Наумова и др. (1971)
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$10^{-14,0}$	$10^{-12,24}$	$10^{-11,37}$	$10^{-11,39}$	

положение подтверждено результатами экспериментальных исследований. Так, Дж. Дж. Фрипиат с сотрудниками (Fripiat et al., 1965) показали, что константа диссоциации связанной воды в глинах увеличивается на 10^6 . Позже эти же исследователи (Tuillaux et al., 1968) с помощью методов магнитного резонанса, кондуктивометрии и диэлектрометрии уточнили, что вода, адсорбированная Na—Ca—монтмориллонитом имеет константу диссоциации, равную $10^{-7,15}$, т. е. превышает константу диссоциации обычной воды почти на семь математических порядков.

Экспериментальных данных по определению константы разложения связанной воды на водород и кислород автору не известно. Однако, используя известное уравнение Вант-Гоффа, устанавливающее зависимость между константой равновесия реакции и абсолютной температурой (Гаррелс, Крайст, 1968), можно показать, что в том случае, когда константа диссоциации (K_g) воды равна $10^{-7,15}$, ее константа разложения (K_r) должна быть равной $10^{-17,0}$. В свою очередь, зная эти две величины, можем рассчитать свободную энергию образования связанной воды, а следовательно, и ее абсолютную нейтральность (табл. 2).

Не гарантируя абсолютную точность цифр, приведенных для связанной воды, так как их значение зависит от степени связи воды с частицей

Таблица 2

Сравнение некоторых термодинамических констант абсолютно нейтральной связанной и свободной воды при комнатной температуре

Показатель воды	Единица измерения	Свободная вода	Связанная вода
pH	—	7,0	3,6
Eh	вольт	+0,4	-0,15
PO ₂	ата	10 ^{-27,86}	10 ^{-5,86}
PH ₂	ата	10 ^{-27,56}	10 ^{-5,56}
K _д	—	10 ^{-14,0}	10 ^{-7,15}
K _р	—	10 ^{-83,1}	10 ^{-17,0}
ΔF _{обр.}	ккал	-56,69	-37,7

горной породы, ее влажности, минералогического состава и т. д., важно подчеркнуть направленность изменения физических и термодинамических свойств воды при ее переходе из свободного состояния в связанное. Как видно из данных табл. 2, такой переход сопровождается резким увеличением концентрации ионов H⁺ и OH⁻, увеличением парциальных давлений кислорода и водорода, уменьшением величины окислительно-восстановительного потенциала и, что очень важно, резким уменьшением термодинамической устойчивости воды. В связанном состоянии вода по своей устойчивости уже при обычных температурах приближается ко многим другим природным соединениям, таким как угольная, фосфорная, кремниевая кислота, сероводород и др. газы. А это, как мы увидим далее, имеет важное геологическое значение.

Таким образом, переход воды из свободного состояния в связанное сопровождается резким увеличением парциального давления как водорода, так и кислорода, а также увеличением в растворе концентрации ионов H⁺ и OH⁻. И то и другое возможно только при самопроизвольном разложении воды. Следовательно, уже само по себе связывание воды сопровождается частичным ее разложением и переходом в менее устойчивое состояние. А это, в свою очередь, должно облегчать участие воды в различных геохимических процессах. Рассмотрим, в частности, как ведет себя вода при ее захоронении в глинистых осадках на дне морских бассейнов.

Поведение воды в захороняющихся морских осадках

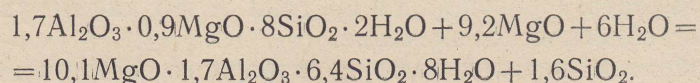
При образовании глинистых осадков в морских бассейнах происходит связывание значительного количества свободной воды. Достаточно указать, что влажность иловых осадков, формирующихся на дне моря, как правило, составляет 60—80%, а в отдельных случаях достигает 100 и даже 140% (Тягеева, Тихомирова, 1962; Шишкина, 1971). Часть этой иловой воды является свободной (гравитационной), однако большая ее часть находится в связанном состоянии. Степень связи различных слоев воды с илом неодинакова и является наибольшей у воды, располагающейся в межпакетном пространстве глинистых минералов. Значительная часть связанной воды входит в решетку этих минералов в форме гидроксильных ионов, т. е. находится в разложенном состоянии.

Большая часть глинистых минералов, как известно, представлена гидрослюдой, монтмориллонитом, каолинитом и меньше хлоритом. Эти минералы содержат 10—20% воды в виде гидроксильных ионов, что составляет примерно пятую часть воды иловых осадков. Все это говорит

о том, что масштабы разложения воды на стадии формирования иловых осадков достаточно велики, и этот факт должен учитываться при различных геохимических построениях.

По мере погружения зоны осадконакопления и увеличения веса вышележащей толщи пород происходит отжатие свободной воды в боковые или вышележащие породы. Тем самым в осадке увеличивается доля связанных вод и уменьшается доля свободных. А это, в свою очередь, должно приводить к еще большему сдвигу точки абсолютной нейтральности воды в область более высоких парциальных давлений водорода и кислорода. Следовательно, в формирующихся глинистых осадках будет создаваться геохимическая среда, принципиально отличная от той, которая наблюдается в свободных водах. Основное отличие этой среды состоит в том, что здесь вода находится в значительно менее устойчивом состоянии, по сравнению с гравитационной. Важно подчеркнуть еще раз, что эта новая среда наиболее четко выражена в глинах, а не в песчаниках, так как в последних преобладает не связанная, а свободная вода.

В процессе диагенеза и катагенеза глинистых осадков происходит формирование новой группы глинистых минералов — аутигенных (Страхов, 1962; Саркисян, Котельников, 1971), образование которых, кроме всего прочего, требует участия ионов водорода, то есть разложения воды. Диагенез и катагенез ранее образовавшихся глин также в ряде случаев протекает в таком направлении, которое требует участия молекул воды. Так, в обстоятельной работе Г. Мюллера (1971) указывается, что на стадии катагенеза глинистых осадков монтмориллонит постепенно исчезает, а содержание хлорита увеличивается. Уравнение реакции образования хлорита с привнесением необходимых количеств MgO и H₂O имеет следующий вид:



Такое преобразование монтмориллонита в хлорит, как видно из приведенного уравнения, сопровождается связыванием и разложением значительного количества воды.

Следовательно, седиментация, диагенез и катагенез глинистых пород приводят к связыванию и разложению значительных объемов захороняющихся вод. Если учесть, что среди осадочных пород преобладают глины, вес которых ориентировочно оценивается в $1,0 \cdot 10^{18}$ т и если принять, что в среднем 10% воды в глинах находится в ионизированном состоянии, то вес разложившейся воды будет равным $1,0 \cdot 10^{17}$ т, что составляет внушительную цифру. Фактически эта цифра больше, так как глины содержат свыше 10% ионизированной воды и, кроме того, вода разлагается в процессе других окислительно-восстановительных реакций. Так, по В. И. Молчанову (1968), только окисление закисного железа в окисное должно было привести к разложению $3,08 \cdot 10^{15}$ т воды, что составляет примерно 0,002 современной массы гидросферы.

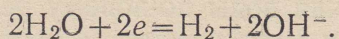
Механизм разложения воды

Итак, в глинах разлагается значительное количество воды. Но каким же путем происходит это разложение? Каков его механизм?

Наиболее логично было бы представить себе разложение как простую диссоциацию воды на ионы H⁺ и OH⁻. Однако, учитывая то обстоятельство, что у прочно связанной воды константа диссоциации увеличивается только на семь математических порядков, а константа разложения на 64 (табл. 2), следует предположить, что разложение воды может осуществляться путем выделения свободного водорода, а не его протона. Об

этом же свидетельствуют и данные гидрогеологических наблюдений. В самом деле, если бы происходило образование иона H^+ , то иловые воды, а также поровые воды глинистых осадков должны были бы иметь кислую реакцию, чего на самом деле не наблюдается (Крюков, 1971; Шишкина, 1972). Следовательно, разложение воды состоит не в простой ее диссоциации, а носит более сложный характер.

Учитывая сказанное, а также то обстоятельство, что глинистые породы, как правило, характеризуются восстановительными геохимическими условиями, мы предполагаем, что основным механизмом разложения воды в глинах является следующая реакция:



Образующийся таким путем свободный водород расходуется частично на восстановление сульфат-иона подземных вод до сероводорода, частично накапливается в газовой фазе подземных вод (что устанавливается соответствующими анализами), но главным источником его поглощения является органическое вещество осадочных пород. Здесь мы подходим к весьма важному моменту, а именно возможности гидрогенизации органического вещества глин за счет водорода, выделяющегося при разложении воды.

В самом деле, приведенная выше реакция разложения воды является по своей природе восстановительной, так как требует притока электронов. Источником последних в глинах не может быть ни один из химических элементов, имеющих переменную валентность (сера, железо и др.), так как в момент захоронения осадка эти элементы находятся в окисленном состоянии и для своего восстановления также требуют притока свободных электронов. Источником последних может быть только органическое вещество, которое всегда присутствует в глинах морского происхождения. В этом случае в глинах должна возникать окислительно-восстановительная система, в которой органическое вещество, окисляясь, выступает в качестве восстановителя, а вода, восстанавливаясь, — в качестве окислителя. Нам представляется, что именно возникновение этой системы является причиной преобразования органического вещества осадочных пород в углеводороды. Источником необходимого для этого водорода является вода, на что ранее указывали многие исследователи. Однако механизм образования водорода из воды мы считаем не таким, как это предполагалось ранее (Соколов, 1972).

Важно обратить внимание здесь и на то обстоятельство, что наиболее благоприятные условия для разложения воды, а следовательно и для генерации углеводородов, по нашей схеме создаются в глинах, способных к разбуханию, так как межпакетная вода характеризуется наименьшей устойчивостью. Связь же нефтеобразования именно с этим типом глин подчеркивалась неоднократно многими геологами-нефтяниками (Вассоевич, 1972).

Итак, вода в глинах при соответствующих условиях, детали которых в настоящее время не ясны и требуют соответствующих исследований, может разлагаться наиболее вероятно путем выделения свободного водорода. В пользу такого механизма свидетельствует ряд следующих геологических фактов.

Первое, на что следует обратить внимание, — это на широкое распространение в осадочных породах сероводорода, генезис которого обычно объясняется процессами восстановления сульфат-ионов подземных вод сульфатредуцирующими бактериями. Однако к настоящему времени накоплены данные, которые не могут быть объяснены с позиций только биогенного генезиса сероводорода. Так, сероводород пользуется широким распространением в рассолах с общей минерализацией свыше 300 г/л, где сульфат-восстанавливающие бактерии не обнаружены. Наблюдается

несоответствие распределения сероводорода современного генезиса с распространением сульфат-восстанавливающих бактерий в иловых водах современных морских бассейнов (Шишкина, 1971). Образуется сероводород и в более глубоких горизонтах осадочных пород, где деятельность бактерий невозможна. Все эти противоречия разрешимы, если признать, что в глинах происходит восстановление сульфатов за счет свободного водорода, образующегося при разложении воды, а сульфат-восстанавливающие бактерии в определенных условиях используют энергию этого процесса для своей жизнедеятельности. Возможно также, что в природе имеется и тот и другой путь образования сероводорода.

С позиций разложения воды по-новому решается проблема формирования восстановительной геохимической обстановки в глинах и других слабопроницаемых породах. Наличие в этих условиях глеевой или сероводородной обстановки обычно объясняется затрудненным водообменом и действием микроорганизмов (Перельман, 1968). Однако сам по себе затрудненный водообмен и расходование кислорода на окислительные реакции не может приводить к резкому уменьшению величины E_h , так как абсолютная электронейтральность свободной воды устанавливается при E_h равном $+0,4$ (табл. 2). Сульфат-восстанавливающие бактерии, которые также могут уменьшать E_h , пользуются далеко не повсеместным распространением.

По нашему мнению, имеется более универсальный механизм понижения E_h в плохо проницаемых породах, который обусловлен переходом воды в новое состояние, характеризующееся повышенными парциальными давлениями водорода, которое частично распространяется и на гравитационные воды, залегающие в слабопроницаемых породах.

Лучшим подтверждением наличия именно такого механизма является факт широкого распространения свободного водорода в глинах и глинистых породах. Так, по данным П. А. Левшунова (1972), наблюдается тесная связь распространения водорода в глинах с количеством органического вещества: глины, содержащие в повышенных количествах органическое вещество, содержат и повышенные количества водорода. Интересно, что содержание водорода снижается в тех глинах, где присутствуют углеводороды. Эти данные являются достаточно убедительным доказательством реальности существования механизма разложения воды с выделением водорода и последующим участием его в образовании углеводородов.

Разложение воды в отдельных случаях, видимо, является настолько значительным, что приводит к увеличению минерализации свободных вод, которое наиболее полно должно проявляться в районах нефтяных месторождений. И действительно такой факт давно известен, и он до сих пор не получил достаточного объяснения ни в одной из существующих гипотез формирования химического состава подземных вод. Перечень таких проблем, решение которых является более убедительным с позиций признания факта разложения воды по предложенной нами схеме, можно было бы продолжить, однако это выходит за рамки данной работы.

Заключение

Приведенные в данной работе материалы убеждают нас в том, что в пределах осадочной оболочки и прежде всего в глинах происходит разложение значительных объемов воды. Лучшим доказательством этому служит состав формирующихся глинистых минералов. Такое разложение возможно благодаря тому, что связанная вода в глинах характеризуется резко повышенными значениями констант разложения и диссоциации. Одним из важнейших факторов, стимулирующих это разложение, является наличие в глинах органического вещества, по отношению к ко-

торому вода, возможно, выступает сильным окислителем. Разложение воды создает в глинах своеобразную геохимическую обстановку, способствующую формированию углеводородов, сероводорода и других водородистых соединений.

Масштабы и точный механизм разложения воды в настоящее время остаются неизвестными и требуют дополнительных исследований. Однако уже сейчас можно предполагать, что разложение воды сопровождается выделением свободного водорода. Это обстоятельство, по нашему мнению, имеет важное геохимическое значение, и исследования в этом направлении помогут направить научную мысль в новом направлении, что в конечном итоге поможет решению многих спорных проблем генезиса нефти, геохимии, литологии, гидрогеологии и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Блох. О свойствах связанной воды при повышенных температурах. Литология и пол. ископ., № 5, 1970.
2. Н. Б. Вассоевич. Исходное вещество для нефти и газа. В кн.: «Происх. нефти и газа и формиров. их м-ний». «Недра», 1972.
3. Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. Растворы, минералы равновесия. «Мир», 1968.
4. П. А. Крюков. Горные, почвенные и иловые растворы. «Наука», 1971.
5. П. А. Левшунов. Водород и его значение в процессах преобразования углеводородов. В кн.: «Происх. нефти и газа и формиров. их м-ний». «Наука», 1972.
6. В. И. Молчанов. Осадконакопление и свободный водород. ДАН СССР, т. 182, № 2, 1968.
7. Г. Мюллер. Диагенез и катагенез глинистых осадков. В кн.: «Диагенез и катагенез осадочн. образований». «Мир», 1971.
8. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходановский. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
9. А. И. Перельман. Геохимия эпигенетических процессов. «Недра», 1968.
10. С. Г. Саркисян, Д. Д. Котельников. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. «Недра», 1971.
11. В. М. Синицын. Фоссилизация газов в осадочной оболочке и ее значение для эволюции атмосферы Земли. Вестн. Ленинград. ун-та, вып. 1, № 6, 1970.
12. В. А. Соколов. Процессы образования нефти и газа. В кн.: «Происхожд. нефти и газа и формиров. их м-ний». «Недра», 1972.
13. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза. Изд. АН СССР, 1962.
14. Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. Изд. АН СССР, 1962.
15. О. В. Шишкина. Геохимия морских и океанических иловых вод. «Наука», 1972.
16. J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, I. Andre. Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicas. I. Phys. Chem. v. 69, № 7, 1965.
17. M. I. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C. Paris, 1963.
18. R. Touillaux, P. Salvador, C. Vandermeersche, I. I. Fripiat. Study of water layers adsorbed on Na — and Ca — montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic reconance technique. Israel I. Chem., 6, № 3, 1968.