

А. И. GERMANOV

**О ВОЗМОЖНОМ УЧАСТИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, СОВЕРШАЮЩИХСЯ
В ОБЛАСТЯХ НОВЕЙШЕГО И СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА**

Районы гидротермальной и фумарольной деятельности, протекающей в областях современного или новейшего вулканизма, в геохимическом (точнее биогеохимическом) отношении можно подразделить на два крайних типа.

Первый тип характерен тем, что значительная часть геологического разреза цоколя вулканов, особенно верхние 2—5 км, представлена осадочными породами, содержащими достаточно обильное органическое вещество, биологически активное,— по определению М. А. Месиневой (1959). Последнее способно вступать в микробиологические и химические реакции в качестве сильного восстановителя. При этом, кроме твердых продуктов, образуются, но не всегда сохраняются CO_2 , H_2O , CH_4 и другие углеводороды, H_2S , а также N_2 , H_2 , иногда CO . Вследствие обилия углекислоты, растворы обогащаются рядом водно-растворимых компонентов, например, солями борной и фосфорной кислот. Яркими представителями таких пород являются, например, битуминозные глинистые сланцы, известняки, песчаники и ряд других, преимущественно морских образований. Геохимически близки к ним и угленосные толщи.

На различном удалении от вулканов, нередко на расстоянии 10—20 км, в благоприятных структурах — при наличии надежных нефтеводоупоров (в условиях гидрогеологической «закрытости») — в проницаемых породах возникают скопления нефти или углеводородных газов, вплоть до промышленных, сильно разрушенных водами, месторождений. При этом в водоносных горизонтах в направлении глубокой пластовой циркуляции вод наблюдается закономерное возрастание количества солей (от 0,1—5 до 200 г/л) и смена состава растворенных газов (Германов, 1953, 1959). На глубине обычно ниже 1—2 км развита мощная зона высокоминерализованных хлоридных или гидрокарбонатно(карбонатно)-хлоридных вод с углеводородами и углекислотой (рис. 1). Это — типичные щелочные воды нефтяных или газовых месторождений, разрушающихся вследствие биохимического окисления, характеризующиеся восстановительными свойствами. Обычно эти воды заметно опреснены, что вызвано интенсивным водообменом, столь характерным для геотермически аномальных и геотектонически мобильных областей. В них NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , NaBr , значительная доля Na_2BO_4 , NaF и некоторых других солей поступила с погребенными морскими водами, которые подверглись подземному метаморфизму. Кроме того, эти растворы богаты FeCl_2 (CuCl_2 , ZnCl_2 и т. п.), LiCl , SrCl_2 , BaCl_2 и некоторыми другими компонентами. В верхней части водоносных

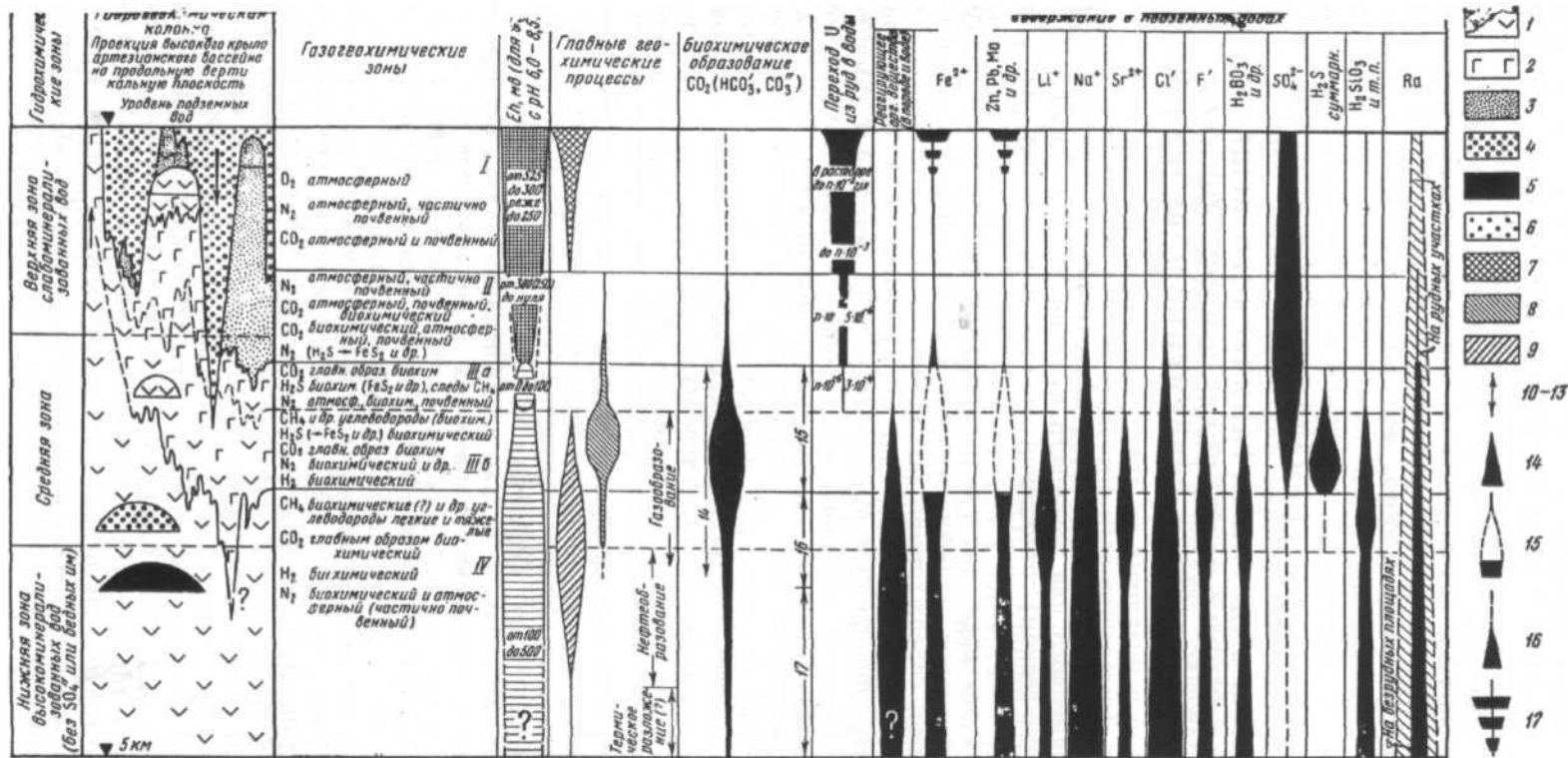


Рис. 1. Гидрогеохимическая зональность в горизонте битуминозных пород (проекция высокого крыла артезианского бассейна на продольную вертикальную плоскость).

Гидрогеохимическая колонка: Состав характерных газов: 1 — CH₄ и друг. углеводороды; 2 — H₂S; 3 — N₂CO₂; 4 — O₂; 5 — скопления нефти; 6 — скопления углеводородных газов.

Главные геохимические процессы: 7 — химическое и биохимическое окисление пород и поровых растворов кислородом воздушного происхождения; 8 — биохимическое окисление органического вещества и его продуктов (сульфатредукция, денитрификация и т. д.); 9 — биохимические изменения погребенного органического вещества — разложение клетчатки, метановое, водородное брожение и т. п. Биохимическое образование CO₂ (пояснения интервалов); 10 — при связывании H₂S в форме FeS₂ и других сульфидов могут сформироваться минеральные углекислые и

Содержание компонентов в подземных водах. 14 — Содержание компонентов в подземных водах вне рудных месторождений; 15 — то же, что и 18, в отсутствии избыточного H₂S (после формирования FeS₂ и других сульфидов); 16 — локальное развитие компонента (не характерного для зоны в целом); 17 — аномальное содержание компонентов на участках окисляющих рудных месторождений.

Примечание к схеме: Горизонтальные, сплошные и пунктирные линии в правой части чертежа являются границами между газогеохимическими зонами. Из схемы видно, что на поведение компонентов больше влияет газогеохимическая, чем гидрохимическая зональность (см. четыре верхние линии — сплошные и пунктирная). Газогеохимическая зональность является результа-

горизонтов, чаще на сотни метров ниже уровня вод, наоборот, развиты преимущественно инфильтрационные воды, обычно пресные (см. рис. 1). Свободный кислород проникает на глубину десятков и сотен метров ниже уровня вод, вызывая окисление пород и древних поровых растворов. Между этими крайними зонами в каждом водоносном горизонте имеется от одной до трех переходных газо-геохимических зон (см. рис. 1). Характерна зона сероводородных вод, содержащих углекислоту и углеводороды; причем H_2S частично или полностью расходуется на образование эпигенетических сульфидов. В областях с биологически активным органическим веществом гидрохимическая зональность (до двух, возможно трех километров) имеет биохимическую природу (см. рис. 1), вызванную зональным развитием бактерий в земной коре. Вследствие этого, окислительно-восстановительные реакции (Fe^{2+} Fe^{3+} , S^{2-} S^{6+} и т. д.) в стадии диагенеза и эпигенеза совершаются в основном при участии микроорганизмов.

В районах другого геохимического типа породы вулканического цоколя лишены такого биологически активного (по терминологии М. А. Месиневой) органического вещества или очень бедны им, по крайней мере, в верхней 2—3-километровой части геологического разреза. Это относится к породам вулканического и осадочного происхождения, формирующимся в окислительных условиях, а также к интрузивным и метаморфическим образованиям. В окрестностях вулканов нет даже следов нефтяных или газовых месторождений; подземные пластовые воды глубокой циркуляции (до 3 км и более) лишены углеводородных газов или очень бедны ими.

В водоносных горизонтах в направлении глубокого нисходящего движения вод также (рис. 2) наблюдается заметное возрастание их общей минерализации (иногда до 30—50 г/л, в изученной части разреза). Пресные воды прослеживаются здесь на большей глубине, нередко они содержат кислород, проникающий на глубину до 1 км или глубже, считая от областей инфильтрации вод.

Примерами районов, близких ко второму биогеохимическому типу, являются Камчатка и Исландия, за исключением некоторых частей их (Гонсовская, 1956; Дьяков, 1954; Иванов, 1961; Barth, 1950). Вследствие бедности верхних частей цоколей современных вулканов морскими осадочными породами, а также благодаря интенсивному промыву их подземными водами в более раннее время, низкотемпературные фумаролы этих территорий лишены углеводородных газов и относительно бедны компонентами морского комплекса (твердое веществоводный раствор) такими, как $NaBr$, $NaCl$, соли борной кислоты и др. (Тиррель, 1934; Barth, 1950). В водах термальных источников (Иванов, 1961; Barth, 1950) мало хлоридов, нет солей борной кислоты и $NaBr$, а газы (азот и др.) преимущественно имеют инфильтрационное (воздушное) происхождение.

К районам первого биогеохимического типа относятся Япония и Южная Италия. Япония характеризуется широким развитием метана и H_2S в газах горячих источников и низкотемпературных фумарол (Тиррель, 1934; Tsukava, Katsumi, 1956). В соседстве с вулканами расположены (Брод, Еременко, 1957; Tsukava, Katsumi, 1958) месторождения нефти и газа, приуроченные к миоценовым отложениям (рис. 3). В газах низкотемпературных фумарол, мофетт и горячих источников Южной Италии (Тиррель, 1934) часто присутствуют углеводороды, содержание которых, например на Везувии, уменьшается с приближением к центру извержения. В лавах Везувия встречены битумы .

¹ Так же, как в молодых лавах Армении, Грузии, Эльбруса и ряда других регионов (Кудрявцев, 1958 и 1959).

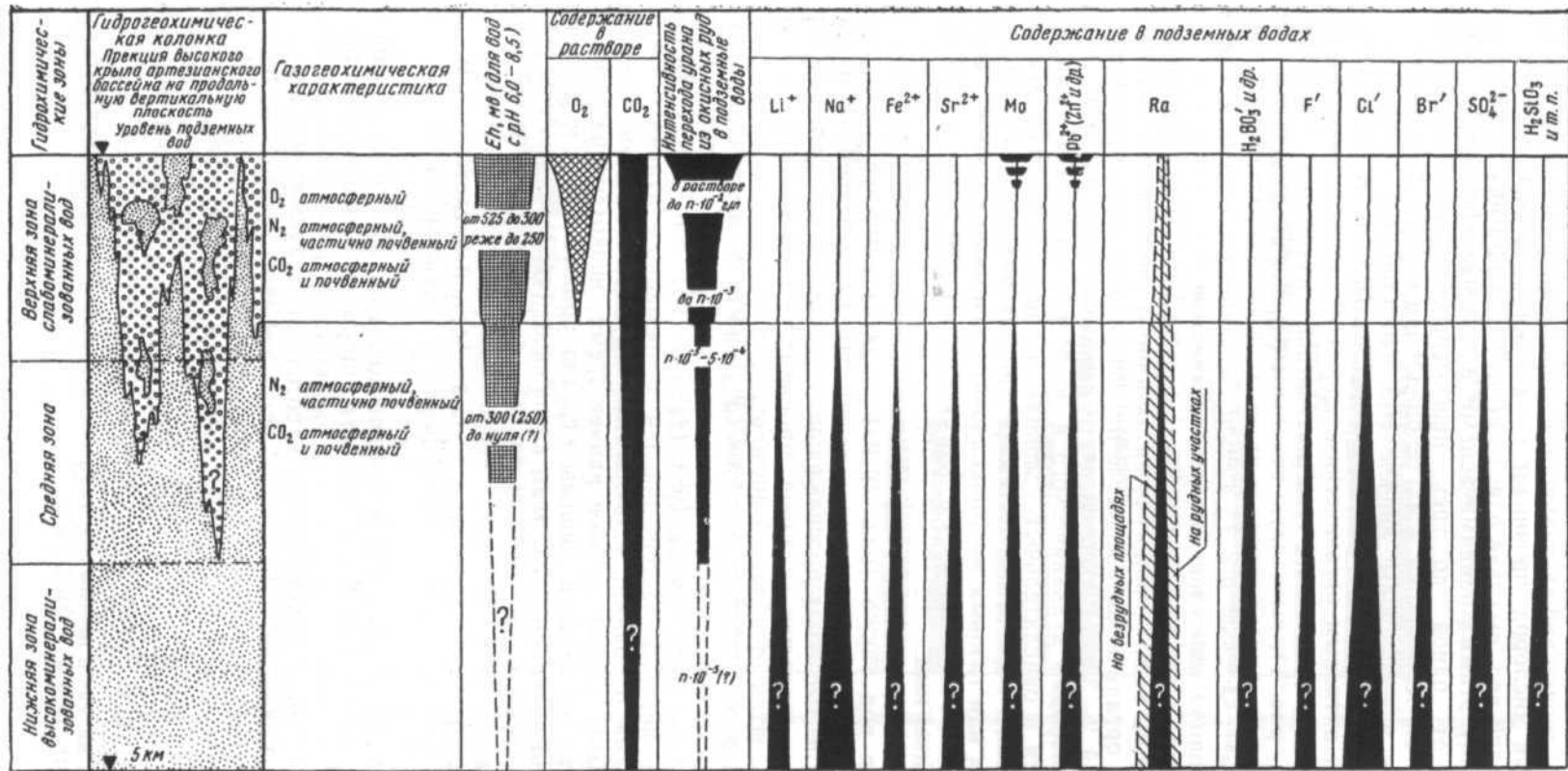


Рис. 2. Гидрогеохимическая зональность в горизонте пород без реагирующего органического вещества. Условные обозначения те же, что и для рис. 1.

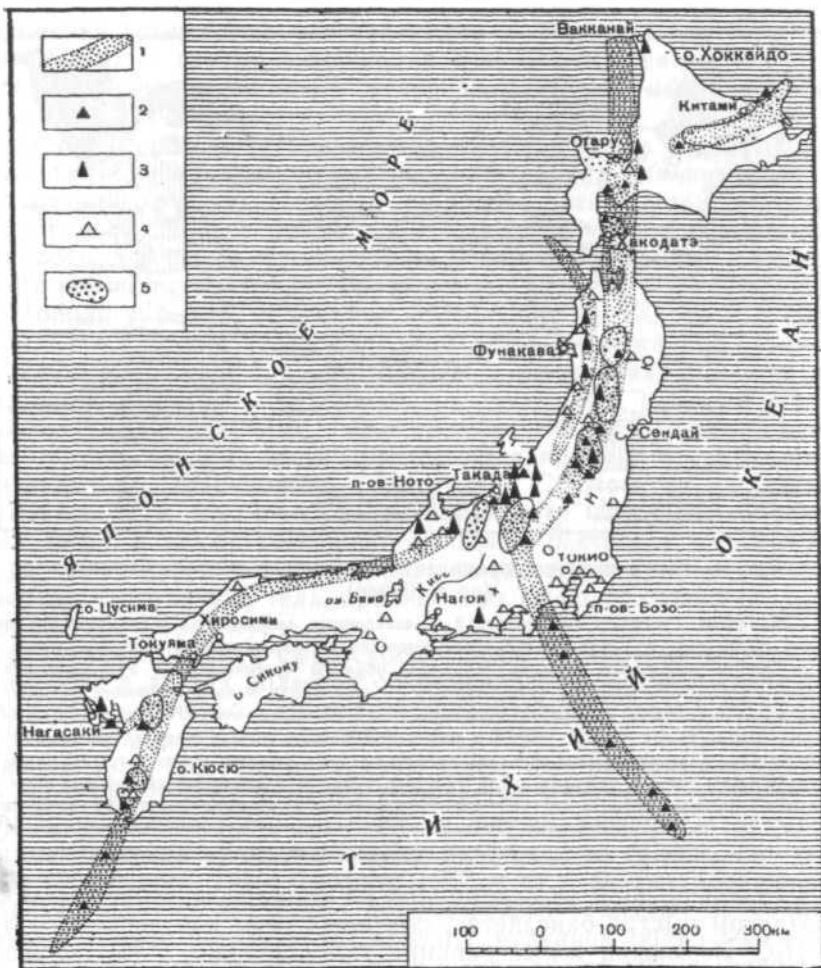


Рис. 3. Карта распределения в Японии четвертичных вулканов, гидротермальной сульфидной минерализации и месторождений нефти и горячего газа (по данным Murakoshi, Hashimoto, 1956; Брод, Еременко, 1957). 1- зоны четвертичного вулканизма. 2- действующие вулканы; 3- нефтяные месторождения; 4- месторождения углеводородных газов; 5- гидротермальные сульфидные месторождения четвертичного возраста

В Восточной части о-ва Сицилия, западнее вулкана Этна (рис. 4), встречены небольшие скопления горячего газа и следы нефти, вскрытые скважинами на глубине 500-870 м в песчано-глинистых отложениях неогена (Вепе, 1956). Южнее, в юго-восточной части острова (Рагуза), имеется месторождение тяжелой нефти. Оно приурочено к битуминозным карбонатным отложениям мезо-кайнозоя. Эти отложения залегают также и в основании вулкана Этна, в лавах которой присцествуют жидкие углеводороды и твердые парафины (Брод, Еременко, 1957, Кудрявцев, 1958 и 1959).

Весьма вероятно, что углеводороды фумарол, мофетт и горячих источников поступают из битуминозных (нефтегазоносных, угленосных) пород залегающих в основании вулканов. В условиях высоких температур преобладающая часть их еще на подземном пути подвергается термическому разложению, с образованием CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 (Андреев, 1957; Веселовский, 1955; Добрянский, 1947; Жунко, 1948; Степанов,

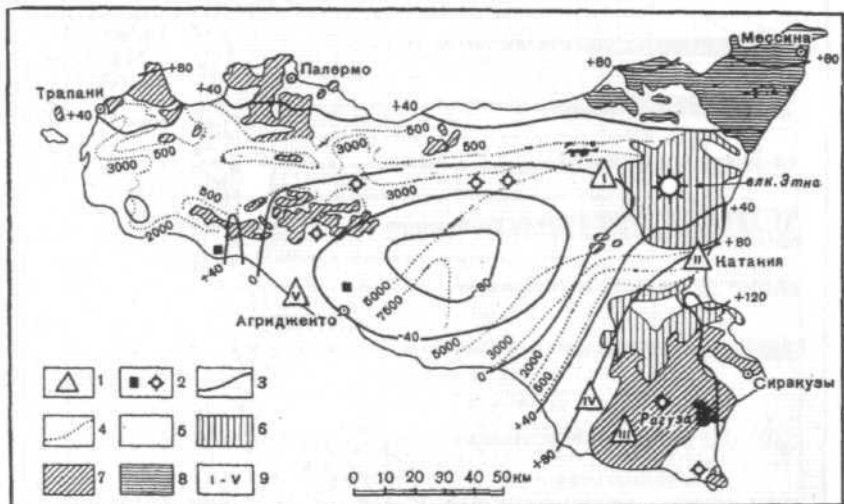


Рис. 4. Карта нефтегазопоявлений и вулканизма о-ва Сицилия (по Е. Бенео).

1 — скважины с нефтью или газом; 2 — разведочные скважины; 3 — изоаномалы по Буге (Морелли); 4 — изобаты субстрата высокого сопротивления; 5 — глинисто-песчаные фации различного возраста (главным образом третичные); 6 — вулканические породы различного возраста (чаще N—Q); 7 — известняки мезозоя-кайнозоя; 8 — кристаллические породы; 9 — нефтегазопоявления и месторождения: I — Джотто, углеводородные газы и следы нефти в песчано-глинистой толще неогена на глубине 870 м; II — Катания, газы в породах неогена, глубина скважин около 1 км; III — месторождение Рагуза, тяжелая нефть главным образом в карбонатных породах юры? глубина скважин около 2 км; IV — нефтепроявление в породах триаса на глубине 3 км; V — слабые поступления углеводородных газов из песчано-глинистой толщи неогена на глубине 1,66 км

1955). Остальная доля углеводородов по соприкосновению с атмосферным воздухом быстро окисляется, обогащая газы или водные растворы CO_2 и H_2O . Возможна также реакция углеводородов с азотом воздуха, в результате чего образуется аммиак, соединяющийся с HCl в NH_4Cl .

Магматический расплав, соприкасаясь с указанными породами, видимо, тоже может обогащаться битумами и газообразными углеводородами. Данные (Андреев, 1957; Веселовский, 1955; Гурвич, 1940; Добрянский, 1947; Жунко, 1948; Степанов, 1955) по перегонке нефти и термическому разложению органического вещества битуминозных сланцев и углей (см. табл. i) показывают, что часть углеводородов среди летучих продуктов и битумов твердого остатка не разрушается при температурах, свойственных магматическому расплаву ($800\text{--}1000^\circ$). Это тем более вероятно, что концентрация органических соединений в поднимающейся магме гораздо ниже, чем в «среде», а давление летучих компонентов в ней обычно более 100 атмосфер.

Кроме того, из «среды» магма может приобрести CO , CO_2 , H_2 и H_2O . При извержении происходит дегазация лав (Набоко, 1959; Тиррель, 1934) и пирокластических образований, а также окисление их. Незначительная доля битумов и углеводородных газов нередко сохраняется в вулканических породах (Кудрявцев, 1958, 1959; Антипов, 1957). Интрузии, кристаллизующиеся в условиях восстановительной среды и высокого давления, могут сохранить битумы и углеводородные газы в еще больших количествах. Примером являются щелочные массивы Карелии (Петерсилье, 1959).

¹ Под «средой» понимается региональная геологическая обстановка, представляющая собой систему: твердое вещество — водные растворы.

Снижение содержания углеводов в фумарольных газах с приближением их к центру извержения при одновременном возрастании содержания водорода и окиси углерода (Тиррель, 1934) объясняется следующими причинами.

Термометаморфизм органического вещества пород и водных растворов, возникающий вокруг вулканического канала или интрузии, ослабевает с удалением от источника тепла. Во внешней зоне ареала прогрева пород происходит интенсивное выделение углеводородных газов, углекислоты и нередко сероводорода. В зоне наибольшего нагрева вмещающих пород, по-видимому, образуются (Андреев, 1957; Веселовский, 1955; Добрянский, 1947; Степанов, 1955) CO_2 , H_2 , CO , H_2O , в меньшей степени CH_4 и другие углеводородные газы, а также H_2S . Часть CO и CO_2 , возможно, связана с замещением в экзоконтактовой зоне карбонатов силикатами.

Существуют ли, помимо газов, другие показатели термометаморфизма органического вещества вмещающих пород в ареалах прогрева около вулканических каналов и интрузий? Существуют ли признаки региональной миграции органического вещества и углеводородных газов, а также компонентов водных растворов из вмещающих толщ региона в прогретые породы экзоконтактов интрузий, в раскристаллизованные интрузивные тела, а, возможно, на более ранней стадии формирования их, и в магму?

В различных районах Советского Союза, на Везувии и Этне в Италии, а также в других областях современного и древнего вулканизма в породах обнаруживаются не только органический углерод, но также битумы и углеводородные газы (Антипов, 1957; Брод и Еременко, 1957; Кудрявцев, 1958, 1959; Лебедев, 1957, и др.). Эти продукты представляют собой остатки гораздо больших количеств битумов и углеводородных газов, содержавшихся в магме до ее соприкосновения с атмосферой. В каналах древних вулканов иногда наблюдается графит или твердые битумы (Кудрявцев, 1959; Лебедев, 1957, и др.), являющиеся продуктом термометаморфизма нефтяного органического вещества. В отпрепарированных эрозией жерловинах древних вулканов обнаружены нефть, углеводородные газы и соленые воды типа нефтяных, поступившие из боковых битуминозных пород (Люткевич, 1959).

Для ряда интрузивных пород также характерны твердые и газообразные углеродистые соединения, например, графит Ботогольского массива и др. В щелочных интрузивных массивах Карелии, по данным И. А. Петерсилье (1959), содержатся битумы, углеводородные газы, CO_2 , CO , H_2 , что приходится учитывать при разработке месторождений.

Геологи-угольщики получили очень интересные данные по метаморфизму каменных углей в экзоконтактовой зоне интрузий, а также по региональному термометаморфизму их в период погружения в прогибах в условиях регионального геотермического градиента (Горский, 1943; Веселовский, 1955; Козлов, 1958, и др.).

В экзоконтактах интрузий угли во многих случаях превращены в графитизированные разновидности; на некотором удалении от интрузии, а нередко и в экзоконтакте расположены антрациты. По мере удаления от интрузии наблюдается постепенный переход к бурым или другим углям, свойственным региону. Так, в Тунгусском каменноугольном бассейне (Веселовский, 1955) вкост простирания угольного пласта наблюдается интрузивный контакт с траппами. На протяжении нескольких километров по простиранию в угольном пласте наблюдается постепенный переход от скрытокристаллического графита (сохранившего структуру угля и отпечатки пермских растений) к нормальному каменному

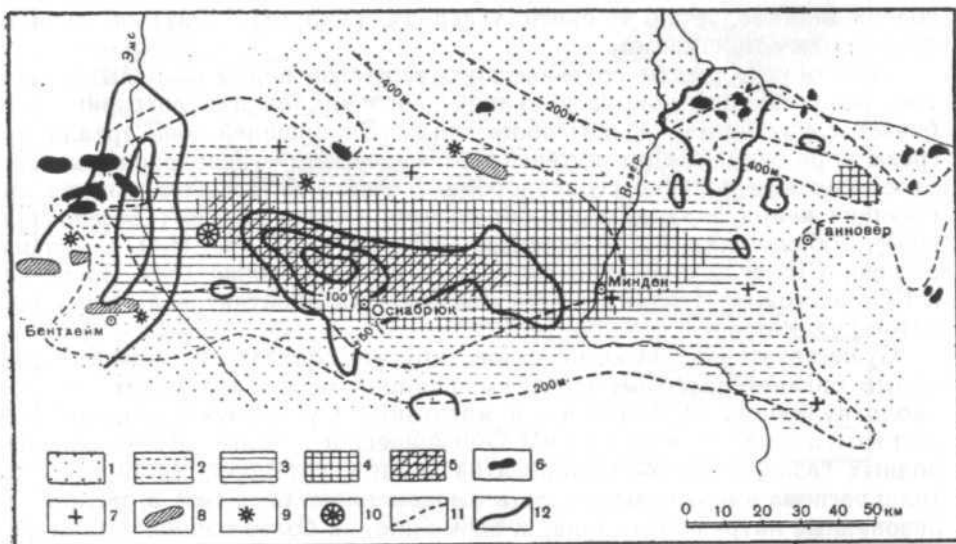


Рис. 5. Карта распределения углей и месторождений нефти и газа в районе Брамшского массива (сев.-зап. Германия). По Н. J. Fabian, M. und R. Teichmuller.

1 — угли бурые — длиннопламенные; 2 — угли газозые — длиннопламенные; 3 — угли газозые — жирные; 4 — угли жирные — тощие; 5 — антрацит; 6 — нефтяные поля; 7 — нефтяные скважины; 8 — Газовые поля; 9 — скважины с газом; 10 — скважина с газом, богатым CO_2 ; 11 — изопакты отложений Вельдена (Cr); 12 — изолинии магнитных аномалий

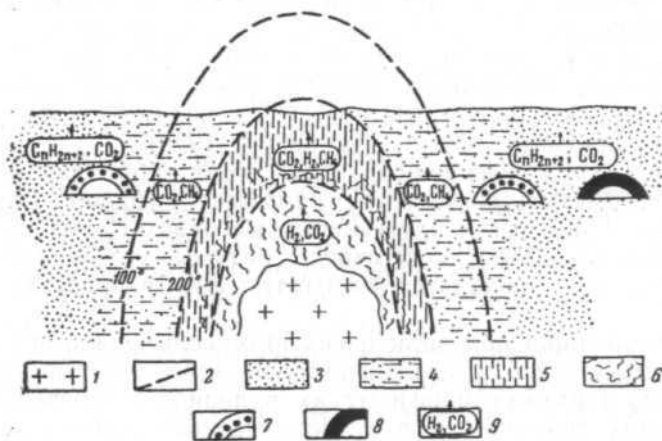


Рис. 6. Схематический разрез, иллюстрирующий распределение твердого и жидкого органического вещества и газов около интрузивного массива.

1 — интрузивный массив; 2 — изотермы; 3 — зона слабого регионального метаморфизма ископаемого органического вещества с образованием бурых углей (с битумами), нефти, углеводородных газов, CO_2 и H_2O ; 4 — зона умеренного метаморфизма органического вещества под влиянием интрузии с образованием переходных марок углей от бурых к тощим, а также CO_2 , углеводородных газов и H_2O ; 5 — зона промежуточных стадий контактового метаморфизма органического вещества с образованием тощих углей, антрацитов, CO_2 , H_2 (не всегда сохраняется, расходясь на химические и биохимические реакции), CH_4 и, возможно, других углеводородов; 6 — зона интенсивного контактового метаморфизма нефтяного и углистого органического вещества (антрацитизации и графитизации) с выделением H_2 , CO_2 и иногда CH_4 (?); 7 — скопления углеводородных газов; 8 — скопления нефти; 9 — состав выделявшихся при метаморфизме и окклюдированных газов

углю. Иногда при этом образуются крупные месторождения графита (например Курейское и Ногинское).

Возможным примером экзоконтактового изменения органического вещества является район Брамшского интрузивного массива в северо-западной Германии (Teichmüller M. und R., 1954; Fabian, 1955; Козлов, 1958). Здесь в нижнемеловых отложениях (рис. 5), перекрывающих этот массив, залегают антрациты. По мере удаления от массива метаморфизм

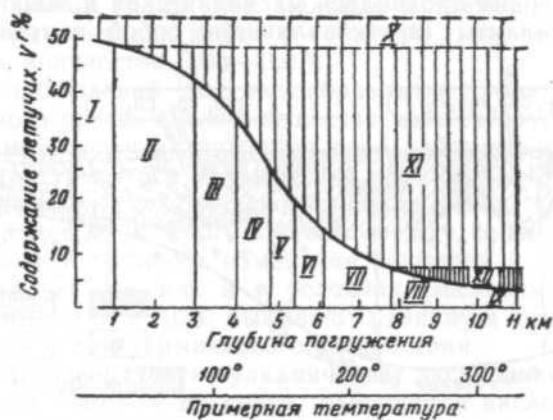


Рис. 7. Зависимость распределения углей различных марок и содержания в них летучих от глубины погружения и температуры (по В. С. Попову и др.). I — бурые угли; II — длиннопламенные; III — газовые; IV — паровично-жирные; V — коксовые; VI — паровично-спекающиеся; VII — тощие; VIII — натрацит; IX — графитизированный (?) антрацит; X — область образования (при метаморфизме углестого вещества) H_2O , возможно, CO_2 , углеводородов; XI — то же, но с образованием CO_2 , CH_4 и других углеводородов, H_2O , возможно, H_2 (часто не сохраняется — расходуется на биохимические и химические реакции); XII — область интенсивного метаморфизма углестого вещества с возникновением H_2 , CO_2 , возможно, CH_4 .

настолько ослабевает, что сохранились бурые угли и месторождений легколетучих углеводородных газов, а еще дальше — месторождения нефти.

Аналогичные изменения претерпевает органическое вещество и при региональном метаморфизме (Веселовский, 1955; Козлов, 1958, и др.) в зависимости от температуры, которая определяется глубиной погружения угленосных (битуминозных) пород (рис. 7). Это отчетливо видно на примере Донбасса и прилегающих к нему территорий (рис. 8). Так, в северо-западном направлении в углях увеличивается процент летучих, а еще далее в Днепровско-Донецкой впадине залегают месторождения горячего газа и нефти. Наименьшее содержание летучих — в углях центральной глубоко эродированной части Донбасса (Козлов, 1958). Здесь (Кравцов, 1950) на глубоких горизонтах в порах углей сохранились газообразные продукты углефикации (CH_4 , CO_2 , иногда H_2), а водные растворы высоко минерализованы (более 30 г/л).

Термометаморфизм органического вещества углей (собственно углестого и битуминозного) сопровождается рядом необратимых химических превращений, которые протекают с обязательным выделением тепла (Григорьев, 1954) и газообразных продуктов (Григорьев, 1954; Веселовский, 1955; Козлов, 1958). Например, при графитизации углей возникают H_2 , CO_2 и, возможно, CO . Переход бурых углей в антрациты сопровождается образованием CO_2 , CH_4 , H_2O , иногда H_2 .

Термические изменения нефтяного органического вещества в районах магматической деятельности изучены в меньшей степени. Имеющиеся

данные (Веселовский, 1955; Козлов, 1958) свидетельствуют о существовании аналогии их с изменением углей: вблизи интрузий образуется графит, H_2 , CO_2 , редко CH_4 (?), в следующей зоне — органическое вещество, отличающееся очень высоким отношением C/H, а также CO_2 , H_2 , местами CH_4 ; еще дальше встречаются углеводородные газы и твердые битумы и в наибольшем удалении нефть. Так, например, на северном Кавказе в районе месторождений Тырны-Ауз, Садон и Бурон, где в третичное время проявилась магматическая и гидротермальная деятельность, аргиллиты (представляющие собой измененные битуминозные

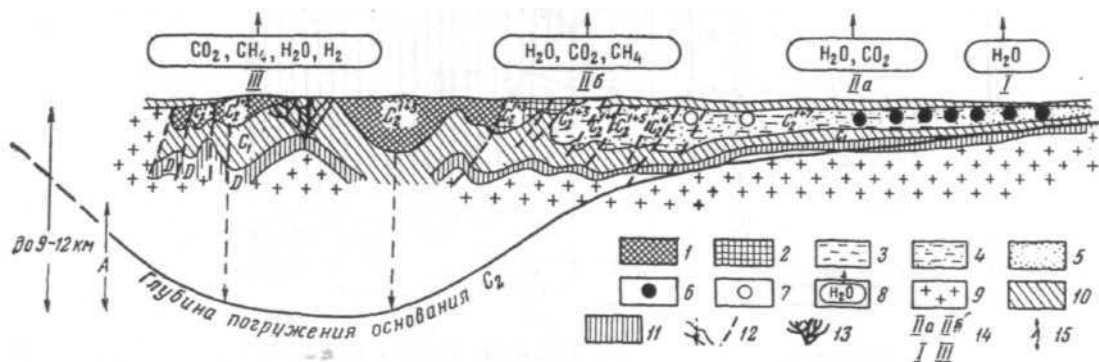


Рис. 8. Схема регионального метаморфизма органического вещества в районе Донбаса I антрациты; 2 — тощие и паровично-спекающиеся угли, частично, антрациты; 3 — паровично-жирные и коксующиеся угли; 4 — длиннопламенные газовые и бурые угли; 5 — бурые угли; 6 — нефтепроявления; 7 — газопроявления (углеводороды); 8 — состав газов, возникших при региональном метаморфизме органического вещества; 9 — кристаллические породы; 10 — девонские образования; 11 — образования нижнего карбона; 12 — буровые скважины; 13 — жильные фации, наблюдаемые и предполагаемые; 14 — I зона слабого метаморфизма органического вещества с образованием бурых углей (с битумами), нефтей, H_2O и, возможно, углеводородных газов, II — зона промежуточных стадий метаморфизма (a — с образованием H_2O, CO_2 , битумов и углеводородных газов, б — с выделением CO_2, H_2O, CH_4 , возможно, более сложных углеводородов), III — зона антрацитизации органического вещества с выделением CO_2, CH_4, H_2, H_2O ; 15 — вертикальный интервал развития существенного катагенеза пород в глубинах прогиба в условиях формирования и регионального перемещения хлоридных рассолов (зона новообразований кварца, серицита, хлорита, а в более глубоких частях прогиба — альбита и турмалина).

глинистые сланцы), песчаники и конгломераты нижней юры содержат графитовидное вещество. Оно развито в низах этой толщи более обильно в зонах дробления. В порах и включениях пород толщи, а также в подстилающих палеозойских образованиях М. Г. Гуревич (1959, 1960) обнаружил CO_2 , в меньших количествах H_2 и в некоторых образцах пород CH_4 . Эти газы, как мы предполагаем, представляют собой остатки газообразных продуктов, возникших при термометаморфизме битуминозного вещества нижнеюрских¹ и палеозойских² пород. Твердым продуктом его является графитовидное вещество. Остатки термометаморфических газов, диффундировавших из битуминозных пород, встречаются в небитуминозных породах. Выщелачивание этих газов из пород подземными водами при их замедленной пластовой или трещинной циркуляции ниже уровня местных базисов эрозии вызывает возникновение широко развитых в центральном Кавказе восходящих углекислых минеральных вод (холодных, реже, теплых и горячих). В некоторых случаях газы обильно сохраняются в породах и выше базисов эрозии, где в ходе выветривания пород нисходящие пресные воды во время активного водообмена обогащаются углекислотой до состояния

¹ В районе месторождения Садон, в верховьях р. Ардон и др.

² Известняки C_1 — в районе месторождений Тырны-Ауз, конгломераты и другие породы C_2 — в районе минеральных источников Кармадон и др.

типичных минеральных вод. Последние встречены, например, штольнями около месторождения Тырны-Ауз на правом берегу р. Ардон и северо-западнее Эльбруса на правобережье р. Битюк-Тюбе.

Восточнее и северо-восточнее, в области периклинального погружения толщи I_{1+2} в породах уже содержатся битумы (по данным И. А. Конохова и Л. А. Польштер 0,00n—0,02%); неглубокие скважины в бассейне р. Генал-дон (Тменикау) вскрыли воды с метаном и углекислотой или же с метаном, углекислотой и сероводородом. Еще дальше в области погружения указанной толщи под меловые и третичные породы скважины обнаружили признаки нефти и горючего газа, содержание битумов в породах в количестве 0,0n—0,n%.

Недостаток наблюдений над газообразными продуктами метаморфизма ископаемого органического вещества компенсируется обильными данными по термическому разложению его в лабораторных и заводских условиях. Температуры этого разложения аналогичны температурам экзоконтакта интрузии и вулканического канала (табл. 1). Вполне вероятно, что эти процессы во многом схожи между собой, хотя различия в продолжительности процесса изменения вещества и давлении в природных условиях так же, как и в условиях эксперимента (Андреев, 1957; Веселовский, 1955, и др.), вызывают разницу в составе газообразных и твердых продуктов термического воздействия.

При выходе на поверхность вулканические эксгалляции, как известно, очень быстро, хотя часто не до конца, окисляются кислородом воздуха. Весьма вероятно, что углеводороды, существовавшие в подземной части фумарол, быстро окисляются. В пользу этого свидетельствует также и состав газов (см. табл. 1), получаемых при подземной газификации углей, при горении их в условиях недостатка кислорода и их термического разложения. Получаемые при этом газы по составу близки к вулканическим.

Необходимо обратить внимание на то, что процесс метаморфизма ископаемого органического вещества — это не только потеря летучих и образование более, высокоуглеродистых твердых горючих веществ, составляющих 40—80% от веса исходного вещества. Этот процесс экзотермичен. Возникновение отщепляющихся молекул H_2O , CO_2 и CH_4 сопровождается выделением тепла (соответственно 14,4, 7,6 и 3 ккал на граммолекулу). Таким образом, происходит самоподогревание битуминозных (угленосных) пород и при том все более значительное по мере возрастания степени метаморфизма, регионального или контактового.

Участие органического вещества вмещающих толщ в вулканических явлениях позволяет считать, что и в вулканических областях значительная часть сероводорода, а также продуктов его окисления (SO_2 , SO_3 , S) поступает в вулканический канал из окружающей его «среды» вместе с подземными водами и органическими веществами. В районах развития битуминозных пород сероводород часто содержится в водных растворах: на значительных пространствах наблюдается развитие протяженных зон углекисло-сероводородных или углекисло-сероводородно-метановых вод. При температурах ниже 60—70° процесс $SO_4^{2-} + 2C_{\text{орг}} + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$ идет микробиологически (Штурм, 1959). В стороне от вулканов такой сероводород возникает на глубине от сотни метров, иногда до 3 км, считая от подошвы вулкана.

В процессе интенсивного движения этих регионально развитых пластовых вод к очагам их необычайно быстрой восходящей разгрузки, совершающейся на участках вулканической и фумарольной деятельности этот созданный микроорганизмами сероводород так же, как и другие компоненты водных растворов (H_2O , NaCl, NaBr, Na_2BO_4 , $C_{2n+2}^n CO_2$,

Состав газов (в объемных %)

Органическое вещество	T, C°	CO ₂	CO	C ₂ H ₄	C _x H _{2x}	CH ₄	C _n H _{2n+2}	H ₂	O ₂	H ₂ S	N ₂	NH ₃	SO ₂	HCl
Термическое разложение в лабораторных и заводских условиях														
Древесина *	150—190	59	35	—	—	1,5	—	1	—	—	—	—	—	—
Торф *	160—220	60	30	—	—	2	—	0	—	—	—	—	—	—
Бурый уголь *	230—320	56	25	—	—	11	—	0,5	—	—	—	—	—	—
Каменный уголь *	300—360	7,5	6	—	—	75	—	14,5	—	—	—	—	—	—
Антрацит *	230—475	4,5	2,5	—	—	70,5	—	0	—	—	—	—	—	—
Каменный уголь *, содержащий														
C=80,5%;	100—200	8,35	2,66	0,85	2,9	81,0	—	2,75	0,7	—	—	—	—	—
H=5,45%; N=1,42%;	300—350	20,95	3,4	1,9	17,9	37,22	—	15,35	—	1,7	—	—	—	—
S=2,93% O=7%	600—700	—	8,2	—	—	39,1	16,3	36,4	—	—	—	—	—	—
	900—1000	—	16,72	—	—	18,88	3,84	60,61	—	—	—	—	—	—
Кероген гдовско-сланца **	{ 300	65,5	5,0	—	—	10,8	—	8,7	—	3,6	—	—	—	—
	{ 600	14,5	8,5	8,5	8,5	43,9	—	13,8	—	12,2	—	—	—	—
Сланец Прибалтийского сланцевого бассейна ***	{ 330	25,4	4,8	0,7	16,8	9,0	2,4	18,9	1,7	6,5	13,8	—	—	—
	{ 800	13,0	14,3	5,2	9,4	15,0	0,6	21,5	1,4	3,1	16,5	—	—	—
Парафиновые углеводороды: ****														
пропан	500	—	—	30	30	20	—	20	—	—	—	—	—	—
изопентан	500	—	—	6,12	12,24	34,72	34,68	6,12	—	—	—	—	—	—
					(C ₃ H ₈)									
Подземная газификация углей														
Из отводящих скважин *****	1000	20,0	5,3	0,2	—	0,9	—	21,3	0,8	1,4	50,1	В заметных количествах	В заметных количествах	В заметных количествах
				(C _m H _n)										
Из вмещающих пород	1000	19,1	31,2	—	—	1,9	—	40,0	—	—	7,	—	—	—
		с H ₂ S												
Из очага подземного пожара углей (самовозгорающихся)	800—900	—	5,8	1,	—	До 5	—	8,1	—	—	75,8	—	—	—
				(C _m H _n)										

* По данным В. С. Веселовского (1955). ** То же, А. Ф. Добряковского (1947). *** То же, И. И. Степанова (1955). **** По данным Л. Г. Гурвич (1940). ***** То же, К. Ф. Богородицкого (1959).

Состав вулканических и природных газов (в объемных %)

Место взятия пробы газа	Температура, °C	Компоненты												
		Вулканические газы (за вычетом H ₂ O и воздушных N ₂ и O ₂)***:												
		—	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	H ₂ S	N ₂	NH ₃	SO ₂	HCl		
Кратер Левинсон-Лессинга	460	—	—	21	—	29	—	—	—	В заметных количествах	43	7		
То же	100	—	—	—	—	—	—	74	—	—	26	—		
Сольфатары вулкана Швелуч	83—86	95	<1	—	<1	—	—	2	—	—	2	—		
Мофеты вулкана Каран (с воздухом)	96	76,8	0,05	—	0,15	5,53	0,15	17,3	—	—	—	—		
То же	58	16,7	—	—	0,25	17,5	—	65,5	—	—	—	—		
Средне-Менделеевские гидросольфатары (с воздухом)	98	75,8	—	—	8,7	—	0,25	—	15,6	—	—	—		
Природные газы														
		—	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	Высшие углеводороды	H ₂	O ₂	H ₂ S	N ₂
Уртиты Карелии *		0—1,97	—	—	0,0002 —1,4	0,0001 —0,23	0,0003 —16,5	0—0,16	—	—	0—0,7	15—20	—	65—81
Природные горючие газы месторождений**														
Биби-Эйбат	—	2,3	—	—	3,0	0,45	90,88	1,37	2 и выше	—	—	—	—	—
Нефтедаг	—	11,56	—	—	4,1	15,1	65,5	4,4	3 и выше	—	—	—	—	—
Елкашка	—	0,4	—	—	1,4	0,4	94	0,2	—	—	—	—	—	—
Южное Искине	—	—	—	—	23,5	18,7	45,5	5,5	—	3,5	—	—	—	—

* По данным И. Л. Петерсилье (1959).

** То же, И. О. Брод, Н. А. Еременко (1957).

*** То же, С. Л. Набоко (1959) и Л. А. Башариной (1961).

органическое вещество и др.). поступает в состав вулканических эксгаляций и газов термальных источников. В ареалах прогрева вмещающих пород вулканическим теплом, где температура достигает более чем 100, возможна, кроме того, химическая реакция между SO_4^{2-} и $\text{C}_{\text{орг}}$ с образованием H_2S (Григорьев, 1954). В дальнейшем при соприкосновении с воздухом в условиях высокой температуры биогенный и хемогенный H_2S окисляется до SO_2 , S и SO_3 . Немалая доля этих газов возникает, видимо, и за счет окисления сульфидов, содержащихся в раскаленных продуктах вулканических извержений, а также в более древних околотрещинных породах, с которыми соприкасаются высоконагретые вулканические эксгаляций (Набоко, 1959; Тиррель, 1934).

Вследствие снижения вязкости и плотности воды, а также благодаря высокой сквозной трещиноватости пород, распространяющейся на большую глубину, участки проявления вулканической и интрузивной деятельности представляют собой систему очагов весьма интенсивной восходящей циркуляции пластовых и трещинных подземных вод артезианских бассейнов. При этом в необычно быстром движении, захватывающем огромные площади, принимают участие все водоносные горизонты, располагающиеся в вертикальном интервале не менее 3—55 км, считая от основания вулкана. В зависимости от биогеохимической истории региона к таким участкам «магматического» дренирования вод поступают водные растворы региональной «среды» первого (см. рис. 1) или второго (см. рис. 2) типов. Если фундамент вулкана сложен толщей битуминозных (угленосных и т. п.) осадочных слоев перемежающихся с пластами вулканических пород, то тогда вулканический канал и система окружающих его трещин пересекают сложный комплекс водоносных горизонтов и к очагам разгрузки поступают разнообразные растворы.

Чем глубже трещины, проницаемые для растворов и газов, тем все более минерализованные солями растворы водоносных горизонтов нижних гидрогеохимических зон (см. рис. 1 и 2) вовлекаются в восходящий ток растворов и газов. Отсюда возрастание в термальных источниках количества хлоридов, боратов, углеводородов и других «рассольных» компонентов с приближением к центру извержения.

После извержения глубина свободной проницаемости трещин в фундаменте вулкана постепенно уменьшается и дренирование нижних водоносных горизонтов затрудняется. В результате этого нижние горизонты начинают поставлять в fumaroles и гидротермы «рассольные» компоненты в постепенно уменьшающемся количестве, и состав fumarольных газов и термальных вод изменяется с течением времени.

Два рассмотренных биогеохимических типа районов резко различаются в металлогенитическом отношении.

Области вулканизма (магматизма), богатые органическим веществом и соответственно сероводородом (в прошлом или в настоящее время), благоприятны для формирования в соответствующее время гидротермальных месторождений сульфидов, золота, серебра, урана и других элементов, образующих в восстановительных условиях труднорастворимые минералы. Примером таких областей является Япония, а из древних — Мексика, Трансильвания, Урал, Кавказ и другие, где одновременно развиты вулканические и битуминозные осадочные толщи.

В районах второго биогеохимического типа, бедных органическим веществом и соответственно сероводородом, гидротермальная сульфидная минерализация представлена бедно или практически отсутствует. Это относится также и к месторождениям самородных золота и серебра, окислов урана и соединений ряда других компонентов, снижающих подвижность с поступлением растворов в резко восстановительные условия. Примером таких районов являются Исландия, значительная часть Камчатки и ряд областей древнего вулканизма (некоторые пло-

щади Чаткальского и Кураминского хребтов в Средней Азии и др.). В последних толщи вулканических пород не подстилаются битуминозными осадочными образованиями, не перемежаются с существенными количествами их и даже не перекрываются свитами, содержащими мощные пачки битуминозных водоупорных пород. Они перекрывают интрузивные или метаморфические породы.

Гидрогеохимическая зональность (см. рис. 1, 2), наряду с геотермической, является одним из основных факторов, определяющих зональное распределение в земной коре всех эпигенетических изменений, или иными словами, зон катагенеза. Так, для зоны хлоридных растворов (см. рис. 1,2), особенно для горячих, характерна мобильность Na^+ , K^+ , Si , B и ряда других компонентов; соответственно здесь имеют место коррозия кварца (до микростилолитов), силикатов и алюмосиликатов, а также новообразования кварца, серицита, хлорита, полевых шпатов, турмалина и других минералов. Зона сероводородных вод отличается развитием эпигенетических сульфидов, вкрапленных и прожилковых. В интервале обогащения растворов углекислотой подвижны многие компоненты, например, литий и фосфор, а в отсутствии H_2S — железо, цинк, мышьяк, молибден и другие рудные элементы. Эта зона благоприятна для возникновения новообразованного апатита, слюд и других минералов, а при наличии на локальных участках сероводорода — для обогащения сульфидами; в ней отчетливо наблюдаются изменения карбонатов в виде частичного или полного замещения, перекристаллизации, образования микро- и макростилолитовых швов.

Для зоны проникновения свободного кислорода (выше и ниже уровня подземных вод) характерно окисление с образованием окислов железа, марганца и других элементов и переходом в раствор молибдена, цинка, урана и ряда других компонентов, подвижных в окислительных условиях.

В разрезах второго (небитуминозного) типа зоны катагенеза формируются иначе — кислородная зона развита на большую глубину, расположенная ниже зона бескислородных вод бедна углекислотой, лишена сероводорода и главное значение в ней, кроме температуры, имеет количество хлоридов натрия и калия. По мере возрастания содержания этих хлоридов подвижность кремнекислоты увеличивается, благодаря чему кварц, силикаты и алюмосиликаты становятся неустойчивыми, корродируются и перекристаллизуются. Также наблюдаются новообразования этих минералов.

Эпигенетические изменения (катагенез), в соответствии с распределением гидрогеохимических зон, имеют как региональное, так и локальное развитие.

В условиях очень медленного водообмена, как, например, в нефтегазоносных прогибах, эпигенетические минералы возникают очень медленно без существенного привноса элементов, не замещая всей массы породы. В обстановке глубокой интенсивной циркуляции водных растворов, свойственной геотектонически мобильным областям, в особенности тем, которые характеризуются магматической деятельностью и резко повышенной проницаемостью пород (снижение вязкости воды), эпигенетические (гидротермальные) изменения пород выражены сильнее и протекают, как правило, с привносом вещества и коренной переработкой этих пород (замещением, перекристаллизацией и т. п.). Эти изменения носят региональный характер, но более интенсивны в зонах дробления и других участках восходящего движения растворов. Наиболее сильные постмагматические изменения пород возникают в интрузиях и их экзоконтактах, вследствие проникновения в них водных растворов, подвергшихся действию высокой температуры.

Гидрогеохимическая зональность, в частности, обуславливает и вертикальную зональность в вещественном составе гидротермальных месторождений (Германов, 1947, 1955) и измененных пород. В соответствии с биогеохимическими условиями могут возникнуть два типа этой зональности — сульфидный (см. рис. 1) и бессульфидный (см. ри. 2). Сверху в зоне кислородных вод (ниже их уровня) формируются месторождения окислов — железа, урана и других, глубже — сульфатов. Причем во втором типе районов (см. рис. 2) эти зоны развиты глубже, чем в первом (см. рис. 1). Во втором типе районов — например в Кривом Роге — ниже зоны сульфатов не наблюдается существенных концентраций сульфидов, а в глубоких частях хлоридной зоны протекал щелочной метасоматоз и локализовались закисные минералы железа и магнетит. В первом же типе под зоной месторождений сульфатов или окислов в зоне сероводородных вод возникают месторождения сульфидов. Глубже, в обстановке циркуляции бессероводородных хлоридных вод, содержащих углеводороды и уголекислоту, а также бор, литий и ряд других «рассольных» компонентов (см. рис. 1), возникает зона скоплений кварца, полевых шпатов, турмалина, касситерита, вольфрамита и других минералов, богатых летучими («рассольными») компонентами подземных вод глубокой циркуляции.

Изменение состава подземных вод во времени, в ходе их циркуляции, с последовательной заменой нижних гидрогеохимических зон более верхними (см. рис. 1, 2), возможно, является одной из причин возрастной последовательности гидротермальных (вообще эпигенетических) минералов как в жильных образованиях, так и в гидротермально измененных породах, включая и малозаметные изменения пород во всем регионе гидротермальной деятельности. Хлоридные рассолы, богатые бором, натрием и другими «морскими» компонентами, могут образовать турмалин, литиевые и другие слюды, кварц и ряд других высокотемпературных минералов; в других случаях, благодаря обилию Na^+ и K^+ , они производят щелочной метасоматоз. На смену им по тем же или новым трещинам поступают воды с сероводородом, обуславливая образование сульфидов; позже сульфатные воды могут привести к возникновению сульфатов, а более поздние гидрокарбонатные — карбонатов. Стадия проникновения вод с кислородом характеризуется развитием окислов железа, иногда урана.

Весьма вероятно, что водные растворы региональной среды, будучи весьма подвижными, оказывают геохимическое влияние и на интрузивные магматические массы в период их становления и особенно после возникновения пор и трещин в горячих раскристаллизовавшихся телах. В зависимости от водообильности вмещающих пород «среды» и состава ее водных растворов это влияние может быть различным. Оно осуществляется путем диффузионного обмена подвижными компонентами между растворами интрузивного тела и «среды», а также в результате движения свободных растворов под влиянием гидродинамического давления окружающей массив водонапорной системы и снижения плотности растворов в условиях высокой температуры.

При становлении интрузий в геологическом разрезе первого типа (см. рис. 1) влияние «среды» будет существенно иным, более активным, чем в разрезе второго типа (см. рис. 2). Последний разрез, в свою очередь, будет характеризоваться более окислительными условиями, чем первый. В том и другом случаях влияние «среды» будет проявляться зонально в соответствии с распределением вертикальных гидрогеохимических зон. В каждой гидрогеохимической зоне геохимическое влияние среды будет протекать своеобразно.

Так, например, в зоне хлоридных рассолов, которые свойственны

глубоким частям геологического разреза, содержащего водоупоры, в случае битуминозных пород «среды», интрузивное тело может обогатиться за счет нее некоторыми элементами (например бором, литием, фтором, фосфором и в особенности натрием). Если вмещающие интрузию породы являются водообильными, например карбонатными, то, благодаря быстрому обновлению в них растворов, привнос рассольных компонентов может быть значительным, вплоть до образования метасоматического путем массивов, жил и даек щелочных пород. В этой же зоне за счет органического, особенно нефтяного вещества «среды», интрузии могут обогатиться различными соединениями углерода или графитом. В зоне сероводородных вод в интрузивном теле могут возникнуть сульфиды.

В зонах с более окислительными условиями в растворах «среды» подвижны другие элементы (Mo, U и др.), соответственно интрузия обогащается ими. В кислородной зоне диффузионное или инфильтрационное проникновение в интрузию свободного кислорода может вызвать заметное окисление интрузивного тела и пород его экзоконтактов. Особенно рельефно это проявляется в случае становления интрузии среди континентальных образований, например среди вулканических пород кислого состава (Чаткальский и Кураминский хребты и др.). В этой зоне, имеющей глубину до 1,6 км, интрузивные породы частично или целиком приобретают розовую или красную окраску за счет окисления закисного железа. В более глубоко эродированных участках они имеют серый цвет, лишь иногда наблюдаются розовые полосы вдоль микротрещин.

Смена состава растворов «среды» во времени, видимо, также может повлиять на геохимические особенности минералов интрузии, возникающих в разное время.

Вышеизложенное следует рассматривать как рабочую гипотезу, развивающую одну из важнейших идей В. И. Вернадского (1954) об огромной геохимической роли органического вещества. Прямо или косвенно оно участвует во всех процессах, совершающихся в земной коре.

В отличие от минеральных соединений, органическое вещество изменяется необратимо и каждый раз своеобразно. Благодаря этому твердые и газообразные продукты его являются одним из наиболее чутких и надежных индикаторов тех условий (Т, Р, Eh, рН и т. п.), в которых находился данный участок в ходе геологической истории.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев П. Ф. Сравнительные исследования продуктов термического разложения керогена некоторых осадочных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 105, геохим. сб., № 4, 1957.
- Антипов Г. И. Битумы в траппах Сибирской платформы. Сов. геология, сб. 61, 1957.
- Башарина Л.А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов. Труды Лаб. вулкан. АН СССР, № 19, 1961.
- Бенео Е. Результаты, исследования в целях поисков нефти в Сицилии. IV Междун. нефт. конгресс, т. 1. М., 1956.
- Богородицкий К.Ф. О термическом воздействии подземной газификации углей на химический состав подземных вод. В кн. «Проблемы геотермии и практич. использ. тепла земли», т. 1. М., 1959.
- Брод И. О., Еременко Н. А. Основы геологии нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1957.
- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Германов А. И. К вопросу о роли подземных вод в процессе гидротермального рудообразования. Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, ч. 75, вып. 4, 1947.
- Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1953.

- Германова А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1955.
- Германова А. И., Батулин С. Г., Волков Г. А., Лисицин А. К., Серебренников В. С. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. Труды 2-й Междун. конф. Организ. Объедин. Наций по примен. атомн. энергии в мирных целях. Докл. советск. ученых, т. 3, 1959.
- Гонсовская Г. А. К вопросу о «ювенильности» камчатских терм. Геол. сб. Львовск. геол. об-ва, № 2—3, 1956.
- Горский И. И. Геологические факторы метаморфизма углей Урала и возможное распределение различных марок. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1943.
- Григорьеве М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940.
- Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. М.—Л., Гостоптехиздат, 1947.
- Дьяков Б. Ф. Геологическое строение и перспективы нефтеносности Камчатки. Труды ВНИГРИ, вып. 13, 1954.
- Жунков В. И. Горючие газы из прибалтийских сланцев. М.—Л., Гостоптехиздат, 1948.
- Козлов В. П. Значение регионального метаморфизма осадочных пород при поисках нефти и газа. Сов. геология, № 5, 1958.
- Крацов А. И. Влияние геологических условий на газоносность угольных месторождений. М., Углетехиздат, 1950.
- Кудрявцев Н. А. О битумах в эффузивных породах. Докл. АН СССР, т. 119, № 6, 1958.
- Кудрявцев Н. А. Геологические доказательства глубинного происхождения нефти. Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
- Лебедев А. П. К геохимии углерода в сибирских траппах и некоторых других основных горных породах СССР. Геохимия, № 2, 1957.
- Люткевич Е. М. Геология и перспективы нефтеносности Якутской части Сибирской платформы. Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
- Мокроусов В. П., Толстихин О. Н. Некоторые вопросы геологического строения и нефтеносности Южной Камчатки. Сев. геология, № 11, 1958.
- Набоко С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. Труды Лаб. вулканол. АН СССР, вып. 16, 1959.
- Овчинникова М. Гидрогеологические условия гидротермального процесса. Бюлл. Моск. об-ва испыт. прир., № 5, 1957.
- Петерсилье И. А. Углеводородные газы и битумы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова. Изв. АН СССР, серия геол., № 1, 1959.
- Степанов И. И. Высокотемпературный сланцевый газ. Изв. АН Эстонск. ССР, т. IV, № 1, 1955.
- Тиррель Г. Вулканы. Л., Горгонефтеиздат, 1934.
- Труды Комплексной Южной геологич. эксп. АН СССР, вып. 1, Геология и нефтегазоносность Восточного Предкавказья, 1958.
- Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. Л.—М., Гостоптехиздат, 1948.
- Vaгth T. Volcanic Geology Hot Springs and Geysers of Iceland. Cam. inst. of Washington, publ. 587, 1950.
- Fabian H. J. Carbon-Ratio-Theorie, geothermische Tiefenstufe und Erdgas-Lagerstätten in Nordwestdeutschland. Erdol und Kohle, N 3, 1955.
- Murakoshi Ed. Tsukosa, Hashimoto Katsumi. Geology and mineral resources of Japan. Kawasaki-shi, 1956.
- Teichmuller M. and R. Die stoffliche und strukturelle Metamorphose der Khole. Geologische Rundschau, 42, N 2, 1954.