

## ПРОГРЕССИВНО САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ АБИОГЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

**С.Л. Шварцев**

*Томский филиал Института геологии нефти и газа СО РАН*

*634021, г. Томск, просп. Академический, 3*

*E-mail: tf@igng.tsc.ru*

*Поступила в редакцию 1 марта 2005 г.*

В работе рассматривается проблема образования прогрессивно самоорганизующихся диссипативных геологических структур, формирующихся без участия живого вещества. Показано, что такие абиогенные структуры формирует система вода–порода, которая развивается в земной коре в условиях, далеких от равновесия, и способна к прогрессивному саморазвитию, поскольку может аккумулировать солнечную энергию и передавать информацию. Такая система возникла на самой ранней стадии развития Земли, с момента появления воды, и обеспечила подготовку геологических условий для возникновения жизни на нашей планете.

Ключевые слова: *Диссипативные структуры, прогрессивная самоорганизация, равновесие, вода–порода, энергия минералообразования, геохимические типы воды, вторичный минеральный комплекс.*

## PROGRESSIVELY SELF-ORGANIZING ABIOTIC DISSIPATIVE STRUCTURES IN THE EARTH'S GEOLOGIC HISTORY

**S.L. Shvartsev**

*Tomsk Division of Oil and Gas Geology Institute, Siberian Branch of RAS*

The problem of forming of progressively self-organizing abiogenic dissipative geologic structures is considered in the paper. It is shown, that such abiogenic structures are generated by the water–rock system. This system evolves in the Earth's crust under far from equilibrium conditions and it is capable to develop progressively, since it accumulates solar energy and can convey the information. This system originated in the Earth's infancy as soon as water appeared and promoted the geologic conditions for life on our planet.

Key words: *dissipative structures, progressive self-organization, equilibrium, water–rock, energy of mineral formation, geochemical types of water, secondary mineral formation.*

### Введение

В физике различают два типа систем: консервативные и диссипативные. Первые, не смотря на разнообразные обменные процессы между разными частями, содержат некий неизменный компонент. Эти системы изучаются классической механикой, которая постулирует, что при взаимодействии точечных масс в отсутствии внешнего влияния консервативные системы остаются неизменными, в том числе не меняются: 1) полная энергия; 2) полное коли-

чество движения и 3) полный момент движения. В отличие от этого, диссипативные системы в своем развитии обязательно приводят к необратимым процессам. Наиболее ярким примером таких систем выступают биологические, которые являются открытыми. Все открытые системы, по Г. Николису и И. Пригожину [1990], относятся к диссипативным.

Как оказалось, в природе подавляющее большинство систем являются открытыми и относятся к диссипативным, включая и все геологические, биологические, социальные, мно-

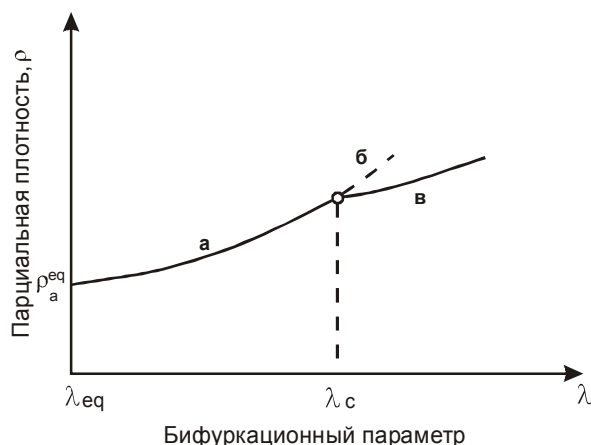


Рис. 1. Ветвление решений по мере удаления системы от равновесия [Николис, Пригожин, 1979].

а – устойчивая часть термодинамической ветви; б – неустойчивая часть термодинамической ветви; в – новое решение (диссипативная структура), возникшее в результате перехода через точку потери устойчивости термодинамической ветви.

гие физические, химические и даже механические. Все диссипативные системы, по И.Р. Пригожину, содержат подсистемы, которые непрерывно флуктуируют и эта флуктуация иногда может стать настолько сильной, что она разрушает материнскую систему и формирует новую дочернюю. Все процессы в диссипативных структурах, опять же по И.Р. Пригожину и его коллегам по Брюссельской школе, необратимы. Обратимость присуща только замкнутым системам, необратимость – всем открытым, т.е. подавляющей части окружающего мира.

Однако необратимость и диссипативность систем в физике долгое время воспринимались как элементы их деградации, разрушения, перехода от сложного к более простому, понижению уровня организации и т.д. Более того, в соответствии со вторым законом термодинамики утверждалось, что энтропия Вселенной неуклонно возрастает, что неизбежно ведет к «тепловой смерти» [Пригожин, Стенгерс, 1986]. И хотя Ч.Р. Дарвин показал, что биологическая эволюция развивается в противоположном деструкции направлении: от простого к сложному, от низших форм к высшим, т.е. со временем уровень организации системы повышается, это признавалось, скорее, как непонятное исключение из общего правила.

Понадобился гений И.Р. Пригожина и его учеников [Пригожин, 1960, 1985; Глендорф, Пригожин, 1973; Пригожин, Стенгерс, 1987, 1994, 2003; Николис, Пригожин, 1990, и др.], чтобы развязать этот gordiev узел. Они начали детально изучать термодинамику удаленных от равновесия систем и установили, что в результате флуктуации такая система может достигнуть особой точки (точки бифуркации) и в результате самоорганизации перейти в принципиально иное состояние. При этом, что крайне важно,

это новое состояние может быть более сложным и формировать более высокий уровень упорядоченности. Для поддержания таких новых (дочерних) структур требуется более высокий поток энергии из внешней среды, чем это требовалось для исходной (материнской) структуры.

Важным моментом эволюции диссипативных систем является то, что появляется возможность спонтанного возникновения более высокого порядка материи, ведущего от хаоса к порядку. По всем правилам классической науки это невозможно, но реально в природе это происходит. По И.Р. Пригожину, в состояниях, далеких от равновесия, очень слабые возмущения или флуктуации могут усиливаться до гигантских волн, которые разрушают одну структуру и формируют другую, более сложную.

По Г. Николису и И. Пригожину [1979], близкие к равновесию стационарные состояния асимптотически устойчивы (рис. 1, ветвь а). В силу непрерывности эта ветвь, называемая ими **термодинамической**, простирается в конечной окрестности равновесного состояния. Однако после некоторого критического значения  $\lambda_c$  появляется возможность того, что она станет неустойчивой (рис. 1, ветвь б). «В этом случае ничтожно малое возмущение уводит систему с термодинамической ветви. Новый устойчивый режим, устанавливающийся в системе, может способствовать упорядоченному состоянию (рис. 1, ветвь в). Тогда можно сказать, что при  $\lambda = \lambda_c$  произошла бифуркация, в результате которой возникла новая ветвь решений» [Николис, Пригожин, 1979, с. 69]. Таким образом, этими авторами открыто проявление принципиально новых фундаментальных свойств материи в случае нахождения ее в условиях сильного отклонения от равновесия.

Следовательно, необратимые процессы могут выступать источником не хаоса, а порядка [Пригожин, Стенгерс, 2003], а неравновесность служит источником упорядоченности и прогрессивного развития. Г. Николис и И. При-

гожин [1990] утверждают, что между пространственно-временной структурой и функционированием диссипативной системы имеется тесная связь. Поэтому диссипативные системы иногда обладают одновременно более высокой организацией и более сложной функцией развития, ведущей к усложнению механизмов взаимодействия и эволюции в целом. С усложнением организации системы растет и ее разнообразие. В этой связи Г. Николис и И. Пригожин пишут: «Мы установили, что как удаленность от равновесия, так и нелинейность могут служить причиной возникновения упорядоченности в системе. Между упорядоченностью, устойчивостью и диссипацией возникает в высшей степени нетривиальная связь. Чтобы четче выделить эту связь, мы будем называть упорядоченные конфигурации, появляющиеся вне области устойчивости термодинамической ветви, **диссипативными структурами**» [Николис, Пригожин, 1979, с. 71-72]. В отличие от диссипативных систем, термин диссипативная структура введен в науку И.Р. Пригожиным.

В силу возникших позже разных толкований понятия диссипативная структура приведем еще несколько высказываний творцов этого термина. «В сильно неравновесных условиях может совершаться переход от беспорядка, теплового хаоса, к порядку. Могут возникать новые динамические состояния материи, отражающие взаимодействие данной системы с окружающей средой. Эти новые структуры мы назвали **диссипативными структурами**, стремясь подчеркнуть конструктивную роль диссипативных процессов в их образовании» [Пригожин, Стенгерс, 2003, с. 21]. И далее: «Взаимодействие системы с внешним миром, ее погружение в неравновесные условия может стать исходным пунктом в формировании новых динамических состояний – диссипативных структур. Диссипативная структура отвечает некоторой форме супермолекулярной организации» [там же, с. 133].

Показывая на примере ячейки Бенара, что неравновесность может быть источником порядка, И. Пригожин пишет: «Если же мы превышаем критическое значение градиента температуры, то некоторые флуктуации усиливаются и порождают макроскопическое течение. Возникает новый молекулярный порядок, по существу, гигантская флуктуация, стабилизируемая за счет обмена энергией с внешним миром. Этот порядок характеризуется возникновением

того, что принято называть «диссипативными структурами». [Пригожин, 1985, с. 104-105].

В заключение еще одна цитата, но уже комментатора трудов И.Р. Пригожина с коллегами. О. Тофлер в предисловии к книге И. Пригожина и И. Стенгерс, комментируя представление о флуктуации пишет: «В этот переломный момент (который авторы книги называют **особой точкой или точкой бифуркации**) принципиально невозможно предсказать, в каком направлении будет происходить дальнейшее развитие: станет ли состояние системы хаотическим или она перейдет на новый, более дифференцированный и более высокий уровень упорядоченности или организации, который авторы называют **диссипативной структурой**. (Физические или химические структуры такого рода получили название диссипативных, потому что для их поддержания требуется больше энергии, чем для поддержания более простых структур, на смену которым они приходят.)» [Пригожин, Стенгерс, 1986, с. 17-18].

Из всех высказываний становится очевидным, что диссипативная структура – это новое, более сложное динамическое состояние диссипативной системы, которая в условиях, далеких от равновесия, может в своем развитии последовательно проходить ряд более упорядоченных состояний, каждое из которых требует все больше энергии, чем это необходимо для поддержания предыдущих (материнских), более простых структур.

Вопрос о необходимости роста, а не уменьшения энергии в процессе эволюции диссипативных структур для нас исключительно важен. Поэтому остановимся несколько подробнее на этой проблеме. Непонимание, с которым мы встречались неоднократно, заставляет нас опять прибегнуть к цитатам из первоисточника (за что просим прощения у читателя).

В одной из своих работ И. Пригожин, рассматривая проблему энергии в открытых и закрытых системах, пишет: «Клаузиус рассматривал изолированные системы, не обменивающиеся с внешним миром ни энергией, ни веществом. Из второго начала термодинамики для таких систем следует, что существует некоторая функция  $S$  (энтропия), монотонно возрастающая до тех пор, пока не достигнет своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия:

$$\frac{dS}{dt} > 0 \quad (1)$$

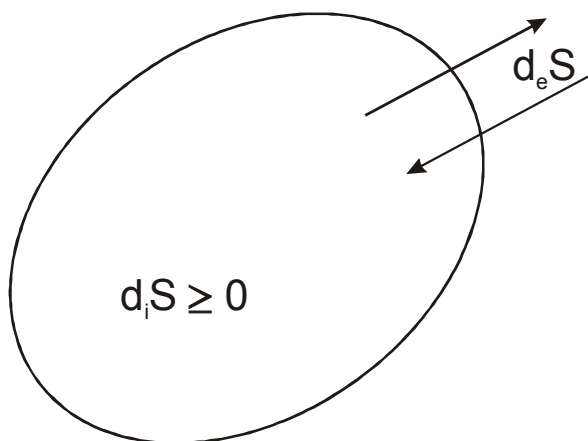


Рис. 2. Открытая система, в которой  $d_i S$  означает производство энтропии, а  $d_e S$  – обмен энтропией между системой и окружающей средой [Пригожин, 1985].

Формулировка Клаузиуса без труда обобщается на системы, обменивающиеся энергией и веществом с внешним миром (рис. 2).

В приращении энтропии  $dS$  необходимо различать два члена: первый  $d_e S$  описывает перенос энтропии через границы системы, второй  $d_i S$  означает энтропию, произведенную в системе. Согласно второму началу, производство энтропии внутри системы положительно:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad d_i S \geq 0 \quad (2)$$

В этой формулировке становится существенным основное различие между обратимыми и необратимыми процессами. Вклад в производство энтропии дают только необратимые процессы» [Пригожин, 1985, с. 26].

Разъясняя свою позицию по этому вопросу, в другой работе И. Пригожин и И. Стенгерс пишут: «Как мы уже знаем, полное приращение энтропии состоит из двух членов: потока энтропии  $d_e S$  и положительного производства энтропии  $d_i S$ ; поэтому из равенства  $dS = 0$  следует, что  $d_e S = -d_i S < 0$ . Поступающий из окружающей среды поток тепла или вещества определяет отрицательный поток энтропии  $d_e S$ , который компенсируется производством энтропии  $d_i S$  из-за необратимых процессов внутри системы. Отрицательный поток энтропии  $d_e S$  означает, что система поставляет энтропию внешнему миру. Следовательно, в стационарном состоянии активность системы непрерывно увеличивает энтропию окружающей среды. Все сказанное верно для любых стационарных состояний» [Пригожин, Стенгерс, 2003, с. 129].

Следовательно, И.Р. Пригожин со своими учениками и сотрудниками, введя понятие об отрицательной энтропии, поставившей во внешнюю среду установили, что энтропия – не просто мера организованности системы, а что

при определенных условиях она становится источником порядка. В неравновесных условиях энтропия может приводить не к деградации, как это утверждает классическая наука, а к усложнению структуры, к новой ее организации, а в конечном итоге – и жизни. Представление об энтропии как об источнике организации, меняет устоявшиеся взгляды на энтропию как разрушителя структуры систем, которая непрерывно увеличивается и ведет к хаосу. В этом случае появляется альтернатива: одни системы могут разрушаться, но другие развиваются по восходящей линии в направлении более высокого уровня организации [Николис, Пригожин, 1979].

Понятие диссипативных структур И.Р. Пригожина оказалось чрезвычайно емким и плодотворным и получило широкое распространение во многих науках. Особенно значительный вклад в развитие идей И.Р. Пригожина о механизмах формирования этих структур внес Г. Хакен [1980], который развил представление о кооперативном взаимодействии и когерентном поведении отдельных частей макросистемы в процессе их эволюционного развития. Самоорганизацию такого типа он назвал синергетической, а науку, изучающую явления самоорганизации, – синергетикой. В русле синергетики нашли свое решение многие проблемы физики, химии, биологии, географии, геологии, материаловедения, социальных наук и др. Эволюция всего мира предстала в совершенно иных, во многом противоположных относительно классической науки, аспектах. Весьма слабые возмущения и флуктуации, которые ранее казались ненужными исключениями, оказались в центре всей науки. Изменилось и само содержание эволюции. Если раньше она рассматривалась как направленный процесс изменения системы, включая циклические обращения, то после работ И.Р. Пригожина она стала скорее восприниматься как процесс прогрессивного развития, возникновение все более сложных и более организованных структур. Такая эволюция получила название прогрессивной.

Вместе с тем стало ясно, что прогрессивные диссипативные структуры, описываемые теорией в виде нелинейных уравнений, в дейст-

вительности образуются далеко не всегда, а только в определенных условиях и зависят от природы компонентов и параметров макросистем, на что обращал внимание В. Эбелинг [1980]. Стала вырисовываться еще более сложная зависимость между природой эволюции, характером взаимодействия, связи с внешней средой и т.д. Все это требует развития синергетики применительно к конкретным материальным объектам и отдельным наукам, что сегодня и наблюдается в биологии, физике, химии, геологии и т.д. [Синергетика..., 1998, 1999, 2000].

В заключение вводной части статьи необходимо хотя бы кратко определиться и с понятием «самоорганизация», которое мы будем употреблять в дальнейшем. По И.Р. Пригожину спонтанное возникновение порядка и более высокой степени организации из беспорядка и хаоса возможно только в результате самоорганизации. Тем самым, процесс самоорганизации предстает одним из наиболее фундаментальных, играющих основную роль в новой научной парадигме мира, которая включает в себя три основные идеи: нелинейность, открытость и диссипативность.

Одним из тех, кто наиболее полно изучал процессы самоорганизации, является Г. Хакен [1980], который называет систему самоорганизующейся, если она без специфического воздействия извне обретает какую-то пространственную, временную или функциональную структуру. В свою очередь, под специфическим воздействием он понимает такое, которое навязывает системе структуру или функционирование. В случае же самоорганизации система испытывает неспецифическое воздействие.

И.Р. Пригожин специального определения самоорганизации не дает, но, судя по разработанной им концепции, главным условием ее развития считает необратимость эволюции и связанную с этим «стрелу времени». При этом причиной самоорганизации выступает отрицательная энтропия, поглощаемая из внешней среды, а ее результатом – формирование диссипативной структуры. Таким образом, самоорганизация – это прогрессивная эволюция, обусловленная антиэнтропийным характером развития системы. Следовательно, теоретической основой взглядов И.Р. Пригожина на самоорганизацию служат представления об открытых системах, получающих из внешней среды отрицательную энтропию (и вещество). В этом случае могут возникать стационарные

неравновесные состояния с высокой степенью упорядоченности.

С таким подходом И.Р. Пригожина согласен и Ю.Л. Климантович [1983], который на примере течения Куэтта в плоском канале и течения Пуазейля в трубе показал, что переход к турбулентному движению от ламинарного как самоорганизующийся процесс при том же напряжении на стенках идет по пути уменьшения производства энтропии. В результате получены значения энтропии для последовательности более упорядоченных стадий ( $S_1, S_2, S_3, \dots$ ), удовлетворяющие неравенствам:

$$S_1 > S_2 > S_3 \quad (3)$$

На этом основании им было сформулировано утверждение, что в ходе самоорганизации энтропия системы, рассчитанная при одинаковых средних значениях энергий, уменьшается. Это открытие было названо S-теоремой. Позже Ю.Л. Климантович [1995] обобщил и другие данные и предложил оценивать степень самоорганизации по количеству произведенной энтропии при переходе системы от неупорядоченного хаоса к самоорганизации:

$$S_0 - S \leq 0 \quad (4)$$

где  $S_0$  – энтропия физического хаоса;  $S$  – энтропия самоорганизованной системы при минимуме ее производства.

В послесловии редактора перевода книги И. Пригожина [1985] Ю.Л. Климантович пишет, что «И. Пригожин, Г. Хакен и многие другие рассматривают самоорганизацию как процесс уменьшения энтропии. Хотя естественно было предположить, что в процессе самоорганизации энтропия системы уменьшается, до недавнего времени это, однако, не было подтверждено расчетами и тем самым, вопрос оставался фактически открытым» [Пригожин, 1985, с. 306]. Сегодня, как он считал еще в 1985 г., такие доказательства получены.

Несколько иначе, хотя и в том же русле, к пониманию процессов самоорганизации подходит А.П. Руденко, который главным условием самоорганизации считает неравновесность, причиной – полезную работу против равновесия, а движущей силой – часть свободной энергии обменного процесса  $E$ , используемой на внутреннюю полезную работу  $\Theta$  при максимальном рассеянии свободной энергии  $E$  обменного процесса. А.П. Руденко считает, что в настоящее время «наука переживает становле-

ние новой парадигмы естествознания, признающей деление мира на объекты с равновесной и неравновесной организацией, образующиеся в результате двух фундаментальных процессов упорядочения хаоса: одного, стремящегося к равновесию ( $\Delta S \downarrow$ ), другого – к неравновесию ( $\Delta R \uparrow$ )» [Руденко, 2000, с. 64]. Здесь  $\Delta S \downarrow$  – падение, а  $\Delta R \uparrow$  – рост степени неравновесия в процессах организации (энтропийных) и самоорганизации (в антиэнтропийных системах). Он убежден, что самоорганизация – это антиэнтропийный процесс, идущий в открытой системе против равновесия ( $\Delta R \uparrow$ ,  $E \downarrow$ ,  $\Delta G^0 > 0$ ), а организация – энтропийный процесс, идущий к равновесию ( $\Delta S \downarrow$ ,  $E \uparrow$ ,  $\Delta G^0 < 0$ ). Здесь  $E$  – энергия системы,  $\Delta G^0$  – свободная энергия образования.

По мнению А.П. Руденко [2000, с. 64] «Классической науке придется отказаться от представления о существовании неких универсальных законов природы, оторванных от конкретных объектов (благодаря способности нашего ума к абстрагированию) и в то же время обязательных для исполнения другими объектами. Законы – это свойства самих объектов, они связаны с объектами и не действуют в отрыве от них. Для однородных объектов законы одни. Для разнородных объектов их набор может быть другим».

Если отбросить расхождения, имеющие место во взглядах отдельных ученых в понимании природы явления самоорганизации, а взять ее главный признак – антиэнтропийность, то определение самоорганизации А.П. Руденко окажется по нашему мнению наиболее лаконичным и изящным: это «антиэнтропийный процесс, идущий в открытой системе против равновесия» [Руденко, 2000, с. 64]. С этих позиций к самоорганизации мы и будем подходить в данной работе.

Из всего сказанного понятно, что в природе диссипативные системы, а значит и структуры, крайне различны. Можно выделить, как минимум, три их типа: 1. Структуры, которые развиваются от сложного, к простому с увеличением энтропии. Такие структуры нельзя называть самоорганизующимися, поскольку их развитие ведет к деградации системы, т.е. к хаосу. 2. Структуры, развивающиеся с уменьшением производства энтропии. Такие структуры называют самоорганизующимися, но рост степени их упорядоченности не всегда можно установить. 3. Структуры, которые развиваются от простого к сложному с получением отри-

цательной энтропии (неэнтропийные или антиэнтропийные) и ведут к самоорганизации. Последнюю называют эффективной, прогрессивной, когерентной, нового типа и т.д.

Как показал Ф.А. Летников [1992, 1997, и др.], который внес наибольший вклад в развитие понятия геологической синергетики, большинство геологических систем относится к диссипативным и самоорганизующимся, поскольку они являются открытыми, динамическими, состоят из большого числа компонентов (элементы, минералы, породы, атомы), развиваются в нелинейной области, далекой от равновесия. Примерами таких структур Ф.А. Летников называет рост минералов, образование кластеров, формирование флюидных, флюидно-солевых и расплавных систем, становление метасоматических, метаморфических и др. комплексов. Нами показано, что синергетическими свойствами обладает и система вода–порода [Шварцев, 1995]. О наличии диссипативных самоорганизующихся структур в геологии пишут А.С. Щербаков [1990] и в последнее время многие другие.

Вместе с тем, как Ф.А. Летников, так и многие другие считают, что геологические диссипативные самоорганизующиеся системы развиваются только с выделением энергии и, соответственно, ростом энтропии. Так, он пишет: «Подавляющее число геологических систем диссипативны, ибо это открытые нелинейные системы с **диссипацией вещества и энергии в окружающем их пространстве**» (выделено нами – С.Ш.) [Летников, 1992, с. 14]. Теретической основой такого вывода для Ф.А. Летникова служат фундаментальные труды академиков Д.С. Коржинского и В.А. Жарикова, которые установили, что при наличии необратимых процессов (а все диссипативные системы по И.Р. Пригожину необратимы), часть тепла расходуется на необратимое возрастание энтропии [Летников, 1992, с. 20]. Следовательно, в настоящее время в геологии выделяются два первых типа диссипативных систем (структур) нашей классификации. Третий же тип структур пока никем, кроме нас [Шварцев, 2005], не выделялся. Поэтому основная цель данной работы – показать, что и в геологии диссипативные структуры с прогрессивной самоорганизацией имеют место. С этой целью остановимся на 3-х вопросах: 1) характер равновесия в системе вода–порода; 2) баланс энергии и, кратко, 3) механизмы передачи энергии.

**Равновесно-неравновесное состояние  
как ведущий фактор самоорганизации  
в системе вода–порода**

Долгое время вопрос о характере равновесия природной воды с горными породами, несмотря на исключительную важность, в литературе даже не ставился, о чем свидетельствуют весьма глубокие по содержанию работы В.И. Вернадского. В наиболее известной своей монографии по истории природных вод он постоянно акцентирует внимание на динамическом равновесии и практически не рассматривает физико-химическое [Вернадский, 2003]. Позже Д.С. Коржинский [1982], разрабатывая основы термодинамического анализа геологических систем, показал, что в целом необратимое изменение неравновесных геологических систем стремится к равновесию в конкретном участке системы на всех этапах ее эволюции. Опираясь на классические работы Д. Гиббса, он удачно обосновал и применил принцип локального равновесия для изучения минеральных парагенетических ассоциаций. Этот принцип оказался применимым для равновесных и неравновесных систем и поэтому широко применяется в мире. В России этот принцип активно разрабатывали и применяли на практике В.А. Жариков, Ф.А. Летников, И.К. Карпов и многие другие.

Применимость принципа локального равновесия Д.С. Коржинский связывал со скоростью движения воды. Вот что он пишет: «Если фильтрация растворов или диффузия компонентов совершается достаточно медленно, сравнительно со скоростью установления равновесия между поровым раствором и соприкасающимися с ним зернами минералов, то в метасоматической системе, в целом неравновесной, может установиться «локальное равновесие» в каждом отдельно взятом малом участке» [Коржинский, 1982, с. 67]. Значительно шире этот принцип трактует Ф.А. Летников, который считает, что он реализуется когда «скорости химических реакций, диффузий, роста новых минеральных фаз и т.д. больше скорости изменения независимых параметров данной системы» [Летников, 1992, с. 19].

Справедливости ради, надо отметить, что Д.С. Коржинский понимал условность локального (мозаичного) равновесия, ввел понятие условно-стационарных систем и т.д. Этот принцип неоднократно критиковался. В России это

делали В.С. Голубев, Н.Л. Добрецов, В.В. Хлестов, И.К. Карпов и др. Но дело не в этом, и мы его не критикуем, более того, опираемся на этот принцип. Проблема в том, что во времена Д.С. Коржинского характер равновесия воды с минералами горных пород никто не изучил и реальное состояние этого равновесия не было известно, поскольку не было и самой методики таких расчетов.

Положение резко изменилось только в 60-е годы прошлого столетия, когда были разработаны методы и программы расчета равновесия водного раствора с алюмосиликатными горными породами. На базе методических приемов Р.М. Гаррелса, Ч.Л. Крайста, Х.К. Хелгсона, П.Б. Бартона, Д.С. Коржинского и др. началось систематическое изучение фактического состояния равновесия водных растворов с разнообразными горными породами [Гаррелс, Крайст, 1968]. К настоящему времени по этой проблеме получены достаточно масштабные результаты, хотя далеко не по всем типам вод. Правда и позднее неоднократно возникали вопросы о применимости уравнений равновесной термодинамики к неравновесным геологическим системам. Тем не менее, после достаточно длительного обсуждения было достигнуто согласие по следующему вопросу: поскольку вторичные минералы могут формироваться только в условиях равновесия с водным раствором, методы равновесной термодинамики можно применить к неравновесным геологическим системам. По этому поводу очень четко пишет Ф.А. Летников: «Введение Д.С. Коржинским понятия локального (мозаичного) равновесия позволило с высокой степенью обоснованности применять принципы и методологию равновесной термодинамики к анализу неравновесных природных систем» [Летников, 1992, с. 47]. Этот вывод позволил с успехом развивать и методы математического моделирования, которые основаны на минимизации свободной энергии изобарно-изотермических систем.

Расчет реальных равновесий в системе вода–порода привел к неожиданным результатам. Оказалось, например, что крепкие рассолы Сибирской платформы с минерализацией 300-600 г/л, возраст которых несколько сот миллионов лет и которые практически неподвижны, тем не менее не достигли равновесия с анортитом, диопсидом, нефелином,grossуляром, пренитом, альбитом, флогопитом, форстеритом, кордиеритом, волластонитом и т.д. В то

же время они равновесны с глинистыми минералами, кальцитом, гипсом, галитом, кварцем, мусковитом, парагонитом, анальцитом, иногда альбитом, энстатитом, ломонтитом, бишофитом, тетрагидритом и т.д. [Букаты, 1999]. Вместе с тем, в условиях, например, тропиков, где водообмен особенно велик и достигает 40-60 л/с·км<sup>2</sup>, но где формируются латериты, подземные воды равновесны с окислами и гидроокислами Al, Fe, иногда Mn, Ti, Zr т.е. с гетитом, гиббситом, диаспором, магнетитом, реже – с каолинитом, но, естественно, не равновесны практически со всеми эндогенными алюмосиликатами. Более того, даже атмосферные осадки часто равновесны гиббситу, а иногда и гетиту.

Следовательно, равновесие в системе вода–порода не определяется скоростью движения воды или скоростью изменения независимых параметров. Вопрос оказался более сложным, и он нами исследовался в течение многих лет [Шварцев, 1978, 1991, 1997, 1998, 2005; Шварцев и др., 1982; Shvartsev, 1995, 2000, 2001а,б; Алексеев и др., 2005, и др.]. Оказалось, например, что с анортитом и многими другими алюмосиликатами в принципе невозможно установление термодинамического равновесия, поскольку на этом пути имеется геохимический барьер по значению pH и наличию вторичных минералов. Тем самым нами раскрыта природа такого равновесно-неравновесного состояния рассматриваемой системы [Шварцев 1991].

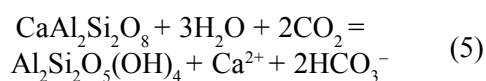
Проанализировав результаты собственных исследований и многочисленные публикации, мы еще в 1978г. пришли к заключению, что в условиях зоны гипергенеза система вода–порода носит **равновесно-неравновесный характер**, т.е. вода всегда равновесна к одним минералам, но одновременно неравновесна к другим [Шварцев, 1978]. Позже, проведя исследование характера равновесия соленых вод и рассолов осадочных бассейнов, включая и воды седиментационного генезиса с возрастом сотни миллионов лет и обобщив имеющиеся литературные данные, мы подтвердили сделанный ранее вывод, расширив его формулировку: «В естественных условиях система вода–порода является равновесно-неравновесной во всех без исключения участках земной коры: водный раствор всегда неравновесен с отдельными минералами магматического или метаморфического генезиса, но одновременно равновесен с определенной гаммой вторичных минеральных фаз. Это обстоятельство определяет способ-

ность воды непрерывно растворять одни минералы и формировать все новые и новые вторичные продукты. Каких-либо термодинамических или кинетических ограничений такого развития рассматриваемой системы не имеется. Следовательно, мы имеем дело с **внутренне противоречивой системой, способной к самопроизвольному, непрерывному, геологически длительному развитию с образованием принципиально новых минеральных фаз и геохимических типов воды**» [Шварцев, 1991, с. 46].

В последующем этот вывод подтвержден во многих статьях зарубежных исследователей, хотя и без ссылок на наши работы. Многие из них опубликованы в трудах международных симпозиумов по взаимодействию воды с горными породами, которые проходят каждые три года. Назовем только несколько таких публикаций [Capuano, Cole, 1982; Reed, Spycher, 1984; Nesbitt, 1985; Made, Fritz, 1990; Ben Baccar et al., 1993; Gislason, Annorsson, 1993, и др.].

Введение понятия равновесно-неравновесного состояния системы вода–порода никак не противоречит принципу локального равновесия. Оно более полно отражает реальную ситуацию для необратимых водно-геологических систем и расширяет границы толкования локального равновесия. Реальное равновесие оказалось не локальным, а региональным и, что важно, имеет другую природу, определяемую временем взаимодействия воды с горными породами и фундаментальным законом действия масс. Система вода–порода является неравновесной стационарной в каждой конкретной ситуации, в которой в силу неравновесности медленно, но непрерывно образуются вторичные минералы в равновесных условиях, т.е. это обычная картина для неравновесных в целом систем, что неоднократно в своих работах подчеркивает Ф.А. Летников [1992, 1997, 2001, и др.]. Поэтому и к этой системе применимы законы равновесной термодинамики.

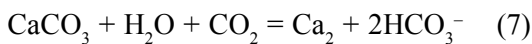
Чтобы убедиться в справедливости сказанного, приведем конкретный пример. Напишем реакцию растворения анортита в следующем виде:



Константа этой реакции при 25°C равна:

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{P^2_{\text{CO}_2}} = 10^{5.4} \quad (6)$$

Если мы теперь напишем реакцию растворения кальцита:



константа которой ( $K_2$ ) при 25°C равна:

$$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-6,0} \quad (8)$$

то увидим, что константы растворения этих двух минералов контролируются одними и теми же компонентами раствора. Но, во-первых, константа равновесия анортита почти на одиннадцать порядков выше аналогичной константы кальцита и, во-вторых, различие констант в том, что в случае анортита парциальное давление  $\text{CO}_2$  находится в квадрате. По этой причине квотант реакции растворения анортита при одних и тех же содержаниях элементов в растворе всегда будет ниже квотанта реакции растворения кальцита. Последнее крайне важно.

Однотипность констант двух реакций позволяет проводить сравнительный анализ их квотантов на одной довольно простой диаграмме для разных типов подземных вод. Так, если мы зададимся значением  $P_{\text{CO}_2}$ , то можем рассчитать значение произведения  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2$  для каждой из реакций. При  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  это произведение в случае  $K_1$  равно  $10^{-0,6}$ , а

в случае  $K_2 = 10^{-9,0}$ . При  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  оно равно соответственно  $10^{1,4}$  и  $10^{-8,0}$  и т.д. Следовательно, мы можем сравнивать степень насыщения вод к 2-м разным минералам (анортиту и кальциту) в одних координатах [Shvartsev, 1995].

Значения произведений  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2$  для подземных вод с разной минерализацией и определенном значении  $P_{\text{CO}_2}$  показаны на рис. 3а. Нетрудно видеть, что пресные подземные воды не насыщены кальцитом, но уже при солёности более 0,4-1,0 г/л в зависимости от рН и  $P_{\text{CO}_2}$  они становятся насыщенными к этому минералу. Все солёные воды и рассолы также равновесны с кальцитом. Но насыщенные к кальциту воды остаются повсеместно ненасыщенными к анортиту.

При солёности воды > 1,0 г/л степень равновесия раствора с анортитом несколько не увеличивается: при солёности 400 г/л она остается такой же как и при 4 г/л. Более того, такое насыщение в обычных условиях невоз-

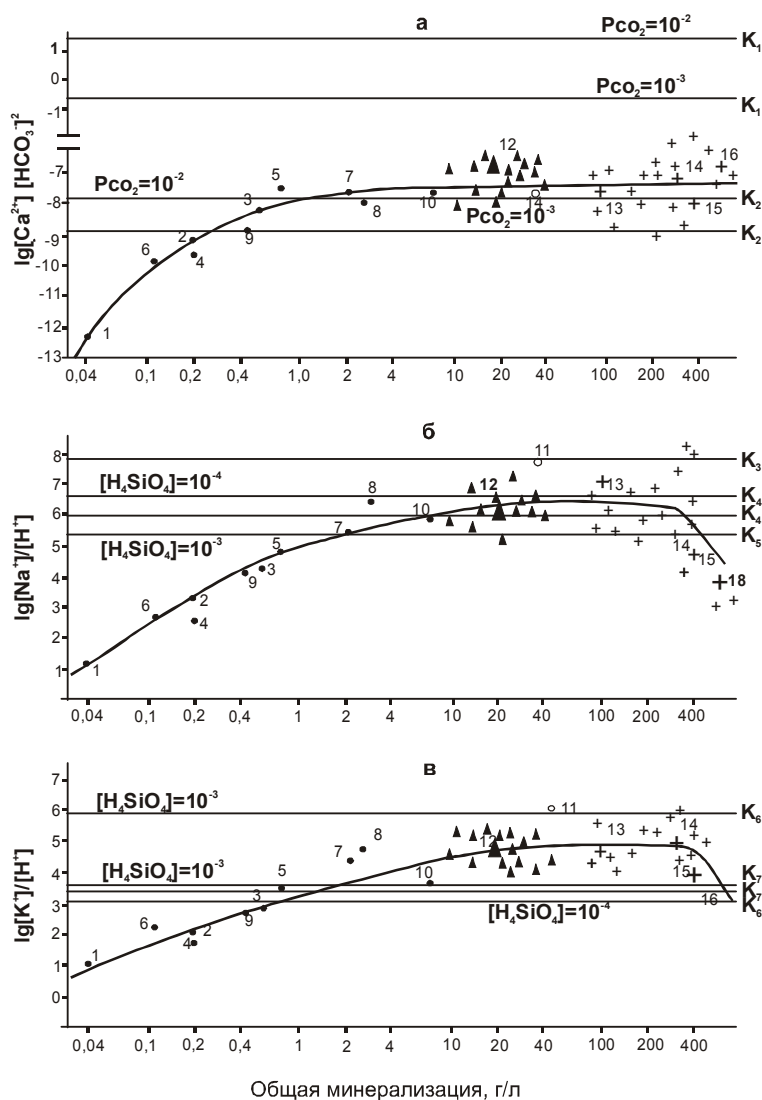
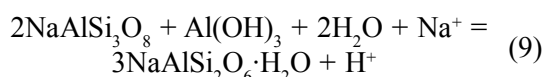


Рис. 3. Степень насыщения подземных вод разной минерализации относительно некоторых первичных и вторичных минералов.

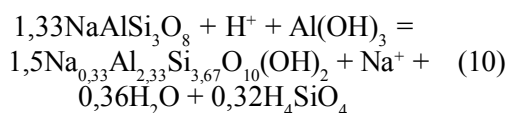
$K_1$ - $K_8$  – константы реакций (см. текст). Точки отражают средний состав вод разных регионов: 1 – Гвинея и Кот д'Ивуар; 2 – зона тундры Сибири; 3 – Сенегал; 4 – зона умеренного климата в среднем; 5 – зона лесов Южной Сибири; 6 – Финляндия; 7 – степи Средней Азии; 8 – степные районы США; 9 – зона гипергенеза в целом; 10 – степи Донбасса; 11 – океан; 12 – солёные воды нефтегазоносных отложений Западной Сибири; 13-16 – рассолы Восточной Сибири: 13 – слабые; 14 – крепкие; 15 – весьма крепкие; 16 – пересыщенные.

можно, поскольку кальцит, связывая  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , выступает геохимическим барьером на пути достижения равновесия с анортитом. Равновесие с анортитом возможно только при высоких значениях произведения  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2$ , но этому мешает процесс образования кальцита. Следовательно, карбонаты Са являются барьерами на пути установления равновесия природной воды с Са алюмосиликатами.

Аналогичным путем мы можем построить диаграммы равновесия с водой для Na минералов. Возьмем реакции растворения альбита с образованием анальцима:



и альбита с образованием монтмориллонита:



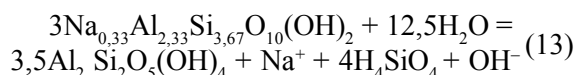
Константы этих реакций ( $K_3$  и  $K_4$ ) при 25°C равны соответственно:

$$K_3 = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]} = 10^{7,8} \quad (11)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Na}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0,32}}{[\text{H}^+]} = 10^{5,0} \quad (12)$$

При активности  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-3}$  отношение  $[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$  в случае  $K_4$  равно  $10^{6,0}$ , а при  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4}$ , соответственно,  $10^{6,3}$ , т.е. чем выше активность  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$  в растворе, тем быстрее возможно равновесие воды с альбитом (рис. 3б).

В свою очередь, соотношение полей стабильности монтмориллонита с каолинитом контролируется реакцией:



константа которой ( $K_5$ ) определяется теми же компонентами раствора и при 25°C равна:

$$K_5 = \frac{[\text{Na}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^4}{[\text{H}^+]} = 10^{-1,3} \quad (14)$$

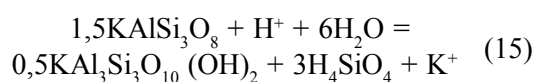
Нетрудно видеть, что и в этом случае в основном активность кремния контролирует соотношение полей устойчивости рассматриваемых минералов. При этом с ростом отношения  $[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$  предпочтение получает монтмориллонит относительно каолинита.

Как можно видеть из рис. 3б, ультрапресные ( $< 0,5$  г/л) воды равновесны только с као-

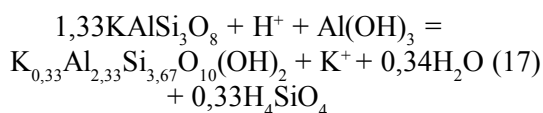
линитом или монтмориллонитом, в зависимости от содержания Si в водном растворе и значения pH. При минерализации  $> 4$  г/л достигается равновесие к анальциму и альбиту. Последнее особенно характерно для соленых вод и рассолов, которые часто ассоциируют с альбитизированными песчаниками.

Следовательно, и в данном случае мы видим равновесно-неравновесное состояние системы вода–порода. При этом глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит и другие, не показанные на рисунке) выступают геохимическим барьером на пути установления равновесия водного раствора с альбитом. Но в данном случае, в отличие от рис. 3а, этот барьер преодолен и равновесие с альбитом возможно. Это происходит в водах с повышенным значением pH, содержанием Na и Si в растворе, а также, конечно, при повышенных температурах. Все это возможно только на относительно поздних стадиях взаимодействия воды с горными породами, которые достигаются на некоторой глубине. Тем самым мы находим ответ на вопрос, почему в глубоких горизонтах осадочных бассейнов широко развиты процессы альбитизации.

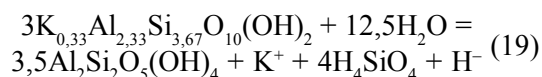
Аналогичным путем мы можем рассмотреть равновесие воды и с калиевыми минералами, включая реакции между микроклином и мусковитом (15), микроклином и К-монтмориллонитом (17) и последнего с каолинитом (19), константы которых соответственно обозначены через  $K_6$ ,  $K_7$  и  $K_8$ .



$$K_6 = \frac{[\text{K}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^3}{[\text{H}^+]} = 10^{-6,0} \quad (16)$$



$$K_7 = \frac{[\text{K}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0,33}}{[\text{H}^+]} = 10^{2,28} \quad (18)$$

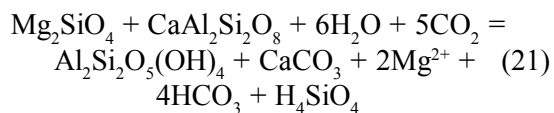


$$K_8 = [\text{K}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]^4[\text{OH}^-] = 10^{-10,06} \quad (20)$$

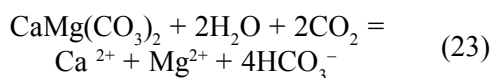
Задаваясь определенными значениями активностей  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ , можно построить соответствующий график (рис. 3в). Нетрудно видеть, что и в этом случае пресные воды равно-

весны с каолинитом или иллитом (в зависимости от содержания Si в растворе). При общей минерализации  $> 1,0$  г/л возможно достижение равновесия с мусковитом, а при солености  $> 4$  г/л – и с микроклином. Последнее реализуется при повышенных значениях pH и активностей K и Si в растворе, а также повышенных температурах, т.е. мы имеем характер равновесий K-минералов, подобный Na-минералам. В этом случае, как и в предыдущем, каолинит и иллит (монтмориллонит) выступают геохимическим барьером на пути установления равновесия водного раствора с K полевым шпатом, хотя в определенных условиях это равновесие становится возможным.

Аналогичным путем можно написать реакции и для магниевых минералов. Например, форстерита и анортита с каолинитом и кальцитом (21) или растворения доломита в воде (23).



$$K_9 = \frac{[\text{Mg}^{2+}]^2 [\text{HCO}_3^-]^4 [\text{H}_4\text{SiO}_4]}{P^5_{\text{CO}_2}} = 10^{4,86} \quad (22)$$



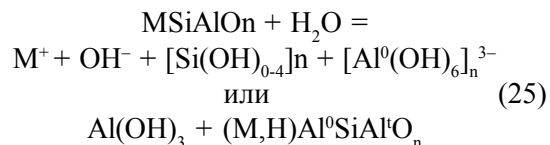
$$K_{10} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^4}{P^2_{\text{CO}_2}} = 10^{-12,23} \quad (24)$$

Таким образом, рис. 3 в наглядной форме показывает, что все воды при обычной температуре всегда насыщены к каким-либо вторичным минералам, которые формируются в этой системе, но одновременно всегда не насыщены хотя бы к части первичных (эндогенных) минералов, которые поэтому практически всегда растворяются водой. Соотношение растворяемых и формируемых минералов в разных геологических обстановках, геохимических средах и зонах интенсивности водообмена различно, но неизменно то, что всегда имеются как те, так и другие минералы. Все это подтверждает принцип равновесно-неравновесного состояния системы вода–порода.

Следовательно, процесс образования разнообразных вторичных минералов как результат гидролиза алюмосиликатов выступает геохимическим барьером на пути установления равновесия воды с эндогенными алюмосиликатами. Связывая в процессе своего образования химические элементы, поступающие в раствор

в процессе гидролиза, образующиеся вторичные минералы снижают их концентрацию в растворе и тем самым препятствуют установлению равновесия в рассматриваемой системе.

Другим геохимическим барьером на пути установления равновесия воды с эндогенными алюмосиликатами выступает процесс нейтрализации щелочности различными кислотами, в первую очередь, угольной [Шварцев, 1978, 1998]. Дело в том, что одна из особенностей реакции гидролиза алюмосиликатов:



состоит в том, что при ее реализации в растворе образуется гидроксильная группа  $\text{OH}^-$ , уравновешивающая заряд подвижных катионов. Естественно, что чем больше катионов переходит при гидролизе в раствор, тем больше концентрация  $\text{OH}^-$  и тем выше значение pH этого раствора. Следовательно, гидролиз сопровождается образованием щелочи в растворе. Зная содержания катионов в подземных водах, состав которых формируется в пределах алюмосиликатных пород, нетрудно рассчитать эквивалентное количество в них  $\text{OH}^-$  или теоретическое значение pH и сопоставить его с фактически наблюдаемым. Такой сравнительный анализ был выполнен нами и привел к неожиданным результатам. Оказалось, что фактически наблюдаемые значения pH подземных вод зоны гипергенеза меньше расчетных на 4-5 единиц, т.е. практически вся образующаяся при гидролизе щелочность нейтрализуется параллельно формирующимися кислотными продуктами и, прежде всего, углекислым газом по реакции:



Наконец, нельзя сбрасывать со счетов и вынос подземными водами химических элементов из зоны протекания реакций гидролиза.

Следовательно, в системе вода–порода имеется целая серия процессов, которые препятствуют установлению равновесия водного раствора с растворяемыми водой эндогенными алюмосиликатами.

Рассмотрим теперь более подробно роль температуры в установлении равновесия воды с горными породами. Для этого сравним константы реакций растворения некоторых первичных и вторичных минералов. Как было по-

Таблица 1

Значения  $\lg$  констант реакций растворения анортита ( $K_1$ ), кальцита ( $K_2$ ), альбита ( $K_4$ ), На-монтмориллонита ( $K_5$ ), микроклина ( $K_7$ ), К-монтмориллонита ( $K_8$ ), форстерита ( $K_9$ ) и доломита ( $K_{10}$ ) в зависимости от температуры

| Номер реакции | Индекс константы (уравнения) | Температура, °C |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               |                              | 25              | 50    | 100   | 150   | 200   | 250   | 300   | 350   |
| 4             | $K_2$ (8)                    | -6,0            | -8,3  | -13,8 | -17,9 | -21,6 | -24,7 | -27,7 | -30,4 |
| 2             | $K_1$ (6)                    | 5,4             | -0,6  | -4,0  | -9,0  | -11,5 | -14,6 | -17,5 | -20,2 |
| 7             | $K_4$ (12)                   | 5,0             | 3,4   | 1,5   | -0,2  | -1,5  | -2,7  | -3,9  | —     |
| 10            | $K_5$ (14)                   | -1,3            | -0,9  | -3,3  | -4,0  | -5,6  | -6,7  | -7,7  | —     |
| 14            | $K_7$ (18)                   | 2,3             | 1,1   | -0,6  | -1,9  | -3,0  | -3,9  | -4,7  | —     |
| 16            | $K_8$ (20)                   | -10,6           | -10,0 | -11,5 | -12,4 | -13,6 | -14,7 | -15,8 | —     |
| 18            | $K_{10}$ (24)                | -12,2           | -16,8 | -27,9 | -36,1 | -43,2 | -49,4 | -55,0 | —     |
| 20            | $K_9$ (22)                   | 4,9             | -1,3  | -16,2 | -28,1 | -38,1 | -46,5 | -54,0 | —     |

казано выше, кальцит является геохимическим барьером для установления равновесия подземных вод с анортитом. Поэтому сравним константы реакций  $K_1$  (3) и  $K_2$  (5) при разных температурах (табл. 1). Как видно из приведенных данных,  $K_1 > K_2$  на несколько порядков во всем температурном интервале до 350°C. Этот факт

говорит о том, что при всех температурах вплоть до критической точки кипения воды кальцит всегда будет выступать геохимическим барьером на пути установления равновесия водного раствора с анортитом, а значит система вода–анортит всюду будет неравновесной, а анортит всегда будет растворяться с образованием кальцита.

Аналогично сравнение констант реакций растворения форстерита (21) и доломита (23) показывает, что в температурном интервале от 0 до 300°C  $K_9 > K_{10}$  (табл. 1, рис. 4), т.е. доломит выступает геохимическим барьером на пути установления термодинамического равновесия водного раствора с форстеритом. И только при  $T > 300^\circ\text{C}$  установление такого равновесия возможно, но не обязательно.

Несколько иное положение характерно для равновесия альбита и микроклина с водным раствором (уравнения 10 и 17), хотя и в данном случае монтмориллонит выступает геохимическим барьером на пути установления рассматриваемого равновесия в температурном интервале от 0 до 350°C. Однако кватант реакций сильно зависит от активности в водном растворе  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (уравнения 14 и 20), поэтому в отдельных случаях при повышенных содержаниях  $\text{SiO}_2$  в водах и температурах  $> 100^\circ\text{C}$  возможно установление равновесия воды с альбитом и микроклином, что и подтверждают результаты геологических наблюдений [Копелиович, 1965; Ben Baccar et al., 1993, и др.].

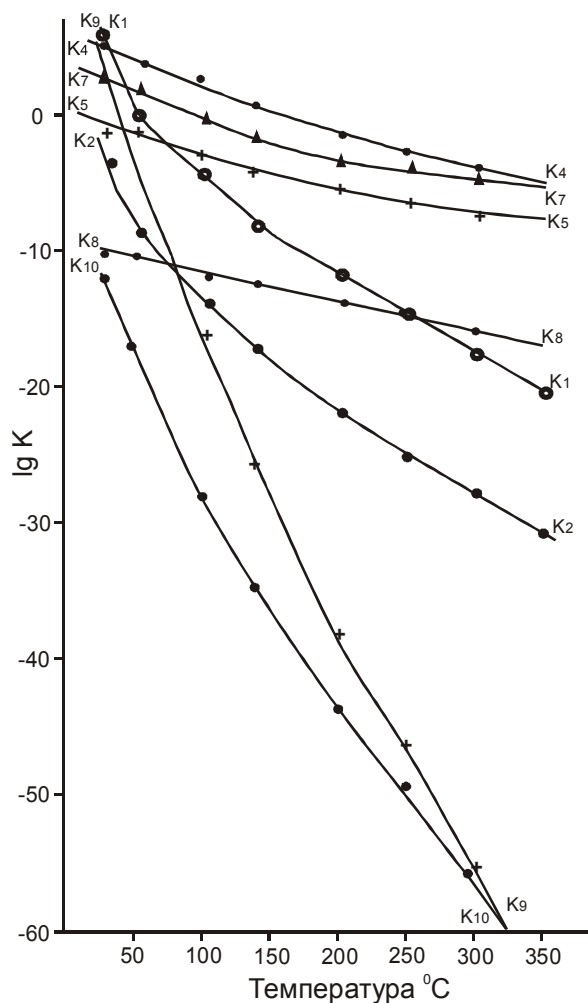


Рис. 4. Зависимость констант равновесия от температуры.

Пояснения в тексте и табл. 1.

Таким образом, несмотря на то что с повышением температуры степень равновесия подземных вод с эндогенными минералами сближается, даже при 300-350°C оно остается достаточно значимым для того, чтобы физико-химическое взаимодействие воды с горными породами продолжалось.

Если к сказанному добавить, что морская вода и вода донных морских и океанических отложений также не насыщены относительно первичных алюмосиликатов, то без преувеличения можно заключить, что в условиях верхней части земной коры система вода–эндогенные алюмосиликаты является неравновесной, а следовательно, способной к непрерывному взаимодействию и развитию в течение длительного геологического времени. Такое неравновесное состояние с эндогенными алюмосиликатами характерно всюду, где имеется жидкая вода, вплоть до ее критической температуры, т.е. примерно до 400°C, или практически для разреза всей земной коры.

Приведенные данные убедительно показывают, что **система жидкая вода–порода в пределах земной коры развивается в условиях, далеких от равновесия**, которые определяют принципиальные возможности развития этой системы как прогрессивно самоорганизующейся диссипативной структуры в понимании И.Р. Пригожина.

Для синергетики, в отличие от кибернетики, неравновесность – не источник гибели, не состояние деструкции, а, напротив, – основание становления упорядоченности, причина структурогенеза и эволюции системы в целом [Щербаков, 1990]. Неравновесность – движущаяся сила эволюции, которая приводит в конечном итоге к изменению необратимых потоков энергии (и вещества), возникающих при стремлении к равновесию эволюционирующих открытых систем. С рассматриваемых позиций неравновесно-равновесный характер системы вода–порода выступает главным фактором эволюции минерального вещества многообразных процессов его самоорганизации и саморазвития.

По И. Пригожину и И. Стенгерсу, в случае термодинамического равновесия системы ее элементы (молекулы) ведут себя независимо один от другого, так как каждый из них «игнорирует» все остальные и ведет себя пассивно. Такие элементы системы авторы предлагают назвать гипнонами, т.е. пребывающими в гипнотически-спящем состоянии. Переход в

неравновесное состояние «пробуждает» гипноны, между которыми устанавливается когерентная связь, и они перестают быть независимыми. В этом случае «система ведет себя так, как если бы она была вместилищем дальнедействующих сил. Несмотря на то, что силы молекулярного взаимодействия являются короткодействующими (действуют на расстоянии 10-8 см), система строится так, как если бы каждая молекула была «информирована» о состоянии в целом» [Пригожин, Стенгерс, 1986, с. 229].

Следовательно, система вода–порода, развиваясь в области, далекой от равновесия, ведет себя как единая когерентная структура, которая постоянно в течение геологически длительного времени трансформируется, перестраивается, формирует новые минеральные образования и разнообразные геохимические типы вод, т.е. ведет себя как неравновесная стационарная система с образованием новых, равновесных со средой более сложных продуктов, формирующих более организованные диссипативные системы.

#### **Возникновение и усложнение водно-минеральных образований – важный признак формирования прогрессивно самоорганизующихся диссипативных структур**

Непрерывное взаимодействие воды с породой приводит к формированию минеральных фаз принципиально иного состава. Ведущим механизмом такого процесса выступает гидролиз алюмосиликатов [Келлер, 1963]. Состав вновь образующейся фазы резко отличается от растворяющейся горной породы и определяется параметрами геохимической среды. В зоне гипергенеза это обычно глины, в зоне гидротермального метасоматоза – цеолиты, хлориты, серпентин, в зоне катагенеза – каолинит, хлорит, гидрослюда, альбит и т.д. Следовательно, одна твердая фаза, растворяясь по механизму гидролиза, дает начало новой твердой фазе. Последняя формируется либо на месте разрушаемого минерала, повторяя его структуру (псевдоморфное замещение), либо на некотором расстоянии от него.

В любом случае из двух компонентов – воды и породы – возникает третий. Мнение, что гидролиз алюмосиликатов приводит к разрушению структуры и дезинтеграции системы, верно только частично, т.к. на фоне разруше-

ния одного минерала формируется новая минеральная фаза, которая вместе с водой иного состава формирует новую более сложную структуру, придающую развивающейся системе иные свойства. Через полученные из породы химические элементы водный раствор формирует новую геохимическую среду, составную часть новой структуры, которая является более сложной, так как содержит дополнительный структурный элемент, лучше приспособленный к конкретным условиям среды и отражающий энергетически более выгодное состояние системы. Следовательно, мы здесь видим переход одного стационарного состояния системы в другое, более сложное, которое в свою очередь, переходит в следующее более сложное и т.д. Примером такой системы является формирование профиля коры выветривания. Согласно модели С.А. Кашика и И.К. Карпова [1978], процесс выветривания представляет собой низкотемпературный метасоматоз, когда профиль выветривания рассматривается как условно стационарная система, которая проходит стадии гиббситовую или гиббсит-гетитовую, каолинитовую, гидрослюдастую, монтмориллонитовую, хлоритовую и др. При этом минеральные зоны формируются в строгом равновесии с составом вод, который меняется по профилю.

Формирование вторичной фазы равносильно по своему значению процессу биологического размножения, хотя имеются и существенные отличия. Но в любом случае это отражает качественный скачок в развитии материнской системы с образованием дочерних систем.

Механизм формирования дочерней подсистемы таков: геохимическая среда контролирует состав возникающей вторичной минеральной фазы, формирование которой меняет и среду. Измененная среда приводит к образованию другой минеральной фазы, что опять же сказывается на характере самой среды. Растворяющаяся порода, в свою очередь, также влияет на среду, восстанавливая связанные вторичной фазой химические элементы, например, кремний и алюминий, формирующие каолинит. Таким образом, среда выступает как неразрывная часть эволюции самой системы, как ее продукт, эволюционирующий вместе с ней [Шварцев, 1991].

Вторичный минеральный комплекс того или иного состава, равновесный с водой, формируется на протяжении всего времени взаимодействия воды с породой, а не только когда наступает локальное равновесие. Этот процесс

носит непрерывный, региональный, нелинейный характер, что является отличительным признаком синергетических систем. По мере развития такого процесса один минеральный комплекс постепенно сменяется другим, что находит отражение в хорошо известном принципе стадийности вторичного минералообразования в рудообразующих, гидротермальных, метасоматических, гипергенных и других процессах.

Формирование и рост вторичных минеральных фаз в строгом единстве с геохимической средой есть саморазвивающийся процесс, так как он протекает в направлении от частей разрозненных к частям связанным, что, по У.Р. Эшби [1966], является важнейшим признаком самоорганизующейся системы.

Образование вторичной минеральной фазы представляет собой зарождение качественно новой системы, состоящей из дополнительных структурных элементов. Они наиболее упорядочены, приспособлены к условиям среды и поэтому из локальной области (точки зарождения или нуклеации), постепенно расширяясь, отвоевывают новое геологическое пространство. Таковыми, например, являются латериты, оккупировавшие тропические области зоны гипергенеза; глинистые продукты выветривания, широко развитые в условиях умеренного климата; железисто-марганцевые конкреции, отвоевавшие себе центральные части дна океанов; карбонатные калькреты, развитые в степных ландшафтах, и т.д. К этому же типу относятся мощные зоны хлоритизации, монтмориллонитизации в осадочных бассейнах, зоны гидротермально измененных пород окколорудных изменений и т.д. Зарождение и распространение вторичной минеральной фазы – типичный пример нуклеации как начального этапа формирования диссипативных структур [Пригожин, Стенгерс, 1986].

Итак, система вода–эндогенная порода развивается в области, далекой от равновесия, и, медленно деградируя, служит источником упорядоченности и усложнения, формирования новых более высокоорганизованных и более сложно построенных водно-минеральных систем с более сложными механизмами взаимодействия, которые формируются в условиях равновесия [Шварцев, 1998]. Говоря другими словами, мы в данном случае имеем дело с более сложной ситуацией, чем это принято в синергетике, поскольку материнская система развивается в условиях неравновесия, но дочер-

ние системы образуются в условиях равновесия, которые на следующем этапе геологической истории также переходит в неравновесие, что является причиной трансформации и этих новых систем.

Таким образом, начиная с процессов химического выветривания и кончая поздними стадиями катагенеза и ранними стадиями метаморфизма, протекающими при  $T < 400^\circ\text{C}$ , наряду с дезинтеграцией системы вода–эндогенные алюмосиликаты, происходит формирование новых водно-минеральных подсистем, которые по своему составу, строению, структуре, содержанию микропримесей являются более сложными, более приспособлены к окружающей среде, и в течение длительного времени способны захватывать новое геологическое пространство, а значит менять окружающий мир. Такие вторичные подсистемы и образуют диссипативные структуры. Но для того, чтобы разобраться, ведет ли эволюция системы вода–порода к деградации (хаосу) или более высокой степени организованности, необходимо знать энергетическую направленность этих процессов. К этому вопросу мы и перейдем.

#### ***Энергетика процессов гидролиза алюмосиликатов***

Проблемами энергетики процессов минералообразования занимались многие известные ученые – А.Ф. Капустинский, А.Е. Ферсман, В.И. Лебедев, А.А. Сауков, В.С. Соболев и многие другие. В наиболее общем виде установлено, что последовательность кристаллизации минералов симбатна с величиной суммарной энергии кристаллической решетки ( $U$ ) и следует в сторону понижения последней (закон А.Е. Ферсмана). В качестве примера обычно приводят реакционный ряд Н.Л. Боуена (оливин, пироксен, амфибол, биотит, полевой шпат и кварц), который отвечает последовательному убыванию энергии кристаллической решетки, отнесенной к единице скелета. А.А. Сауков закон А.Е. Ферсмана формулирует более подробно: «в диссоциированных расплавах, растворах и флюидах при молярной концентрации последовательность кристаллизации следует понижению  $U$  с учетом степени работоспособности энергии (симметрии решеток), геометрии распределения энергии (координационные или молекулярные решетки) и образования комплексов анионов» [Гаврусевич, 1968, с. 167].

Идея о том, что энергия кристаллической решетки вновь отложенных минералов закономерно падает от одного процесса к другому, прочно вошла в научный обиход и изложена во многих учебниках по геохимии и минералогии.

Энергетика осадочных процессов в последние годы наиболее полно рассмотрена П.П. Тимофеевым с соавторами, которые приходят к выводу, что «осадочную толщу пород следует рассматривать как носитель огромных запасов аккумулированной солнечной энергии, которую получила Земля на протяжении ее длительной геологической истории» [Тимофеев и др., 1989, с. 193]. Однако, процесс аккумуляции они связывают с захоронением растительных и животных остатков и процессами приповерхностной диспергации колоссальной массы монолитных пород в тонкозернистые и только частично – с захватом солнечной энергии кристаллической решеткой некоторых минералов, т.е. и здесь проводится мысль, что абиогенные процессы вторичного минералообразования протекают с выделением энергии.

Между тем, идея аккумуляции солнечной энергии решеткой глинистых минералов за счет абиогенных процессов высказана Н.В. Беловым и В.И. Лебедевым еще в 50-х годах прошлого столетия [Белов, 1952; Лебедев, 1954]. Они полагали, что накопление энергии происходит за счет перевода алюминия из тетраэдрического окружения атомами кислорода в октаэдрическое в ходе выветривания. И хотя позже Д.С. Коржинским было показано, что такой механизм аккумуляции энергии термодинамически несостоятелен, сама идея осталась и развивалась многими учеными [Перельман, 1989; Дуничев, 2000, и др.].

В самое последнее время нами предложен принципиально иной механизм абиогенной аккумуляции солнечной энергии глинами, который коротко заключается в следующем: в процессе гидролиза алюмосиликатов и образования глин происходит превращение значительных количества свободной воды в физически связанную с изменением свойств последней. В частности, свободная энергия образования такой воды значительно выше воды в объеме, т.е. в этом случае формируется новое фазовое состояние воды, которая находится на более высоком энергетическом уровне. Установлено, что с учетом этого обстоятельства энергия реакций выветривания, т.е. гидролиза алюмосиликатов оказывается не отрицательной, а положительной, а энергия системы вода–порода растет, что

Таблица 2

Количество связанной воды в глинистых породах разного минерального состава (%)

| Глина              | Тип воды              |                         | Влагоемкость                   |                            |        | Типовое содержание воды       |                               |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------------|
|                    | конститу-<br>ционная* | кристалли-<br>зационная | макс.<br>гигроско-<br>пическая | макс.<br>молеку-<br>лярная | полная | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> |
| Каолинитовая       | 27,5                  | 1,48                    | 7,8-9,0                        | 21,4-23,7                  | 43     | 0,2-2,6                       | 13,5-14,6                     |
| Гидрослюдистая     | 9,0-9,3               | 1,23                    | 5,9-8,3                        | 11,5-13,2                  | 29     | 0,6-2,9                       | 3,6-11,8                      |
| Монтмориллонитовая | 9,2-9,4               | 13,8                    | 38-40                          | 38-52                      | 71     | 8,2-17,4                      | 3,9-14,5                      |

Примечание. \* Рассчитано нами по составу минерала.

с позиций современной синергетики ведет к формированию новых более сложных и более организованных диссипативных структур [Шварцев, 2003]. С учетом особой важности проблемы энергетики диссипативных структур рассмотрим этот вопрос более подробно.

### *Энергетика физически связанной воды*

Известно, что в момент образования глинистые минералы физически и химически связывают большое количество воды. При этом, чем меньше размер частиц, тем больше воды они содержат. В этом плане наиболее водосодержащими оказываются коллоидные образования, размер частиц которых < 1 мкм. Глинистые минералы, размер частиц которых часто соответствует коллоидному, всегда богаты такой водой.

Количество разных видов связанной воды в глинах различного минерального состава наиболее полно было изучено Р. И. Злочевской [1969], которая детально исследовала образцы глин из разных регионов бывшего СССР: 1) каолин положский, состоящий из каолинита с примесью галлуазита; 2) кембрийская морская глина, сильно уплотненная, представленная в основном гидрослюдой с примесью тонкозернистого кварца; 3) монтмориллонитовая глина гидротермального генезиса (аскан-гель). Распределение связанной воды в исследованных образцах показано в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что все глинистые минералы содержат большое количество воды, хотя соотношение ее форм различно. Так, каолинит содержит больше всего конституционной воды, монтмориллонит – кристаллизационной, прочно- и рыхлосвязанной. Гидрослюда занимает промежуточное положение, за исключением влагоемкости, которая в

этом случае минимальна. Однако, нельзя забывать, что для эксперимента был выбран сильно уплотненный образец древней глины. Важно обратить внимание на высокое значение максимальной молекулярной влагоемкости и на долю в ней гигроскопической воды, которая составляет (%): для каолинита – 36-38, для гидрослюды – 52-62, для монтмориллонита – 77-100.

Итак, физически связанной воды во всех минеральных формах глин достаточно: ее количество в каолинитах и гидрослюдах составляет 20-25 % по весу, а в монтмориллонитах – даже 30-50 %. Такие же данные приводят авторы многих обобщающих работ [Сергеев и др., 1983; Ломтадзе, 1984; Шварцев, 1996, и др.].

Свойства физически связанной воды значительно отличаются от таковых свободной воды. Имеются данные о том, что ее плотность равна 1,2-1,4 г/см<sup>3</sup>, вязкость значительно выше свободной воды, модуль сдвига в пленке толщиной 0,09 мкм составляет 0,2 МПа, т.е. всего в 300 раз ниже свинца, диэлектрическая проницаемость в пленке толщиной 0,07 мкм снижается до 4,5 и может достигать даже 2,0-2,2, температура замерзания такой воды в глинистых грунтах колеблется от 30 до 50°C, теплопроводность в пленке толщиной 0,05 мкм на 2 порядка выше теплопроводности воды в объеме и т.д. [Сергеев и др., 1983; Ломтадзе, 1984]. Все это свидетельствует о том, что физически связанная вода по своим свойствам отличается от воды в объеме, включая и константу ее диссоциации, которая в глинах с низкой влажностью на расстоянии одного-двух молекулярных слоев от поверхности существенно повышена (до 1000 раз) по сравнению с водой в объеме [Злочевская, Королев, 1988].

Особенно полно физически связанная вода глин изучалась большим коллективом французских и бельгийских ученых в Национальном

центре научных исследований (г. Орлеан) и др. [Fripiat et al., 1971, 1984]. Изучая детально строение глинистых минералов современными разнообразными методами, эти исследователи установили в глинистых суспензиях и гелях гекторита, лапонита и каолинита наличие двух фаз воды, которые обозначили а и b [Fripiat et al., 1982]. Фаза а расположена между тактоидами, сформировавшимися в результате агрегации индивидуальных монтмориллонитовых пластинок, или между индивидуальными кристаллами каолинита. Эта фаза воды по своим свойствам близка к свободной воде, хотя и имеет определенные отличия.

Водная фаза b располагается внутри тактоидов и индивидуальных кристаллов, находится в поле действия поверхностных сил твердых частиц и по своим свойствам резко отличается от свободной воды. Время ее ротационной корреляции на два математических порядка меньше, чем в свободной воде и составляет  $\sim 10^{-10}$  с, время жизни – 9-10 с при 25°C. Число слоев такой воды обычно  $< 5$ , среднее в конкретном случае составило 3,4, хотя в отдельных определениях оно достигало 6,8 слоя, толщина пленок обычно равна не более 10Å, хотя в отдельных случаях достигает 30Å. Но самое главное, пожалуй, в том, что константа диссоциации такой воды на несколько порядков выше, чем воды свободной [Mortland, 1968; Fripiat, 1986]. О большой специфике физически связанной воды говорится и в работах американских исследователей [Pitard et al., 1996; Cole et al., 2004].

Еще более высокие значения константы диссоциации характерны для сорбированной глинами воды фазы b. Так, методами ядерного магнитного резонанса, кондуктометрии и диэлектromетрии установлено, что вода, адсорбированная Na-Ca монтмориллонитом, характеризуется исключительно высокой константой диссоциации, достигающей значений  $10^{-7,15}$ , т.е. превышающей эту константу свободной воды почти на семь математических порядков [Fripiat et al., 1965; Mortland, 1968].

Используя эти данные, нами, на основе известного уравнения Вант-Гоффа, устанавливающего зависимость между константой равновесия реакции и абсолютной температурой, рассчитаны значения параметров, характеризующих абсолютную нейтральность этой адсорбированной монтмориллонитом воды [Шварцев и др., 1982]. Абсолютная нейтральность связанной воды в данном случае используется в том же смысле, как это предложено М.Дж. Пурбэ [Pourbaix, 1963] для свободной воды, т.е. для условий, когда

$$[H^+] = [OH^-] \text{ и } P_{H_2} = 2P_{O_2} \quad (27)$$

Как показывают приведенные данные (табл. 3), физически связанная вода резко отличается от свободной многими параметрами (рН, Eh,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}$ , плотность и т.д.). При этом для нас особенно важно, что адсорбированная вода характеризуется значительно более высокими величинами свободной энергии образования ( $\Delta G_{обр}^0$ ). Естественно, что полученные зна-

Таблица 3  
Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности [Шварцев и др., 1982]

| Показатель воды                  | Вода                         |                              |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                  | свободная                    | физически связанная          |
| рН                               | 7,0                          | 3,6                          |
| Eh, V                            | 0,4                          | -0,15                        |
| Парциальное давление, атм        |                              |                              |
| O <sub>2</sub>                   | $10^{-27,86}$                | $10^{-5,86}$                 |
| H <sub>2</sub>                   | $10^{-25,56}$                | $10^{-5,56}$                 |
| Константа диссоциации разложения | $10^{-14,0}$<br>$10^{-83,1}$ | $10^{-7,15}$<br>$10^{-17,0}$ |
| $\Delta G_{обр}^0$ , ккал/моль   |                              |                              |
| H <sub>2</sub> O                 | -56,69                       | -37,7                        |
| OH <sup>-</sup>                  | -37,595                      | -6,1                         |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>     | 1,0                          | 1,4                          |
| Диэлектрическая постоянная       | 78,3                         | 10-20                        |

чения  $\Delta G_{\text{св}}^0$  нельзя абсолютизировать, т.к. они разные у разных типов связанной глинами воды, но исключительно важно, что в любом случае эти значения являются более высокими и подтверждают идею нахождения связанной воды в ином физическом состоянии по сравнению с водой в объеме. При этом, очевидно, что чем ближе слой воды к поверхности глинистой частицы, тем более крепко он удерживается действием поверхностных сил и тем более высокой энергией образования он обладает.

Следовательно, глины содержат воду в разных фазовых состояниях (фазы а и б), которые резко отличаются свободной энергией образования. Вода фазы б характеризуется более высоким значением  $\Delta G_{\text{св}}^0$ , которая растет по мере приближения воды к поверхности глинистого минерала. Это явление аналогично тому, которое происходит с водой в объеме в процессе ее нагревания. Как в случае нагревания, так и в случае связывания воды минералом переход на новый энергетический уровень воды осуществляется плавно, без видимых скачков.

**Следовательно, глины, связывая в процессе своего формирования большое количество воды, одновременно переводят ее на более высокий энергетический уровень и поэтому становятся носителями огромных запасов аккумулированной солнечной энергии.**

Эффект роста энергии физически связанной воды можно объяснить и с классических позиций. Известно, что механическое дробление любого минерала сопровождается увеличением свободной поверхности и ростом энергии, которая поглощается из окружающей среды. Наступающее после этого смачивание образовавшейся новой поверхности сопровождается выделением тепла [Тимофеев и др., 1989]. Глины же, как известно, обладают исключительно большой свободной поверхностью, значение которой достигает  $475 \text{ м}^2/\text{г}$  [Fripiat et al., 1984]. Поэтому они связывают огромное количество воды, способной аккумулировать накопленную при формировании поверхности энергию.

Отсюда понятно, что аккумулирует энергию не кристаллическая решетка, а вода, покрывающая любую свободную поверхность твердого тела. В очередной раз мы видим, что вода и в этом случае оказывается веществом, которое способно перестраиваться и связывать часть или всю энергию точно так, как это происходит при образовании пара. Отсюда физически связанная вода – это особое фазовое со-

стояние, которое отличается структурой и свободной энергией образования. Благодаря этой воде система переходит на более высокий энергетический уровень, который лучше приспособлен к среде, в которой рождается новая подсистема порода–глинистый минерал, вместо вода–эндогенный алюмосиликат [Шварцев, 1991].

### *Энергетика реакций гидролиза алюмосиликатов*

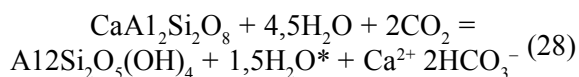
Сказанное выше показывает, что формирование глин включает в себя два разных геологических явления: гидролиз алюмосиликатов с образованием каркаса глин и связывание образующимися глинами свободной воды, которая переходит на более высокий энергетический уровень. Эти два процесса протекают одновременно, но все же это разные явления, что до сих пор не учитывается, когда ведется расчет энергии той или иной реакции гидролиза. Приведем пример. Одним из исследователей, кто много занимался энергетикой процессов выветривания (гидролиза) алюмосиликатов, является В.П. Зверев, в книге которого реакции гидролиза написаны в классическом виде. Из 60 реакций, которые он приводит, 24 или 40 % оказались эндотермическими, а в 60 % случаев – экзотермическими [Зверев, 1983]. Другие авторы в другой работе утверждают, что «большинство реакций растворения твердых веществ, происходящих в зоне гипергенеза, носят экзотермический характер» [Тимофеев и др., 1989, с. 97] Более того, практически общепризнанно, что природные процессы в абиогенных системах протекают в направлении минимизации свободной энергии (принцип Дирихле), определяющем внешние условия существования физико-химических систем и означающем, предположительно, максимизацию суммарной энергии межатомных связей [Эстерле, 1990]. Принцип минимизации свободной энергии положен и в основу физико-химического моделирования разнообразных геологических процессов, включая выветривание, седиментацию, литогенез, гидротермальные и метасоматические процессы, рудообразование и т.д. [Карпов, 1981].

Следовательно, налицо довольно крупное и принципиальное противоречие. С одной стороны, одни геологи и геохимики, анализируя имеющиеся факты, считают, что гипергенные процессы и, в частности, выветривание являются эндотермическими и приводят к аккумуля-

ции вторичными продуктами (глинами) солнечной энергии, которая затем захороняется в бассейнах седиментации и участвует в геологических круговоротах. Другие исследователи, которых большинство, наоборот, обосновывают принцип рассеивания энергии в процессах гипергенеза, т.е. все экзогенные превращения минерального вещества они относят к типу экзотермических со всеми вытекающими отсюда последствиями. С рассматриваемых в данной работе позиций это важно, т.к. позволяет судить о прогрессивном или регрессивном направлении.

Учитывая сказанное, мы провели ревизию типовых реакций гидролиза [Шварцев, 2003], но эффект оказался тот же: из 100 рассчитанных реакций 36 оказались экзотермическими и 64 – эндотермическими. Часть этих реакций приведена в табл. 4. Но в процессе работы, мы установили, что энергия реакций выветривания определяется объемом связывания воды формирующимися вторичными продуктами: если эти вторичные образования связывают много воды, то реакции их образования оказываются эндотермическими и наоборот. Это привело нас к заключению, что такое противоречивое положение с энергией экзогенных процессов связано с игнорированием процесса связывания глинами больших количеств воды.

Следовательно, образование физически связанной воды в глинах необходимо учитывать как самостоятельный процесс при расчетах энергии реакций гидролиза. Мы предлагаем это делать путем включения в реакции гидролиза дополнительного количества воды, которое связывается конкретным минералом. Так, например, каолинит содержит только прочносвязанной воды примерно 10-12 %, которая энергетически отличается от свободной воды, что необходимо отразить в реакции гидролиза. Это можно сделать следующим образом. Перепишем реакцию (7) из табл. 4 в следующем виде:

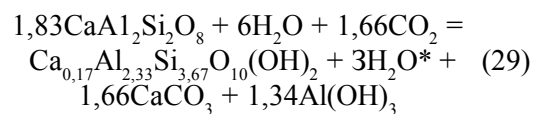


где  $\text{H}_2\text{O}^*$  – вода, связанная каолинитом, которая непосредственно не входит в кристаллическую решетку, но отличается от свободной воды энергетически.

Если мы примем энергию образования такой воды равной 37,7 ккал/моль, то  $\Delta G^0$  вышеприведенной реакции будет равна 23,65 ккал/моль, тогда как энергия реакции (7) из табл. 4 равна 4,84 ккал/моль, т.е. реакция из

экзотермической становится эндотермической.

Монтмориллонит прочно связывает не менее 30-35 % воды. Поэтому реакцию (16) из табл. 4 можно записать в следующем виде:



В этом случае  $\Delta G^0$  реакции равна 38,29 ккал/моль, а не 18,68 ккал/моль (реакция 17), и сама реакция, по тем же причинам, оказывается эндотермической. Подобные примеры можно продолжать.

Проведенный таким способом пересчет энергий реакций гидролиза показал, что все они и на всех стадиях выветривания являются эндотермическими. Тем самым устраняется противоречие между идеей аккумуляции глинами солнечной энергии и результатами расчетов энергии конкретных реакций.

Таким образом, факт аккумуляции глинами солнечной энергии, по нашему мнению, можно считать доказанным и это имеет принципиально важное значение для понимания абиогенной эволюции окружающего мира. Назовем здесь только два.

1. Природа выработала механизм аккумуляции солнечной энергии уже на самых ранних (добаиогенных) этапах развития Земли. С момента появления жидкой воды на Земле независимо от температуры и состава атмосферы начались процессы выветривания с образованием глин, которые аккумулируя физически связанную воду, концентрировали и солнечную энергию. Этот процесс продолжается и в наше время. Следовательно, аккумуляция глинами солнечной энергии – это первый в истории Земли процесс накопления и использования системной энергии Солнца. В последующем эти процессы стали более разнообразными и сложными. Это фотосинтез, образование торфа, угля, нефти, газа и др. Но первым было образование глин, аккумулирующих энергию из окружающей среды.

2. Крайне важно, что аккумулярование глинами энергии – это процесс абиогенный, т.е. в косной материи на фоне тысяч самых разнообразных геологических процессов, ведущих к рассеиванию энергии, а значит и к хаосу, имеется процесс, аккумулирующий энергию, т.е. ведущий к порядку. Следовательно, еще в добаиогенный период появились системы, способные организовать косную материю и направить

Таблица 4

Стандартная свободная энергия и константа некоторых реакций гидролиза алюмосиликатов

| №  | Реакция                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $\Delta G^{0-}$ реакции, ккал/моль |                                  |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                         | традиционная                       | с учетом связывания воды глинами |
| 1  | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                                                        | 8,44                               | 84,4                             |
| 2  | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                                                                                                                      | 11,18                              | 49,2                             |
| 3  | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                                                                       | 16,84                              | 92,8                             |
| 4  | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$                                                                                                                            | -4,84                              | 23,6                             |
| 5  | $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                                           | 20,38                              | 124,9                            |
| 6  | $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                                             | 25,18                              | 129,7                            |
| 7  | $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 = 2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                     | -22,13                             | 53,9                             |
| 8  | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$                                                                                                                                              | 12,0                               | 40,5                             |
| 9  | $2,5\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{K}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{13,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                                 | 22,82                              | 117,8                            |
| 10 | $1,83\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3,67\text{H}_2\text{O} + 3,32\text{CO}_2 = \text{Ca}_{0,17}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1,66\text{Ca}^{2+} + 3,32\text{HCO}_3^- + 1,34\text{Al}(\text{OH})_3$                                                | 16,24                              | 50,4                             |
| 11 | $2,33\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8,64\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 3,32\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                     | 22,56                              | 104,7                            |
| 12 | $2,33\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 8,64\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 3,32\text{H}_4\text{SiO}_4$                                                                        | 27,93                              | 110,0                            |
| 13 | $1,83\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} + 1,66\text{CO}_2 = \text{Ca}_{0,17}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1,66\text{CaCO}_3 + 1,34\text{Al}(\text{OH})_3$                                                                         | -18,68                             | 9,8                              |
| 14 | $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 1,16\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 6,15\text{H}_2\text{O} + 8,82\text{CO}_2 = \text{Mg}_{0,17}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1,16\text{CaCO}_3 + 3,83\text{Mg}^{2+} + 0,66\text{H}_4\text{SiO}_4 + 7,66\text{HCO}_3^-$ | -12,64                             | 45,7                             |
| 15 | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2,33\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4,25\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2 = \text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{14,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + 0,63\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCO}_3^-$        | -1,53                              | 38,7                             |
| 16 | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 0,67\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2,67\text{H}_2\text{O} + 1,34\text{CO}_2 = \text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{13,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 0,67\text{CaCO}_3 + 0,67\text{K}^+ + 0,67\text{HCO}_3^- + 0,67\text{H}_4\text{SiO}_4$      | 4,2                                | 29,5                             |

ее в русло усложнения, саморазвития, прогрессивной эволюции, более высокой организованности. Это в принципе меняет представление о геологических явлениях как процессах дезинтеграции, разрушения, формирования более простых структур, процессах случайных, ведущих к хаосу. Оказывается, что среди таковых имеются процессы, ведущие к усложнению, порядку, самоорганизации, формированию более сложных диссипативных структур, которые в ходе образования аккумулируют энергию, уменьшают энтропию, ведут к усложнению. Поэтому выветривание, например, – это процесс не только и не столько дезинтеграции, сколько процесс созидания более сложных структур, формирующихся в результате самоорганизации.

### **Проблема информации в системе вода–порода**

В краткой статье невозможно подробно осветить все признаки, характеризующие самоорганизацию в системе вода–порода, поэтому ниже мы только перечислим некоторые из дополнительных критериев. Особенно важной в этой связи представляется проблема передачи информации, без которой самоорганизация невозможна. Очевидно, что эта проблема исключительно сложна и не может быть решена в краткой статье. Здесь мы лишь наметим подходы к решению этой проблемы. Подробнее состояние исследований в этой области знаний можно найти, например, в работе Д.С. Чернавского [2004].

Информация, как известно, является одним из основополагающих факторов синергетической теории самоорганизации материи. При этом информация в качестве всеобщего свойства материи существует как активное начало, как своего рода «агент структурирования» движущейся материи [Щербаков, 1990, с. 35]. В соответствии с положениями синергетики, эволюция не только органической, но и неорганической материи сопровождается постоянным ростом ценности, функциональной значимости информации, что в конечном итоге приводит к развитию и усложнению самой материи. Но каков в таком случае механизм получения, оценки и использования информации?

В этой связи коротко напомним, что информация в синергетике выступает противоположностью энтропийной неопределенности и возникает как результат решения альтернативы.

Само эволюционное развитие системы, ее возникновение и разрушение являются информационным процессом, который фиксируется в структуре возникающих образований. Следовательно, структура состояния системы выступает основным и практически единственным источником информации в неживой природе. Среди возникающих вторичных образований, наряду с минеральными, особая роль принадлежит формирующимся геохимическим типам воды, структура которых давно уже привлекает особо пристальное внимание из-за своей способности изменяться по мере малейшего изменения состава воды, термодинамических условий среды, состояния физических полей и т.д. [Блох, 1969; Эйзенберг, Кауцман, 1975].

В жидкой воде, по современным представлениям, взаимодействуют не разупорядоченные молекулы, свойственные любому жидкому состоянию вещества, а зародыши кристаллических образований, представляющие по Х.С. Френку и У.И. Вину конгломераты «мерцающих кластеров», состоящие из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее свободной воде. В этой гипотезе кластеры хотя и отождествляются с льдоподобными каркасами, но их структура не идентична структуре льда-тридимита. Авторы считают, что механизм объединения в кластеры неизвестен. То же касается и мономерной несвязанной воды, в которой, хотя водородные связи и разорваны, каждая молекула участвует в сильных диполь-дипольных и лондоновских взаимодействиях с соседними молекулами.

Характер структуры жидкой воды, по мнению большинства исследователей, в каждый данный момент определяется соотношением в ней льдоподобных ассоциатов (кластеров) с мономерными молекулами воды, т.е. соотношением групп молекул, имеющих водородные связи, с одиночными молекулами, лишенными этих связей. Это соотношение зависит от целого ряда факторов, среди которых важнейшее место принадлежит температуре и составу водного раствора. При изменении того и другого закономерно меняются и структурные особенности воды. Кроме того, структура воды закономерно меняется при изменении солёности и состава раствора.

Следовательно, во взаимодействии раствора с концентрирующимися в нем элементами через создание определенных структурных ячеек проявляется кодовая информация,

определяющая пространственную и временную координацию будущих событий и поведения системы в целом.

Сама структурность раствора заключает в себе механизмы использования, оценки, переработки и передачи информации. Многообразие структурных элементов, их изменчивость под воздействием внешних факторов выступает в качестве генерации новой информации, которая фиксируется во вновь создаваемых структурных формах. Здесь мы видим подтверждение того, что «любая системная единица неорганической материи уже в силу своей структурности заключает в себе механизмы оценки и переработки информации и в определенных условиях на их основе становится самоорганизующимся и саморегулирующимся объектом» [Щербаков, 1990, с. 54].

Учитывая сказанное, нами высказана идея, что основной код информации, контролирующей эволюционное развитие системы вода–порода, заложен в структурных особенностях водного раствора [Шварцев, 1995, 1996, 1997]. Способность последнего к многообразным структурным изменениям под влиянием малейшего воздействия химических ионов и температуры, электрического и магнитного полей служит той основой информационного обеспечения, которое направляет действие механизма селекции форм взаимодействия ионов в растворе с последующим образованием частиц и их как бы выталкиванием из среды образования. При этом в растворе, как и в минерально-кристаллических образованиях, нет структурно локализованного регулятора информации, так как он носит рассеянный характер и рассредоточен по всему структурному объему.

В синергетике часто фигурирует пример кристаллического минерала, как самоорганизующейся системы атомов. Довольно подробно этот вопрос в последнее время рассмотрен А.С. Щербаковым, который считает, что кристаллу присуще свойство самоорганизации, в нем имеют место информационные процессы. Реализацией их выступает способность кристалла восстанавливать утраченные части, активно регулировать систему своих отношений со средой, вести отбор определенных атомов и даже «во взаимодействии с элементом содержанием среды проводить оценку и контроль свободных частиц. Он способен на основе каких-то, **присущих ему потенциалов** (выделено нами – С.Ш.) совершать выбор «решать воп-

рос» о том, может ли данный атом быть включен в строительство его структурной решетки или нет» [Щербаков, 1990, с. 76].

Не вдаваясь в детали этого специально-го вопроса, отметим, что, по нашему мнению, не кристалл выступает в качестве самоорганизующегося начала, а водный раствор, точнее его структура. Именно раствор определяет через особенности своей структуры, какой атом или соединение атомов отдать кристаллу или взять у него, а не наоборот. Водный раствор в силу уникальности своего строения (диссимметрии молекулы воды, водородные связи и т.д.), необычной химической активности формирует внутреннюю организацию поведения элементов и контролирует структурно-функциональные параметры взаимоотношения с кристаллом. Совершенно очевидно, что информационный код эволюционного развития системы водный раствор–кристалл (или минерал) необходимо искать в особом строении не кристаллического индивида, а в воде с которой по В.И. Вернадскому не может сравниться ни одно природное тело по «влиянию на ход самых грандиозных геологических процессов» [Вернадский, 2003, с. 20]. Структурная ячейка воды выступает главным элементом кодовой информации, а структура воды в целом – источником зашифрованной информации. Отдельные элементы структуры водного раствора, соответственно, представляют собой части разнообразной информации.

Яркие признаки наличия процессов самоорганизации в системе вода–порода можно продолжать: многие из них известны, другие еще будут открыты. Но небольшой объем статьи не позволяет этого сделать, поэтому перейдем к выводам.

### Основные выводы

1. С момента появления воды на Земле возникла стационарная неравновесно-равновесная система вода–порода, которая обладает внутренне противоречивым характером, определяющим ее способность к самопроизвольному, непрерывному, геологически длительному развитию с образованием принципиально новых минеральных фаз и геохимических типов воды. Эта система в пределах земной коры (при  $T < 400^\circ\text{C}$ ) развивается постоянно в нелинейной области термодинамической ветви в условиях, далеких от равновесия, и относится к типу абио-

генных диссипативных, играющих особую роль в прогрессивном развитии косной материи.

2. Простая исходная система, состоящая из горных пород, отвечающих по составу каменным метеоритам, и воды привела к формированию последовательно сменяющихся парагенетических комплексов вторичных минеральных образований, представленных разнообразными продуктами выветривания, осадочной седиментации, продуктов разной степени диа- и катагенеза, низкотемпературного метаморфизма, гальмиролиза и т.д., которые тесно ассоциируют с многочисленными геохимическими типами воды, на что в геологии до сих пор практически не обращается внимания. Важно, что все эти вторичные продукты и геохимические типы вод при своем формировании и «размножении» постепенно усложняются по составу и структуре, включают новые фазы воды с изменением структуры последней и т.д. Все это очевидные признаки явлений усложнения в неживой материи, которые свидетельствуют в пользу принципиальной возможности прогрессивной эволюции в косной материи.

3. Вопреки практически общепринятому мнению о том, что при образовании вновь отложенных минералов (из расплавов, растворов и флюидов) энергия кристаллической решетки закономерно падает и формируются минералы со все более низкими энергетическими уровнями, в системе вода–порода имеют место процессы, которые идут в противоположном направлении и формируют вторичные минералы (глины, вероятно, и другие), которые аккумулируют энергию. Это принципиально важное открытие показывает, что на нашей планете имеется целая серия процессов (выветривание, гальмиролиз, гидротермальные изменения, метасоматоз, диа- и катагенез и др.), которые способны противостоять разрушительному влиянию эффекта накопления энтропии и связанных с этим процессов разрушения и дезинтеграции материальных структур. Сам по себе факт накопления энергии в абиогенных геологических процессах представляет особый интерес, т.к. выявляет наличие процессов прогрессивной самоорганизации в неживой материи, способных к непрерывному усложнению и захвату геологического пространства.

4. Система вода–порода обладает всеми признаками самоорганизующейся материи, среди которых нелинейность процессов, автономность собственной эволюции, наличие меха-

низмов геологической саморегуляции, регулирования взаимоотношений с внешней средой, селективного отбора геохимических типов воды и вторичной минеральной фазы и т.д. Но самое, пожалуй, главное в том, что в этой системе реализуется до сих пор неизвестный процесс освоения, накопления, оценки и передачи информации через структуру воды, обладающей информационным кодом. И это в неживой материи.

5. Система вода–порода по комплексу признаков, свойств и процессов формирует абиогенную диссипативную прогрессивно самоорганизующуюся структуру, которая возникла на самой ранней стадии развития Земли в момент появления свободной воды. Способность этой системы к прогрессивной самоорганизации определяет ее как одну из фундаментальных и базовых в развитии неорганической материи на предбиотическом этапе эволюционного становления диссипативных структур. Именно из этой системы возникло множество других, унаследовавших многие из ее свойств. Сформированные в результате эволюционного развития системы вода–исходные горные породы–вторичные минеральные фазы и новые геохимические типы воды, приумножаясь, постепенно захватывали геологическое пространство, новые этажи литосферы, формировали новые геохимические среды, которые, в свою очередь, определяли образование новых минеральных фаз, влияющих на характер среды. И этот процесс геологически бесконечен. В этом суть самоорганизации в минеральном царстве, включающем зарождение, рост и пространственно-временное распространение новых структурных форм, минеральных образований, геохимических сред.

6. Установление факта наличия в истории Земли абиогенных прогрессивно развивающихся диссипативных структур, существующих с ранних этапов геологической истории Земли, создает принципиально новые предпосылки понимания механизмов происхождения жизни. Выявляется новый этап в развитии косной материи, который является промежуточным между неживой и живой материей. Во время этого промежуточного этапа сформировались многие механизмы прогрессивной самоорганизации, вначале в неживой материи, которые в последующем были унаследованы биологическими процессами, конечно, в значительно усложненной форме. Следовательно, существующий раз-

рыв в понимании механизмов эволюции косного и живого вещества становится не таким антагонистическим, как это принято считать.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки (НШ-1566.2003.05)*

### Список литературы

- Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др.* Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 244 с.
- Белов Н.В.* Геохимические аккумуляторы // Тр. Ин-та кристаллографии. Вып. 7. 1952. С. 73-80.
- Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
- Букаты М.Б.* Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика. 1999. № 5. С. 750-763.
- Вернадский В.И.* История природных вод. М.: Наука, 2003. 751 с.
- Гаврусевич Б.А.* Основы общей геохимии. М.: Недра, 1968. 328 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Глендорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- Дуничев В.М.* Геология XX века. Южно-Сахалинск: Welcome, 2000. 162 с.
- Зверев В.П.* Энергетика гидрогеохимических процессов седиментогенеза. М.: Наука, 1983. 136 с.
- Злочевская Р.И.* Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во МГУ, 1969. 176 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А.* Электропроводные явления в глинистых породах. М.: Изд-во МГУ, 1988. 177 с.
- Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
- Кашик С.А., Карпов И.К.* Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.
- Келлер У.Д.* Основы геохимического выветривания // Геохимия литогенеза. М.: Мир, 1963. С. 85-195.
- Климантович Ю.Л.* Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. S-теорема (на примере перехода через порог генерации) // Письма в ЖТФ. 1983. С. 1412-1415.
- Климантович Ю.Л.* Статистическая теория открытых систем. М.: Янус, 1995. 626 с.
- Копелиович А.В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
- Лебедев В.И.* О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1954. № 4. С. 50-74.
- Летников Ф.А.* Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука, 1992. 230 с.
- Летников Ф.А.* Процессы самоорганизации при формировании магматогенных и гидротермальных рудных месторождений // Геология рудных месторождений. 1997. № 4. С. 307-322.
- Летников Ф.А.* Сверхглубинные флюидные системы земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. 2001. № 4. С. 291-307.
- Ломтадзе В.Д.* Инженерная геология. Инженерная петрология. Л.: Недра, 1984. 511 с.
- Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 342 с.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 598 с.
- Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 232 с.
- Пригожин И.* От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 327 с.
- Пригожин И., Стенгерс И.* Время, хаос, квант: к решению парадокса времени. М.: Прогресс, 1994. 266 с.
- Пригожин И., Стенгерс И.* От бытия к становлению. М.: Мир, 1987. 307 с.
- Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
- Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. Изд. 4-е. М.: Изд-во УРСС, 2003. 312 с.
- Синергетика.* Тр. семинара / В.А. Садовничий, С.П. Курдюмов, В.С. Степин (ред.). М.: Изд-во МГУ. Вып. 1, 1998. 256 с.; Вып. 2, 1999. 306 с.; Вып. 3, 2000. 368 с.
- Руденко А.П.* Самоорганизация и синергетика // Синергетика. Тр. семинара. Вып. 3. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 61-99.
- Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С. и др.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1983. 329 с.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В., Ильин В.А.* Энергетика осадочного процесса. М.: Наука, 1989. 206 с.
- Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 406 с.
- Чернавский Д.С.* Синергетика и информация. Динамическая теория информации. М.: Изд-во УРСС, 2004. 288 с.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 288 с.
- Шварцев С.Л.* Взаимодействие воды с алюмосиликатами и горными породами. Обзор // Геология и геофизика. 1991. № 12. С. 16-50.

- Шварцев С.Л.* К проблеме самоорганизации геологической системы вода–порода // Геология и геофизика. 1995. № 4. С. 22-29.
- Шварцев С.Л.* Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. 425 с.
- Шварцев С.Л.* Геологическая система «вода–порода» // Вест. РАН. 1997. № 6. С. 518-524.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.
- Шварцев С.Л.* Связанная вода – аккумулятор солнечной энергии в глинах гипергенного генезиса // Геология и геофизика. 2003. № 3. С. 233-239.
- Шварцев С.Л.* Прогрессивная самоорганизация в системе вода–порода // Изв. Секции наук о Земле РАЕН. Вып. 13. 2005. С. 139-152.
- Шварцев С.Л., Пиннекер Е.В., Перельман А.И. и др.* Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. Новосибирск: Наука, 1982. 287 с.
- Щербаков А.С.* Самоорганизация материи в неживой природе: философские аспекты синергетики. М.: Изд-во МГУ, 1990. 111 с.
- Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1980. 272 с.
- Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
- Эстерле О.В.* Эволюция косного и живого вещества Земли с точки зрения статистической химии // Идея развития в геологии: вещественные и структурные аспекты. Новосибирск: Наука, 1990. С. 5-13.
- Эшби У.Р.* Принципы самоорганизации // Принципы самоорганизации. М.: Мир, 1966. С. 314-343.
- Ben Baccar M., Fritz B., Made B.* Diagenetic albittization of K-feldspar and plagioclase in sandstone reservoirs; thermodynamic and kinetic modeling // J. Sed. Petrol. 1993. № 6. P. 1100-1109.
- Capuano R.M., Cole D.R.* Fluid–mineral equilibria in a hydrothermal system, Roosevelt Hot Springs, Utah // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. № 8. P. 1353-1364.
- Cole D.R., Gruszkiewicz M.S., Simonson J.M. et al.* Influence of nanoscale porosity on fluid behavior // Proc. of the 11-th Intern. Symp. on Water–Rock Interact. Part 1. Balkema Publ., 2004. P. 735-740.
- Fripiat J.J.* Internal surface of clays and constrained chemical reactions // Clays and Clay Miner. 1986 V. 34. № 5. P. 501-506.
- Fripiat J.J., Cases J.M., Francois M., Letellier M.* Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels // J. Colloid. and Interface Sci. 1982 V. 89. № 2. P. 378-400.
- Fripiat J.J., Gislason S.R., Ielli A.* Chimie-physique des phenomenes de surface. Paris: Masson, 1971. 387 p.
- Fripiat J.J., Ielli A., Poncelet G., Andre I.* Thermodynamic properties of absorbed water molecules and electrical in montmorillonites and silicas // J. Phys. Chem. 1965 V. 69. № 7. P. 21-85.
- Fripiat J.J., Letellier M., Levitz P.* Interaction of water with clay surfaces // Phil. Trans. R. Soc. London A. 1984 V. 311. P. 287-299.
- Gislason S.R., Arnorsson S.* Dissolution primary basaltic minerals in natural waters: saturation state and kinetics // Chem. Geol. 1993 V. 105. P. 117-135.
- Made B., Fritz B.* The composition of weathering solutions on granitic rocks: Comparison between field observations and water-rock interaction simulations based on thermodynamic and kinetic laws // Chem Geol. 1990. № 1-4 P. 100-104.
- Mortland M.M.* Protonation of compounds at clay mineral surfaces // 9-th Intern. Congr. Soil Sci. Trans. V. 1. Sydney. 1968. P. 691-699.
- Nesbitt H.W.* A chemical equilibrium model for the Illinois Basin formation water // Amer. J. Sci. 1985. V. 285. № 5. P. 436-458.
- Pitard E., Rosinberg M.L., Tarjus G.* Thermodynamics of fluids in disordered porous materials // Molec. Simulat. 1996. V 17. P. 399-419.
- Pourbaix M.J.* Atlas d'équilibre électrochimiques a 25°C. Paris: Masson, 1963. 341 p.
- Reed M., Spycher N.* Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. № 7. P. 1479-1492.
- Shvartsev S.L.* Equilibrium-nonequilibrium state of the water rock system // Proc. of the 8-th Inter. Symp. on Water–Rock Interact. Rotterdam: Balkema, 1995. P. 751-754.
- Shvartsev S.L.* Equilibrium-nonequilibrium state of the water rock system and its self-organisation // Hydrol Sci. and Technol. 2000. № 1-4. P. 171-180.
- Shvartsev S.L.* Evolution and self-organization of the water–rock system // Proc. of the 10-th Inter. Symp. on Water–Rock Interact. Lisse: Balkema, 2001a. P. 201-204.
- Shvartsev S.L.* The water–rock system synergy // Earth Sci. Front. 2001b. № 1. P. 36-46.

Рецензенты: член-корр. РАН А.В. Каныгин,  
доктор геол.-мин. наук Э.О. Амон