# БРОМ В СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И РАССОЛАХ

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

# БРОМ В СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И РАССОЛАХ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ИХ ГЕНЕЗИСА, ИСТОРИИ И ПОИСКОВЫЙ ПРИЗНАК

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1976

Редакционная коллегия:
В.И. Борисенков, М.Г. Валяшко (зам. ответственного редактора), А.П. Виноградов (ответственный редактор), Н.Н. Волкова (ученый секретарь), И.К. Жеребцова

Рецензенты:
доктор геолого-минералогических наук М.П. Фивег,
кандидат геолого-минералогических наук Ю.Н. Гурский,
кандидат биологических наук Л.Г. Богашова

© Издательство Московского университета, 1976 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Хлор и бром в виде простых соединений хлоридов и бромидов имеют много общих путей рассеивания или концентрации в многочисленных геохимических процессах. В настоящее время они достаточно изучены. Наибольший интерес представляют процессы разделения путей миграции атомов хлора и брома. Разделительные процессы связаны, главным образом, с различной растворимостью солей брома и хлора, более селективной сорбцией и поглощением брома органическим веществом, организмами. Наиболее эффективным процессом, нарушающим совместную миграцию атомов хлора и брома, является процесс садки солей из природных растворов, при котором происходит закономерное распределение брома (как и некоторых других микропримесей) между раствором и выделившимися при этом кристаллами солей.

Различная растворимость бромидов в выделяющихся природных хлоридах (наименьшая в галите, наибольшая в калийно-магниевых хлоридах), но при этом обязательное распределение брома в пользу жидкой фазы, приводит к важным следствиям. С одной стороны, в процессе сгущения морской воды и садки из нее солей образуются рассолы, богатые бромом (а также другими легко растворимыми солями, например литием), так называемые эвтонические рассолы. С другой стороны, образование осадка морских солей и образование соляных месторождений приводит к накоплению и закономерному распределению брома в разных фазах твердых солей, с преимущественным накоплением его в карналлите и бишофите. Главные запасы богатых бромом рассолов связаны с ископаемыми солеродными морскими бассейнами, сохранившими в погребенном состоянии свои маточные рассолы (например, Иркутский солеродный бассейн, нижний кембрий).

Высокое содержание брома известно и в рассолах современных соляных озер.

Промышленное накопление брома в твердых отложениях солей хорошо изучено на ряде месторождений калийно-магнезиальных солей: Стассфурт, Верхне-Камское, Прикаспий и многих других.

Разделение хлоридов и бромидов в процессе галогенеза широко распространено и может наблюдаться на соляных самосадочных озерах

Арало-Каспийского бассейна, побережья Средиземного и Черного морей и некоторых озерах США.

Таким образом, изучение распределения брома в рассолах и в твердых солях месторождений - этих временных станций в истории миграции атомов брома, представляет большое значение. Отношение между хлором и бромом в отдельных минералах хлоридах и пачках солей позволяет глубоко разобрать историю образования месторождения соли. Нередко при галогенезе происходят перерывы в садке солей, их растворение и повторная кристаллизация и т.п. Все это можно датировать по соотношению хлора и брома в минералах хлоридах.

Настоящий сборник, содержащий ряд статей, посвященных закономерностям распределения брома в соляных месторождениях и в значительной степени суммирующий мировой опыт в этой области знаний, представляет значительный интерес как для поисков и глубокого познания месторождений калийно-магнезиальных солей, так и для изучения истории атомов брома во внешних оболочках Земли.

Сборник интересен и с методической стороны, так как показывает, что дает знание законов распределения микроэлементов между фазами изоморфно распределяющихся и как их содержание и отношение к элементу-хозяину может быть использовано при решении самых различных вопросов и задач, выдвигаемых геологической практикой.

Сборник будет с пользой и интересом прочитан не только специалистами-геохимиками, геологами, минералогами и практиками, занимающимися соляными месторождениями и процессами их формирования и эксплуатации, но всеми, кто ищет объективных путей и критериев познания геологических и геохимических процессов.

Академик А.П. Виноградов

М.Г.Валяшко

# БРОМ В СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И РАССОЛАХ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СОЛЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Последний период развития геологического знания характеризуется стремлением опереться на объективные, в большинстве своем физико-химические закономерности, чтобы перейти от области догадок или более или менее правдоподобных предположений и объяснений к по возможности точному знанию, заменив "по-видимому" или "я думаю" на "так должно быть".

Одним из путей, позволяющих приблизиться к точному знанию условий образования отдельных минералов и даже пород, является использование физико-химических законов распределения микрокомпонента между раствором (расплавом) и выделяющимися из него кристаллами, с которыми данный микроэлемент образует изоморфную смесь. Такое распределение подчиняется закону Бертло-Нернста-Хлопина, утверждающего постоянство отношений концентраций (активностей) распределяющегося компонента в сосуществующих фазах при постоянной температуре. Одним из ярких примеров плодотворного применения этого закона к познанию условий формирования является использование содержания брома в минералах-хлоридах соляных отложений как геохимического индикатора процесса галогенеза, поскольку бром в процессе сгущения морской воды и кристаллизации из нее солей собственных минералов не образует, изоморфно подмешиваясь ко всем хлоридам.

Первое классическое исследование закономерностей распределения брома между раствором и кристаллизующимся хлоридом было выполнено Г.Е.Бёке (1908), им же сделана попытка применить установленные закономерности к анализу распределения брома в месторождении. Но первые годы после опубликования работы Бёке, как это часто бывает, эта очень интересная работа не получила заметного отклика. Интерес к содержанию брома в соляных и особенно калийно-магниевых отложениях возобновился в конце 20-х годов у нас в Союзе после вскрытия в 1927 году Соликамского месторождения калийно-магнезиальных солей. Здесь необходимо упомянуть

IX - 1055

систематические исследования Ю.В.Морачевского с сотрудниками по распределению брома в соляных отложениях Верхнекамского месторождения, а также работы ряда исследователей по изучению бромсодержащих соляных систем. Это прежде всего работы В.И.Николаева (1932) и работы Н.А.Шлезингера с Ф.П.Зоркиным, Л.В.Новоженовой и др. (1934-1939). Очень серьезное исследование по закономерностям распределения изоморфного микроэлемента между насыщенным раствором и кристаллами вообще и применительно к брому было выполнено С.К.Чирковым (1933-1946). Им был определен коэффициент распределения $J = \frac{C_{кр.}}{C_{с.о.}}$ для ряда хлоридов, где $C_{кр.}$ - содержание микрокомпонента в кристаллах, а $C_{с.о.}$ - содержание того же микрокомпонента в сухом остатке насыщенного раствора. Им было определено значение коэффициента распределения брома ( J ) для галита, сильвина, карналлита и бишофита. Все полученные из теоретических и экспериментальных результатов выводы были применены С.К.Чирковым к анализу генезиса Соликамского месторождения.

Следующим шагом явилась работа М.Г.Валяшко с Т.В.Мандрыкиной и Е.М.Петровой (1943-1949), в которой экспериментально были уточнены значения коэффициентов распределения брома между кристаллами галита и сильвина, а для галита и путем определения брома в рассолах и кристаллах новосадки галита в озерах. Был систематизирован весь имеющийся фактический материал по содержанию брома в рассолах, образующихся при сгущении морской воды вплоть до эвтоники. Здесь использован богатый фактический материал Крымской соляной станции, опубликованный В.П.Ильинским, а также собственные данные авторов. Знание содержания брома в морских рассолах - продуктах сгущения морской воды и знание величины коэффициента распределения брома между кристаллами главных хлоридов, выделяющихся из морской воды, позволило рассчитать "нормальное" содержание брома и величину бромхлорного отношения для хлоридов, кристаллизующихся в процессе сгущения морской воды, и тем самым построить шкалу нормальных содержаний брома и величин бромхлорных отношений для галита, сильвина и карналлита, кристаллизующихся из морской воды при ее испарении, а затем и области нормальных значений бромхлорного отношения для сильвинитовых ( NaCl + KCl) и карналлитовых ( NaCl + $KMg\,Cl_3.6H_2O$) пород, выделившихся из морской воды.

Кроме того, была построена кривая зависимости величины бромхлорного отношения от содержания хлора в продуктах сгущения морской воды, являющаяся эталоном при определении генезиса рассолов любой концентрации . Этой работой была окончательно разработана основа для использования содержания брома и величины бромхлорного отношения к решению таких вопросов, как:

I. Определение генезиса рассолов любой концентрации.

2. Определение генезиса отложений галита и калийно-магнезиальных солей.

3. Установление и расшифровка процессов, имевших место в отложениях солей после их седиментации, т.е. история месторождения.

4. Установление стадии сгущения морской воды, на которой выделилась та или иная пачка галитовых отложений. Величина бромхлорного отношения в галите дает возможность стратифицировать немые галитовые толщи, а также проводить корреляцию между отдельными пластами и пачками.

5. Содержание брома и величины бромхлорного отношения могут быть использованы как поисковый признак на калийные соли.

К 40-м годам возобновляется интерес к изучению распределения брома в Германии. Ханом Д'Ансом и Р.Кюном выполнено большое исследование распределения брома в солях германского цехштейна[I]. Авторы использовали содержание брома в отдельных минералах для установления равновесности и характера отложений и попытались определить коэффициент распределения брома для каинита.

В послевоенные годы бромный метод получает все большее и большее применение и распространение, и каждый год открываются все новые и новые его возможности. Не останавливаясь детально на послевоенной истории, упомянем прежде всего работы К.Баара в ГДР и ФРГ, Г.Шульце (ГДР), позднее О.Брайтца и А.Геррманна (ФРГ). Последние авторы попытались установить температурную зависимость коэффициента распределения брома для сильвина и других хлоридов и, опираясь на эти данные, определить температуры выделения сильвина и карналлита.

В шестидесятые годы в исследования включились коллеги из США (В.Т.Холсер, О.В.Рауп и др.) и Канады (В.Швердтнер, Н.С.Вардлоу и др.).

---

I) Эта работа стала известной в СССР после окончания Второй Мировой войны в 1945 году.

Несколько слов об использовании содержания брома и его отношения к содержанию хлора как генетического признака происхождения соляных вод. Еще в 30-х годах А.Н.Бунеев привлекал это отношение для отличия происхождения минерализованных вод и рассолов и, в частности, для отличия седиментационных морских вод от вод выщелачивания. А.П.Виноградов, опираясь на имеющиеся в литературе данные (главным образом, работы Л.С.Селиванова), установил постоянство величины хлорбромного отношения, которое для нормальной морской воды равно $\sim 300$ ($\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} = 3{,}3$). Эту величину А.П.Виноградов предложил использовать как признак принадлежности вод к морскому генезису.

В 1948 году М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной было исследовано поведение величин бромхлорного отношения в процессе испарения морской воды. Эта зависимость была выражена графически в зависимости от содержания Cl г/кг в различной степени сгущенной морской воды. В результате была получена эталонная кривая, позволяющая использовать это отношение для рассолов любых концентраций, начиная от 15 г/кг и до самых концентрированных. Позже (1967) М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцовой и А.Н.Лавровой было изучено поведение брома и величины бромхлорного отношения в процессе испарения эвтонических рассолов и тем самым еще больше расширилась область применения этого отношения. Сейчас это отношение сделалось общепринятым в нашей отечественной практике при установлении генезиса природных рассолов.

В СССР определение брома при исследовании пород соляных месторождений и рассолов сделалось совершенно обязательным. Бром использовался как поисковый критерий на калийные соли (Восточная Сибирь), как метод стратификации галитовых отложений, как метод установления истории месторождений и определения циклов его развития. Широкие работы проведены по использованию брома при установлении генезиса рассолов и солей. Это работы В.С.Огиенко, П.А.Трофимука, М.Г.Валяшко, А.И.Поливановой, И.К.Жеребцовой, Ю.П.Алешко-Ожевского, Е.И.Меттиха, А.С.Колосова по Восточной Сибири, Л.А.Гуляевой по месторождениям Казахстана, В.И.Седлецкого, Р.Г.Осичкиной, Е.М.Петровой по месторождениям Средней Азии, Ю.И.Лупиновича, В.З.Кислика, Н.С.Петровой, У-Би-Хао и М.Г.Валяшко по Белоруссии, Р.Э.Шлеймович по Верхнекамскому месторождению, Р.Э.Шлеймович,

О.И.Петриченко, Л.И.Сливко - месторождений Прикарпатья и др.

В результате всех этих исследований нам открылись многие детали истории формирования и жизни соляных месторождений. Мы стали ориентироваться в "немых" галитовых толщах, умеем определять стадии сгущения морской воды, на которых они образовались, а вместе с этим и ориентировать поиски на отложения калийно-магнезиальных солей. Мы теперь знаем, что формирование месторождений солей - процесс достаточно сложный и не может в большинстве случаев рассматриваться как одноактный процесс испарения. Мы можем констатировать изменения характера тектонических движений и мест наиболее интенсивного прогиба в процессе отложения солей и многое многое другое, значительно углубившее и уточнившее наши знания в этой области. Знание нормы позволяет нам легко обнаруживать аномалии и вскрывать их причины.

Мы не ставили с[illegible]е целью дать исчерпывающий очерк по истории и современному состоянию вопроса о поведении брома в процессе галогенеза, а лишь осветить главные черты этой истории и подчеркнуть роль в развитии этого вопроса отечественных ученых, которая совсем не мала, но к сожалению, замалчивается в работах некоторых зарубежных ученых.

Е.М.Петрова

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ БРОМХЛОРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ВЫЯСНЕНИИ ГЕНЕЗИСА КАЛИЙНЫХ СОЛЯНЫХ ПОРОД

При изучении соляных месторождений в настоящее время широко пользуются методом бромхлорного коэффициента. Теоретические основы метода, его описание и способ применения значений бромхлорного коэффициента для выяснения генезиса соляных пород подробно изложены в работах М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной (I) и М.Г.Валяшко (2). Напомним лишь те положения, которые непосредственно используются в настоящей статье.

Указанными авторами разработаны специальные графики (рис.I и 2) для наглядного представления зависимости величин бромхлорного коэффициента от количественного соотношения хлоридов в смесях галит-сильвин и галит-карналлит и для практическо-

го использования этой зависимости при выяснении условий образования калийных соляных пород. Эти графики мы позволим себе называть генетическими графиками. На них выделены области значений бромхлорного коэффициента солей, кристаллизовавшихся из морских рассолов с нормальным для данной стадии концентрирования содержанием брома[1] и не подвергшихся в дальнейшем никаким изменениям, связанным с потерей ими брома. Авторы называют их областями нормальных по содержанию брома соляных пород[2].

По положению на графике фигуративной точки, отвечающей бромхлорному коэффициенту соляной породы, можно судить о генезисе образующих ее солей. Если точка попадает в очерченную на графике область, то можно констатировать, что кристаллизация происходила непосредственно из морского рассола с нормальным содержанием брома. Можно указать даже, когда именно - в начале, в середине или в конце садки - выделялись эти соли. Если же точка попадает ниже нижней границы области, значит кристаллизация солей происходила из обедненных бромом рассолов, либо соли, первоначально кристаллизовавшиеся из морского рассола с нормальным содержанием брома, потеряли часть находившегося в них брома вследствие воздействия на них вторичных процессов.

Следовательно, с помощью генетических графиков можно составить достаточно отчетливое представление об условиях формирования соляных пород.

При неоспоримых достоинствах генетических графиков они имеют два существенных недостатка, затрудняющих их практическое применение при геологическом изучении соляных месторождений.

Во-первых, это принципиальная невозможность отразить на них значения бромхлорного коэффициента соляных пород последовательно по разрезу изучаемого месторождения, пласта или скважины, что не позволяет проследить направление изменений в условиях образования соляных пород по разрезу.

Во-вторых, при изучении напластований соляных пород различного минерального состава (например, сильвинит сменяется карналлитовой породой, затем снова идет сильвинит или каменная соль и т.д.) приходится наносить фигуративные точки значений бром-

1) Здесь и далее словом бром обозначается бром-ион.
2) Авторы принимают, что величина бромхлорного отношения в океанической воде на длительном отрезке геологического времени близка к современной.

хлорного коэффициента пород на разные генетические графики. Это тоже создает неудобства при анализе по бромхлорному коэффициенту генезиса соляных пород по геологическому разрезу.

Чтобы избежать указанных недостатков генетических графиков, нами дополнительно разработано и широко применяется понятие об относительном бромхлорном коэффициенте.

Для характеристики генезиса соляных пород важны, в конечном счете, не абсолютные значения бромхлорного коэффициента, зависящие в первую очередь от солевого состава породы, а количественная оценка отклонений этих значений от каких-то реперных, постоянных для пород любого солевого состава значений бромхлорного коэффициента, которые можно принять за 100%.

В качестве реперных значений бромхлорного коэффициента для пород различного солевого состава удобно использовать минимальные значения бромхлорного коэффициента пород такого же солевого состава, образовавшихся из морских рассолов с нормальным содержанием брома и не претерпевших в дальнейшем никаких изменений, связанных с потерей ими брома. Эти значения назовем, для краткости, минимальными значениями нормального бромхлорного коэффициента.

Геометрическим местом точек минимальных значений нормального бромхлорного коэффициента на рассмотренных ранее генетических графиках являются нижние границы областей нормальных по содержанию брома сильвинитов и карналлитовых пород. Минимальное значение нормального бромхлорного коэффициента породы любого состава легко найти на соответствующем генетическом графике в месте пересечения перпендикуляра, восстановленного из точки состава данной породы, с нижней границей области нормальных по содержанию брома пород.

Количественная оценка отклонений фактического бромхлорного коэффициента (значения которого вычисляют по данным анализа) от нормального (минимальные значения для нормальных по содержанию брома пород тождественного солевого состава), выраженная в виде математического отношения, представ-

ляет собой относительный бром-хлорный коэффициент.

Значения относительного бромхлорного коэффициента, характеризуя генезис соляных пород, не зависят ни от состава хлоридных минералов, ни от соотношения их в породе. Нанесенные на графиках (рис.3-7) вдоль геологического разреза, они наглядно демонстрируют все изменения в условиях формирования соляных пород, влияющих на содержание в них брома.

Числовое значение относительного бромхлорного коэффициента ( R ) соляной породы находят по простой пропорции:

$$M - 100\%$$
$$Ф - X.$$

Откуда $$R = \frac{Ф \cdot 100}{M},$$

где M - минимальное значение нормального бромхлорного коэффициента;

Ф - значение фактического бромхлорного коэффициента.

Для упрощения знак % к результату не приписывают.

Вычисленные таким образом значения относительного бромхлорного коэффициента откладывают на графике по геологическому разрезу. Для большей наглядности минеральный состав пород отмечают условными значками. Вдоль графика по координате 100 проводят линию, отвечающую нижним границам областей нормальных по содержанию брома соляных пород, выделенных на генетических графиках.

По положению фигуративных точек относительно координаты 100 можно судить о генезисе соляных пород, которым эти точки соответствуют. Точки, попадающие на эту координату или вправо от нее, указывают на то, что соответствующие им соляные породы образовались из морских рассолов с нормальным содержанием брома. Точки, расположенные левее координаты 100, отвечают породам, образовавшимся из обедненных бромом рассолов или потерявшим часть находившегося в них брома вследствие вторичных процессов.

Приведем несколько конкретных примеров вычисления, графического выражения и геохимической интерпретации значений относительного бромхлорного коэффициента.

Пример I. Верхнекамское месторождение (5 слой Кр II).

Рассмотрим несколько сезонных прослоев годовых слоев[I] (см.

I) Необходимые для этого примера данные любезно предоставила нам Р.Э.Шлеймович, за что выражаем ей свою благодарность.

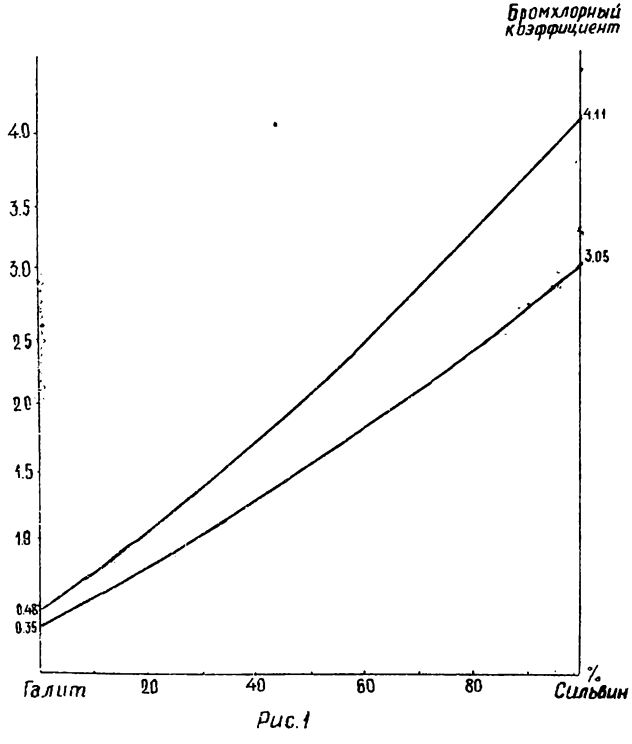



Рис. 1

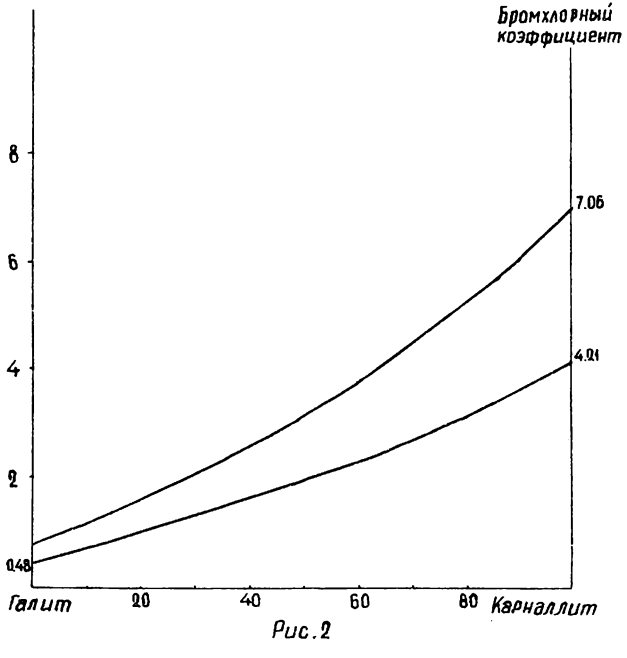



Рис. 2

Генетический график для сильвинитов и карналлитовых пород

Таблица I

| Годовой слой | № прослоя | Описание породы | Вес.% | | | | | KCl,% к сумме хлоридов | Бромхлорный коэффициент | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Br | Cl | KCl | NaCl | сумма | | фактический | миним. норм. | относит. |
| I | 3 | Сильвинит розовый | 0,I94 | 48,II | 95,24 | 4,62 | 99,86 | 95,4 | 4,03 | 2,88 | I40 |
| | 4 | Каменная соль мелкозернистая | 0,036I | 59,68 | 3,49 | 95,65 | 99,I4 | 3,5 | 0,6I | 0,42 | I45 |
| 2 | 2 | Каменная соль перистая | 0,0I66 | 58.95 | - | 97,I8 | 97,I8 | 0 | 0,28 | 0,35 | 80 |
| 3 | 3 | Сильвинит розовый | 0,I77 | 48,45 | 93,57 | 6,5I | I00,08 | 93,5 | 3,65 | 2,82 | I29 |
| | 4 | Каменная соль зернистая | 0,0263 | 59,47 | I,07 | 97,20 | 98,27 | I,I | 0,44 | 0,36 | I22 |
| 4 | 2 | Каменная соль перистая | 0,0I97 | 57,54 | 0,32 | 94,6I | 94,93 | 0,3 | 0,34 | 0,35 | 97 |

Примечание: нумерация годовых слоев условная.

таблицу I).

Считаем, что в таблице заполнены только первые 8 граф, остальные графы последовательно заполняем результатами нижеследующих операций (в качестве цифрового примера возьмем данные по сильвиниту первого прослоя первого годового слоя. Все вычисления для других проб пород выполняются по тому же образцу):

I. Находим процентное содержание KCI в сумме хлоридов, разделив содержание KCI в пробе на общую сумму хлоридов и частное от деления, умножив на I00:

$$\frac{95,24}{99,86} \cdot 100 = 95,4\%$$ KCI в сумме хлоридов.

2. Вычислим значение фактического бромхлорного коэффициента путем деления процентного содержания $Br^-$, умноженного на $10^3$, на процентное содержание $Cl^-$:

$$\frac{0,194 \cdot 10^3}{48,11} = 4,03.$$

3. Определим минимальное значение нормального бромхлорного коэффициента породы с помощью генетического графика для сильвинита (см.рис.I). На абсциссе генетического графика находим точку состава породы (95,4% KCI) и, восстановив из нее перпендикуляр до пересечения его с нижней границей области "нормальных" сильвинитов, отсчитаем по ординате точки пересечения значение бромхлорного коэффициента, которое и будет минимальным значением нормального бромхлорного коэффициента для породы данного солевого состава. Для рассматриваемого сильвинита это значение равно 2,88.

4. Находим значение относительного бромхлорного коэффициента по вышеприведенной формуле (см.стр.I2)

$$R = \frac{Ф \cdot 100}{M}.$$

Подставив в формулу числовые значения коэффициентов для рассматриваемого сильвинита, получим для него значение относительного бромхлорного коэффициента:

$$\frac{4,03 \cdot 100}{2,88} = 140.$$

Найденные таким образом значения относительного бромхлорного

коэффициента для всех проб пород впишем в соответствующую графу таблицы и нанесем на график по геологическому разрезу (рис.3), обозначив минеральную принадлежность проб условными значками.

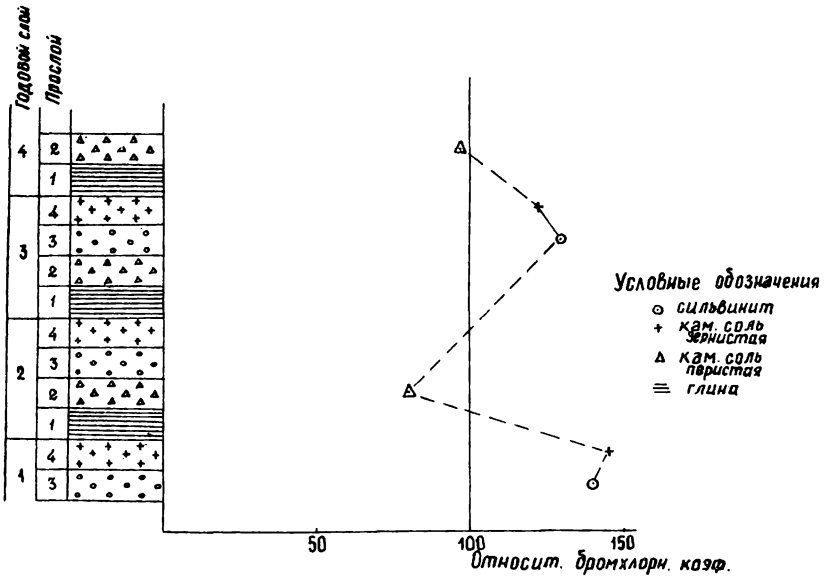



Рис.3. График значений относительного бромхлорного коэффициента соляных пород Верхнекамского месторождения (пласт Кр.II, 5-й слой)

На графике отчетливо видно, что точки, отвечающие сильвиниту и зернистой каменной соли, расположились вправо от координаты 100, причем точки сильвинита и каменной соли каждого годового слоя легли на очень близкие между собой координаты. Это свидетельствует, во-первых, о том, что образование соляных пород обоих годовых слоев произошло из морского рассола с нормаль-

ным содержанием брома и, во-вторых, что сильвинит и зернистая каменная соль выделились из одного и того же рассола (первый при охлаждении рассола, вторая - вследствие процесса высаливания). Что касается перистой каменной соли вышележащих годовых слоев, то отвечающие ей точки легли немного левее координаты 100. Следовательно, образование ее происходило из нескольких обедненных бромом поверхностных рассолов.

Пример 2. Старобинское месторождение.

Рассмотрим карналлитовую породу 3-го калийного горизонта и сильвиниты 2-го калийного горизонта (см.таблицу 2).

Способ вычисления значений относительного бромхлорного коэффициента и графическое выражение результатов подробно разобраны в предыдущем примере, поэтому останавливаться на этом не будем. Напомним, что определение минимальных значений нормального бромхлорного коэффициента карналлитовых пород производится по генетическому графику для карналлитовых пород. Причем если в породе наряду с карналлитом присутствует сильвинит, то при пересчете на сумму хлоридов учитывается не один карналлит, а вместе с сильвинитом. Это делается на том основании, что сильвин, находясь в тесном парагенезе с карналлитом, либо кристаллизовался вместе с ним из одного рассола, либо является продуктом разложения карналлита.

Обратимся к графику (рис.4), на котором нанесены значения относительного бромхлорного коэффициента карналлитовых пород 3-го калийного горизонта[I]. Все точки на графике расположились правее координаты 100, что указывает на первичное образование рассматриваемых пород из морского рассола с нормальным содержанием брома. Левее координаты 100 находятся точки, отвечающие сильвиниту, без примеси карналлита. Генезис его здесь очевидно такой же, как и сильвинитов 2-го калийного горизонта, рассматриваемого ниже. Промежуточное положение на графике занимают точки, отвечающие каменной соли. По-видимому, кристаллизация галита, слагающего прослои каменной соли, происходила главным образом летом из поверхностных рассолов, более бедных бромом, чем те глубинные, при охлаждении которых выделялся карналлит.

На аналогичный график (рис.5) нанесены значения относитель-

I) Большинство образцов были по возможности расчленены на минеральные разности.

Таблица 2

| № образца | Глубина м | Описание породы | Вес % Br | Cl | Карналит | Сильвин | Галит | Сумма | Карн.+сильв. в % к сумме хлоридов | Бромхлорный коэффициент фактич. | миним. норм. | относит. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 | I3 |
| | | 3-й калийный горизонт, карналлитовая пачка x) | | | | | | | | | | |
| 623 | 565,00 | каменная соль | 0,0222 | 60,I3 | - | - | 98,6 | 98,6 | 0 | 0,37 | 0,48 | 77 |
| 625+626 | 568,50-568,75 | карн.-сильвин. порода | 0,I0I2 | 53,56 | I6,0 | I9,3 | 62,4 | 97,7 | 36,I | I,89 | I,47 | I29 |
| -"- | -"- | калийные соли | 0,I62 | 47,69 | 33,7 | 36,5 | 28,7 | 98,9 | 7I,0 | 3,40 | 2,75 | I22 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0240 | 60,2I | - | 0,I | 98,8 | 98,9 | 0,I | 0,40 | 0,48 | 83 |
| 627+628 | 570,00-570,05 | карн.-сильвин. порода | 0,I03 | 53,72 | I4,7 | I2,0 | 69,8 | 96,5 | 27,7 | I,92 | I,20 | I60 |
| -"- | -"- | калийные соли | 0,I64 | 49,49 | 22,I | 47,4 | 30,3 | 99,8 | 69,6 | 3,3I | 2,70 | I23 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0334 | 59,80 | 2,3 | 0,6 | 96,3 | 99,2 | 2,9 | 0,59 | 0,55 | I07 |
| 629+630 | 57I,5-572,5 | каменная соль | 0,0457 | 55,53 | 5,4 | 4,4 | 84,8 | 94,6 | I0,4 | 0,82 | 0,73 | II0 |
| 63I | 574,29-574,32 | сильвинит | 0,0507 | 45,82 | - | 90,5 | 4,4 | 94,9 | 95,4 | I,II | 2,88 | 39 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0230 | 59,2I | - | I,0 | 96,5 | 97,5 | I,0 | 0,39 | 0,35 | II2 |
| 637 | 577,0I-577,03 | карналлит | 0,I48 | 4I,02 | 84,2 | I,7 | I3,2 | 99,I | 86,7 | 3,60 | 3,50 | I03 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0384 | 59,04 | 4,2 | 0,I | 94,6 | 98,9 | 4,3 | 0,65 | 0,58 | II2 |
| 638 | 577,33-577,34 | карнал.-сильвин. порода | 0,I38 | 46,96 | 23,I | 49,8 | 23,6 | 96,5 | 75,6 | 2,94 | 2,95 | I00 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0280 | 57,08 | - | 4,9 | 89,8 | 94,7 | 5,2 | 0,49 | 0,60 | 82 |

x) Данные ВНИИГ по I-му шахтному стволу.

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 | I3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 648 | 58I,98-582,02 | сильвинит | 0,0633 | 50,73 | - | 67,6 | 30,3 | 97,9 | 69,I | I,25 | 2,07 | 60 |
| -"- | -"- | каменная соль | 0,0I97 | 60,5I | - | 0,7 | 99,0 | 99,7 | 0,7 | 0,33 | 0,36 | 92 |
| | | 2-й калийный горизонт, сильвиниты[xx] | | | | | | | | | | |
| I33 | Послойное опробование по скважинам | каменная соль розов.-серая | 0,0259 | 55,78 | - | 0,9 | 90,9 | 9I,8 | I,0 | 0,46 | 0,37 | I24 |
| I40 | | сильвинит сургучно-красн. | 0,0447 | 5I,56 | - | 30,I | 6I,I | 9I,2 | 33,0 | 0,87 | I,II | 78 |
| I4I | | сильвинит светло-красный | 0,0338 | 52,44 | - | 25,5 | 66,I | 9I,6 | 27,8 | 0,65 | 0,99 | 66 |
| I42 | | каменная соль | 0,03I7 | 55,44 | - | 5,3 | 86,7 | 92,0 | 5,8 | 0,57 | 0,46 | I24 |
| I44 | | то же | 0,03I8 | 55,25 | - | I0,5 | 82,5 | 93,0 | II,3 | 0,58 | 0,60 | 97 |
| I45 | | сильвинит сургучно-красный | 0,0339 | 52,44 | - | 43,6 | 52,0 | 95,6 | 45,6 | 0,65 | I,43 | 45 |
| I46 | | каменная соль мехпластов. | 0,0239 | 58,07 | - | I,4 | 94,3 | 95,7 | I,5 | 0,4I | 0,38 | I08 |
| I49 | | сильвинит сургучно-красный | 0,0398 | 5I,94 | - | 4I,9 | 52,7 | 94,6 | 44,3 | 0,77 | I,40 | 59 |
| I50 | | то же | 0,0369 | 52,26 | - | 48,7 | 47,9 | 96,6 | 50,4 | 0,7I | I,56 | 46 |
| I5I | | сильвинит светло-красный | 0,0499 | 54,I9 | - | 43,4 | 55,3 | 98,7 | 44,0 | 0,92 | I,39 | 66 |
| I52 | | каменная соль серая | 0,0260 | 59,85 | - | I,4 | 97,6 | 99,0 | I,4 | 0,44 | 0,38 | II6 |

xx) Данные ИОНХ АН БССР, любезно предоставленные нам М.И.Мазель.

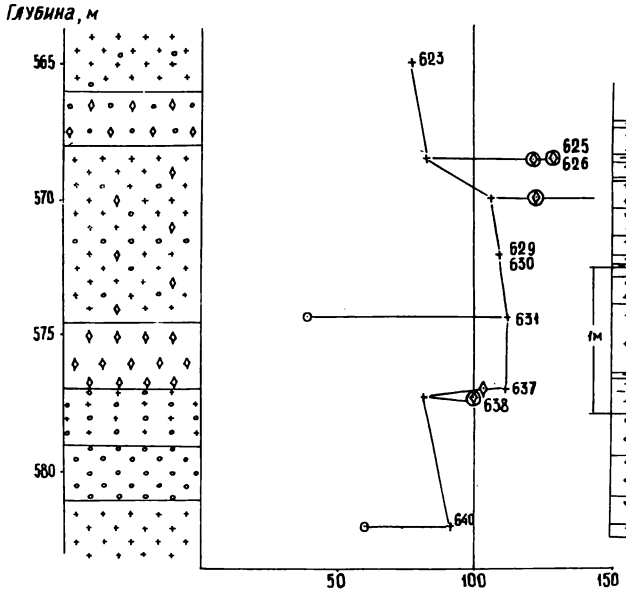



Рис.4

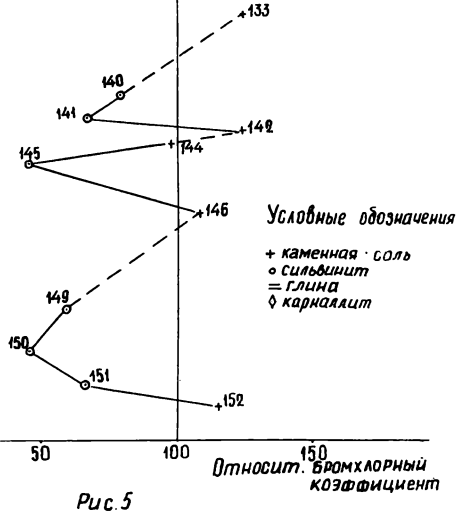



Рис.5

Графики значений относительного бромхлорного коэффициента соляных пород Старобинского месторождения, слева – карналлитовая пачка 3-го калийного горизонта, справа – 2-го калийного горизонта

ного бромхлорного коэффициента сильвинитов 2-го калийного горизонта. На графике отчетливо видно, что все точки, отвечающие сильвинитам, расположились значительно левее координаты 100, в то время как точки, отвечающие каменной соли, находятся на этой координате или правее ее. Предположение о том, что сильвиниты и каменная соль образовались из рассолов с различным содержанием брома, то есть из разных рассолов, - несостоятельно вследствие того, что прослои этих солей невелики и имеют чистые контакты, без существенной примеси терригенного материала. Следовательно, можно сделать вывод, что сильвиниты и каменная соль, выделившись из одного и того же рассола, подверглись в дальнейшем воздействию вторичных процессов, в результате чего сильвин потерял значительную часть находившегося в нем брома. Галит оказался более устойчивым.

Выводы, сделанные на основании изучения относительного бромхлорного коэффициента соляных пород Старобинского месторождения, были полностью подтверждены данными петрографического исследования этих пород.

Пример 3. Карлюкское месторождение.

Рассмотрим материалы по двум скважинам 61 и 64, вскрывшим карналлитовую породу, сильвиниты и каменную соль (см.таблицу 3).

Рассматривая положение фигуративных точек значений относительного бромхлорного коэффициента соляных пород,вскрытых скважинами, видим, что все точки, вне зависимости от состава породы, расположились значительно левее координаты 100 (рис.6 и 7). Большинство точек попадает в интервал 25-40, редко достигая 50. Иначе говоря, содержание брома во всех породах составляет менее 50% от того минимального содержания, которое они должны были бы иметь, если бы образующие их соли кристаллизовались непосредственно из морских рассолов с нормальным содержанием брома.

Отсюда следует вполне определенный вывод: соляные породы Карлюкского месторождения не являются первичными.

Для выяснения причин огромного дефицита брома в соляных породах необходимо привлечь данные геологического и петрографического изучения месторождения. Исследование соляных пород Карлюкского месторождения методами петрографии позволило установить, что они имеют порфиробластическую текстуру, то есть линзы даже

Таблица 3

| № образца | Глубина, м | Вес.% Br | Cl | Карналлит | Сильвин | Галит | Сумма | Карнал.+сильвин в % к сумме хлоридов | Бромхлорный коэффициент фактич. | миним. норм | относит. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
| | | | | Скважина 6I | | | | | | | |
| 84 | 306,8 | 0,007I | 59,73 | - | 0,3 | 98,2 | 98,5 | 0,3 | 0,I2 | 0,35 | 34 |
| 85 | 3II,6 | 0,0065 | 58,50 | 0,3 | 0,2 | 95,9 | 96,4 | 0,5 | 0,II | 0,35 | 32 |
| 96а | 327,9 | 0,0I74 | 57,50 | 0,7 | 20,3 | 78,4 | 99,4 | 2I,I | 0,30 | 0,82 | 37 |
| 96б | -"- | 0,0065 | 5I,62 | I,6 | I,I | 82,3 | 85,0 | 3,2 | 0,I3 | 0,4I | 32 |
| 98 | 332,0 | 0,045I | 43,85 | 72,I | I,2 | 25,9 | 99,2 | 73,9 | I,03 | 2,88 | 36 |
| I02 | 342,5 | 0,0I09 | 46,38 | 7,5 | 8,9 | 63,5 | 79,9 | 20,5 | 0,24 | I,00 | 24 |
| I06 | 349,7 | 0,0060 | 50,06 | 0,9 | I0,8 | 73,I | 84,8 | I3,8 | 0,I2 | 0,67 | I8 |
| II4 | 378,5 | 0,0027 | 59,50 | 0,I | 0,6 | 97,5 | 98,2 | 0,7 | 0,05 | 0,35 | I3 |
| I28 | 429,0 | 0,0I95 | 48,73 | I,5 | 35,3 | 50,9 | 87,7 | 42,0 | 0,40 | I,34 | 30 |
| I30 | 43I,7 | 0,0076 | 58,69 | I,I | I,8 | 94,4 | 97,3 | 3,0 | 0,I3 | 0,4I | 32 |
| I33 | 44I,3 | 0,0I08 | 6,4I | I5,8 | 0,4 | 0,2 | I6,4 | 98,8 | I,69 | 4,I7 | 40 |
| I36 | 447,I | 0,0358 | 53,35 | 9,4 | 33,3 | 57,0 | 99,7 | 42,8 | 0,67 | I,67 | 40 |
| I37а | 450,0 | 0,0630 | 38,09 | 99,6 | - | - | 99,6 | I00 | I,65 | 4,2I | 39 |
| I37б | -"- | 0,0630 | 38,38 | 96,9 | 0,8 | I,5 | 99,2 | 98,5 | I,64 | 4,I5 | 40 |
| 7I | 457,0 | 0,0662 | 44,05 | 62,3 | 9,8 | 25,6 | 97,7 | 73,8 | I,50 | 2,90 | 52 |
| 74 | 47I,0 | 0,0565 | 50,99 | I6,7 | 46,6 | 37,0 | I00,3 | 63,3 | I,II | 2,42 | 46 |
| 77 | 479,6 | 0,0293 | 49,55 | 3I,9 | 3,2 | 58,6 | 93,7 | 37,5 | 0,59 | I,50 | 39 |
| 78 | 484,5 | 0,0043 | 56,I6 | 0,9 | 0,4 | 9I,4 | 92,7 | I,4 | 0,08 | 0,48 | I7 |
| 80 | 484,8 | 0,007I | 58,40 | 5,0 | I,I | 92,I | 98,2 | 6,2 | 0,I2 | 0,62 | I9 |
| 83а | 487.5 | 0,0I03 | 40,5I | 5,0 | 9,8 | 52,5 | 67,3 | 22,I | 0,25 | I,05 | 24 |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Скважина 64 | | | | | | |
| 560 | 343,7I-346,00 | 0,008I | 58,52 | 2,7 | 0,4 | 94,4 | 97,5 | 3,2 | 0,I4 | 0,55 | 26 |
| 56I | 346,00-347,70 | 0,02I7 | 52,58 | 0,2 | 57,0 | 4I,8 | 99,0 | 57,8 | 0,4I | I,76 | 23 |
| 562 | 347,70-348,95 | 0,0604 | 38,09 | 99,5 | – | – | 99,5 | I00 | I,59 | 4,2I | 38 |
| 563 | 348,95-350,00 | 0,0085 | 58,83 | 2,0 | 0,3 | 95,3 | 97,6 | 2,4 | 0,I5 | 0,53 | 28 |
| 564 | 350,00-350,95 | 0,02I3 | 48,87 | 26,7 | 2,7 | 60,9 | 90,3 | 32,6 | 0,44 | I,35 | 33 |
| 565 | 350,95-352,70 | 0,6II | 48,22 | 29,7 | 38,I | 30,8 | 98,6 | 68,8 | I,27 | 2,67 | 48 |
| 566 | 352,70-354,64 | 0,034I | 46,38 | 52,4 | I,4 | 42,I | 95,9 | 56,I | 0,74 | 2,I5 | 34 |
| 567 | 354,64-356,I5 | 0,0397 | 49,07 | 35,0 | 24,6 | 39,5 | 99,I | 60,2 | 0,8I | 2,30 | 35 |
| 568 | 356,I5-357,I4 | 0,0340 | 49,50 | 42,4 | I0,I | 46,9 | 99,4 | 52,8 | 0,69 | 2,03 | 34 |
| 569 | 357,I4-359,30 | 0,0367 | 49,05 | 37,I | 20,3 | 4I,4 | 98,8 | 58,I | 0,75 | 2,22 | 34 |
| 570 | 359,30-36I,0I | 0,0395 | 46,85 | 53,4 | I,6 | 42,2 | 97,2 | 56,6 | 0,84 | 2,I5 | 39 |
| 57I | 36I,0I-362,67 | 0,0II3 | 58,83 | 4,5 | 0,3 | 93,9 | 98,7 | 4,9 | 0,I9 | 0,60 | 32 |
| 572 | 362,67-364,52 | 0,03I0 | 50,82 | 39,7 | 5,8 | 54,2 | 99,7 | 45,6 | 0,6I | I,53 | 40 |
| 573 | 364,52-366,5I | 0,0I56 | 59,00 | 0,7 | 5,9 | 92,I | 98,7 | 6,7 | 0,26 | 0,50 | 52 |
| 574 | 366,5I-368,00 | 0,0I7I | 58,08 | 0,3 | 5,8 | 9I,0 | 97,I | 6,3 | 0,29 | 0,48 | 60 |
| 575 | 368,00-370,2I | 0,0I2I | 48,I5 | 2,3 | 25,0 | 57,I | 84,4 | 32,3 | 0,25 | I,35 | I9 |
| 576 | 370,2I-375,29 | 0,004I | 59,66 | 0,7 | 0,3 | 97,5 | 98,5 | I,0 | 0,07 | 0,37 | I9 |
| 577 | 375,29-378,27 | 0,0070 | 60,00 | 0,2 | 0,4 | 98,5 | 99,I | 0,6 | 0,I2 | 0,35 | 34 |

Примечание: Минимальные значения нормального бромхлорного коэффициента определялись по генетическому графику для карналлитовых пород во всех случаях, когда процентное содержание карналлита в пробе равно или выше 2%, так как содержание Mg при этом превышает величину возможной погрешности при его аналитическом определении ( Mg > 0,I%).

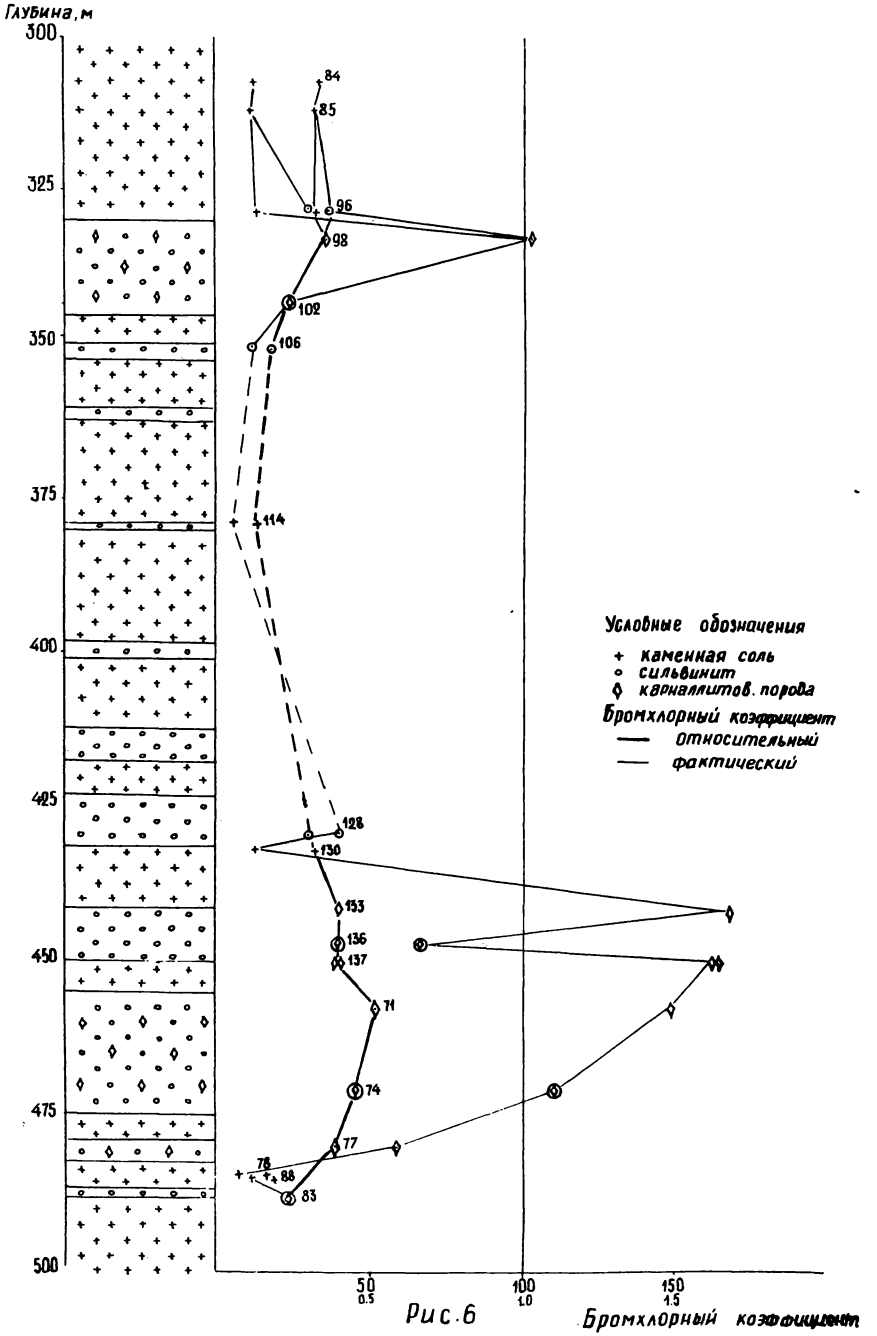



Рис.6

График значений относительного бромхлорного коэффициента соляных пород Карлюкского месторождения (скв.61)

слабовыраженной годовой слоистости, и несут на себе отпечаток активной перекристаллизации[I] всех солей.

Таким образом, вывод о генезисе соляных пород Карлюкского месторождения, сделанный на основании изучения значений относительного бромхлорного коэффициента, вполне согласуется с данными петрографического исследования.

На те же графики (рис.6 и 7) нанесены для сравнения значения фактического бромхлорного коэффициента рассмотренных проб соляных пород. Совершенно очевидно, что зависимость этих значений от минерального состава пород настолько велика, что непосредственное использование их для выяснения генезиса солляных пород по геологическому разрезу невозможно.

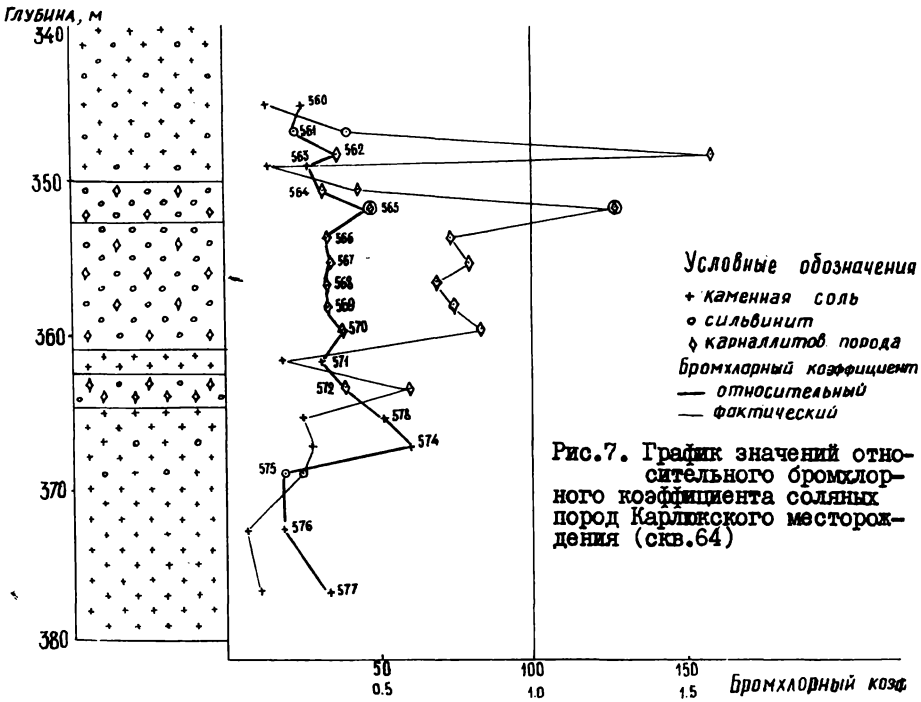



Рис.7. График значений относительного бромхлорного коэффициента соляных пород Карлюкского месторождения (скв.64)

I) Слово "перекристаллизация" употреблено здесь в чисто химическом понимании, а именно как кристаллизация солей из растворов, образовавшихся в результате полного или частичного растворения ранее существовавших солей.

Сопоставление значений относительного бромхлорного коэффициента с данными петрографо-минералогического изучения соляных пород позволяет детализировать картину формирования месторождения. В частности, например, если в самосадочной стадии развития месторождения произошло сильное разбавление солеродного рассола, в результате чего образовался пласт глинистой породы, то по значениям относительного бромхлорного коэффициента соляных пород, залегающих ниже и выше этого пласта, можно судить о том, притоком каких вод - континентальных или морских - вызвано это разбавление. В первом случае значения относительного бромхлорного коэффициента выше- и нижележащих соляных пород остаются практически одинаковыми, во втором - значение коэффициента вышележащей соляной породы будет заметно снижено. Снижение это тем сильнее, чем большая доля морских вод участвовала в разбавлении солеродного рассола. Когда значение относительного бромхлорного коэффициента каменной соли, залегающей в калийном месторождении над глинистым пластом, становится близким к 30 или еще ниже, то можно констатировать, что в период разбавления произошла полная замена солеродного рассола морской водой, при концентрировании которой начался новый цикл седиментации солей.

Разобранных примеров вполне достаточно, чтобы оценить удобство применения относительного бромхлорного коэффициента для выяснения генезиса соляных пород полиминеральных соляных месторождений.

## Литература


I. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях, как генетический и поисковый признак. "Тр.Всесоюзн.научно-исслед.ин-та галургии", 1952, вып.XXIII.

2. Валяшко М.Г. Геохимия брома в процессе галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. "Геохимия", 1956, № 6.

3. Braitsch O., Herrmann A.G. Experimentelle Bestimung der Br-Verteilung in verschidenen natürlichen Salz systemen. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, v.27, N 4.

В.А.Вахрамеева

# ГОДОВЫЕ СЛОИ СОЛЯНЫХ ПОРОД ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Соляная залежь Верхнекамского месторождения сложена слоистыми породами: каменной солью, сильвинитами и карналлитами с тончайшими глинисто-ангидритовыми (или ангидрито-глинистыми) прослоями. Слоистость эта отражает в своем минеральном составе и структурно-текстурных особенностях периодические изменения в режиме солеродного бассейна: сезонные, годовые, многолетние и более длительные.

Процессы диагенеза (минеральные новообразования, метасоматоз, перекристаллизация, частичное растворение, цементация и пр.) имели, конечно, место. Однако эти процессы существенно не изменили остатков первоначальной слоистости и в основном первичных структур соляных минералов. В результате последующих тектонических нарушений возникла сложная складчатость, произошло послойное перемещение пород в замки складок (Вахрамеева, 1956), нередко разрывы годовых слоев. Особенно сильно была деформирована более пластичная карналлитовая порода. Но в менее нарушенных участках сравнительно хорошо сохранилась первоначальная сезонная и годовая слоистость.

Детальное послойное изучение продуктивной толщи Верхнекамского месторождения начато нами в 1941-1944 гг. (Вахрамеева, 1956). За стратиграфическую единицу соляных пород был принят годовой слой, т.е. пачка сезонных прослоев химических и тончайших механических осадков, отложившихся за один год.

Однако по условиям работы мы не имели возможности изучать породы в шлифах и могли дать только схематическое макроскопическое описание годового слоя. В 1965-1967 гг. эта тема была продолжена. Изучены полные разрезы продуктивной толщи Соликамского и Березниковского рудников. С помощью шлифов выяснены детали строения годового слоя и получены некоторые новые данные. Так, например выделены три разновидности нового генетического типа структуры каменной соли: тонкозернистой, мелкозернистой и среднезернистой соли, названной нами структурами типа "высаливания", "высаливания-обрастания" и "высаливания-интенсивного обрастания".

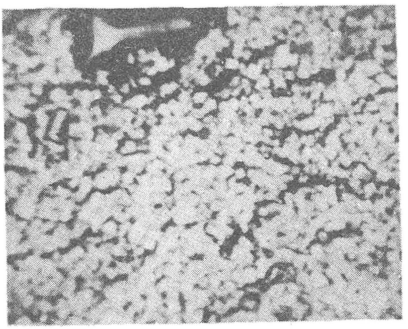


Рис.I. Галит "высаливания". (Вверху одно крупное зерно галита летней садки).

Шлиф, х I0. Отраженный свет

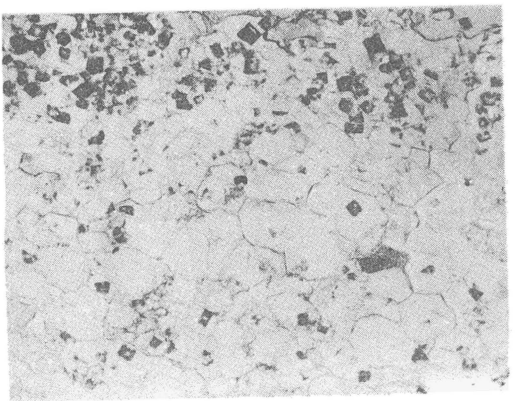


Рис.2. Контакт прослоев галита "высаливания" (вверху) и галита "высаливания-обрастания".

Шлиф, х I0. Проходящий свет

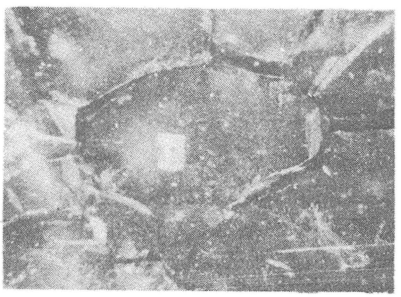


Рис.3. Деталь. Одно из зерен галита "высаливания-обрастания": белый кристалл галита "высаливания" окружен бесцветным прозрачным галитом "обрастания" (на фото - серое).

Шлиф, х 35. Отраженный свет

Порода первой структуры сложена массой матово-белых скелетных кристаллов галита - мельчайших (доли мм) кубов с воронкообразно-вогнутыми гранями, сцементированных небольшим количеством прозрачного, бесцветного или буроватого галита (рис.I). Скелетные кристаллы образуются, по всей вероятности, в результате быстрой кристаллизации ("высаливания", по терминологии химиков) при смешении рассолов хлористого натрия с более насыщенными рассолами хлористых солей натрия и магния. (Возможно также выпадение массы мелких скелетных кристаллов при таянии гидрогалита). Насколько нам известно, в литературе не имеется описаний подобных структур, за исключением краткого упоминания о мелкокристаллическом галите "высаливания" (Валяшко, I962, ). Вторая разновидность - мелкозернистый галит "высаливания-обрастания" - является дальнейшим развитием первой: скелетно-зональные кубы обрастают полногранным прозрачным галитом (рис.2 и 3). В третьей разновидности - среднезернистом галите "высаливания-интенсивного обрастания" прозрачная оболочка в десятки раз превышает первичный скелетный кубик, который здесь бывает в большей или меньшей степени нарушен и не всегда находится в середине зерна.

По-новому дается положение глинисто-ангидритового (или ангидрито-глинистого) прослоя. Ранее (Вахрамеева, I956) мы ошибочно помещали его под крупнозернистой шестоватой каменной солью, считая ее только "загрязненной" ангидрито-глинистым материалом. Сопоставление шлифов разных годовых слоев показало, что ангидрито-глинистый прослой обычно залегает над шестоватой каменной солью.

Изучение шлифов показало также, что в годовых слоях нижней каменной соли, красных и полосчатых сильвинитов и карналлитовых пород выдерживается одинаковый характер сезонной слоистости. Иначе говоря, каждому сезонному прослою годового слоя нижней каменной соли соответствует аналогичный прослой в годовых слоях калийных пород (хотя минеральный состав их может быть разным). Это дает возможность с большей уверенностью судить о времени образования отдельных прослоев карналлитовых пород, в которых годовые слои менее отчетливы и хуже сохранились.

Годовые слои каменной соли

В полном годовом слое нижней каменной соли выделяется более

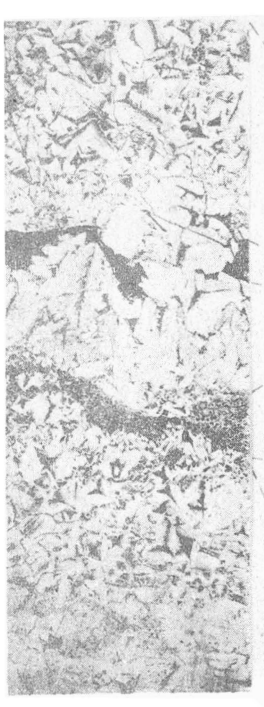


Рис.4. Годовой слой каменной соли. Шлиф, х 2. Проходящий свет

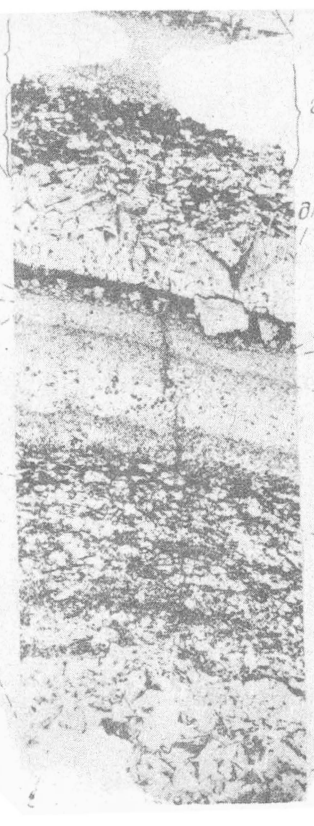



Рис.5. Два годовых слоя сильвинита. Шлиф, х 2. Проходящий свет

Рис.6. Годовой слой карналлитовой породы. Шлиф, х 2. Проходящий свет

Летняя садка галита (в)

Ангидрито-глинистый прослой (б)

Донный карналлит (а)

Галит "высаливания" (г)

Карналлит с галитом (д)

Сильвинит, образовавшийся из карналлита (д)

Летняя садка галита (в)

или менее отчетливо четыре сезонных прослоя (снизу вверх):

I. Ангидрито-глинистый (или глинисто-ангидритовый) прослой (рис.4-а) с небольшой примесью бурого или черного (обугленного) детрита, часто с включениями мельчайших кристаллов и сростков пирита (или черного порошковатого сернистого железа).

Ангидрит микрозернистый, обычно шестоватый. Во многих прослоях, кроме того, встречаются округлые желваки этого же минерала белого, голубовато-белого цвета (от долей мм до 3-4 см в поперечнике). Мощность прослоя чаще всего I-3 мм.

2. Прослой каменной соли средне- и крупнозернистой, иногда мелкозернистой, белой или просвечивающей, с белыми пятнами. Зерна большей частью изометричные, состоят из остатков скелетно-зональных матово-белых "воронок" (или "лодочек", образующихся на поверхности рапы при летнем испарении) (Менделеев, I876; Валяшко, I95I). Под микроскопом обнаруживается незначительная примесь ангидрита. Мощность - 0,5 - 8 см, реже I0 см (рис.4-б).

3. Прослой каменной соли тонко- и мелкозернистой, среднезернистой, иногда гигантозернистой, бесцветной с буроватым, сероватым или розоватым оттенками. В верхней части прослоя в переменном количестве встречаются мельчайшие идиоморфные кристаллы карбонатов. Тонкозернистые прослои имеют структуру галита "высаливания" (рис.I и рис.4-в), мелкозернистые - "высаливания-обрастания" (рис.2 и 3), а среднезернистые - "высаливания-интенсивного обрастания". Последняя разность иногда по простиранию сменяется гигантозернистой (рис.7).

4. Прослой крупнозернистой каменной соли. Кубические или чаще удлиненные (шестоватые) зерна, стоящие вертикально или наклонно. Внутренние части зерен обычно с зональными включениями мельчайших негативных кристаллов, выполненных рапой и пузырьками газа, придающими матово-белый рисунок "елочки" ("перистый галит" или "зуб соли"). Мощность прослоя от 0,5 до 3-4 см (рис.4-г).

Выше мы описали годовой слой каменной соли, сложенный четырьмя сезонными прослоями. По всей вероятности, это результат наиболее полной садки галита. Такими слоями представлено около половины годовых слоев нижней каменной соли в ее верхней части (при формировании которой климатические условия были, по-видимому, наиболее благоприятны для садки солей). В остальных годовых

слоях - три или даже два сезонных прослоя. Чаще всего отсутствует (или очень тонок) верхний сезонный прослой тонкозернистого галита. В других случаях он, наоборот, большой мощности (до 10 см) и сложен гигантозернистым галитом. Под ним обычно залегает только глинисто-ангидритовый прослой с обильными включениями сферолитов ангидрита, которые здесь особенно крупные (до 10-15 мм в поперечнике). (Вахрамеева, 1956, рис.2). В некоторых годовых слоях отсутствуют два верхних сезонных прослоя. Нижний прослой шестоватого галита и залегающий выше ангидрито-глинистый прослой здесь несколько большей мощности, чем в других годовых слоях. Иногда выше залегает еще один годовой слой такой же текстуры. Они резко выделяются своим темным цветом и могут служить маркирующими слоями.

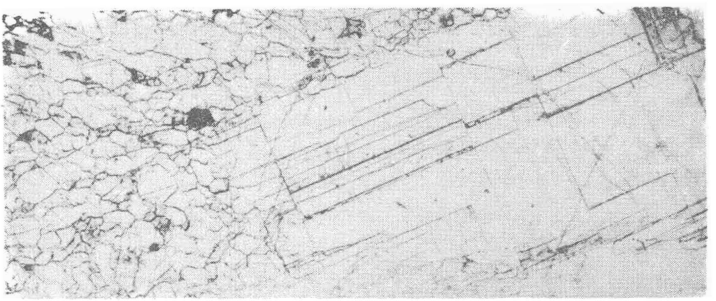


Рис.7. Среднезернистая каменная соль иногда сменяется (по простиранию) гигантозернистой.
Шлиф, х3,8. Проходящий свет

В нижней части толщи нижней каменной соли не наблюдается такой четкой сезонной слоистости, как в верхней части (Вахрамеева, Горкун, 1960). То же можно сказать о покровной и межпластовых солях (последние залегают между калийными пластами).

Годовые слои красных и полосчатых сильвинитов

Красные и полосчатые сильвиниты Верхнекамского месторождения также сложены ритмично перемежающимися тонкими годовыми слоями с отчетливыми сезонными прослоями каменной соли, сильвинита и зна-

чительно более тонкими глинисто-ангидритовыми (или ангидрито-глинистыми) прослоями.

В полном годовом слое сильвинитов можно различить (снизу вверх):

I. Глинисто-ангидритовый (или ангидрито-глинистый) прослой (I-3, редко до 5 мм, рис.5-а). Цвет серый или темно-серый. В шлифах обнаруживается, что прослой состоит из бурого глинистого вещества в тесной смеси с микрозернистым ангидритом. Встречается также переменное количество буро-коричневого или черного (обугленного) детрита. Нередко вверх и особенно вниз выступают щетки тонких призматических кристаллов ангидрита (I-2 мм). В некоторых прослоях залегают округлые желваки белого или голубовато-белого ангидрита (от долей мм до 5-7 мм в поперечнике). Верхняя и нижняя поверхности глинистых прослоев нередко усеяны мельчайшими кристаллами и сростками пирита или черными звездчатыми стяжениями сернистого железа, по-видимому, типа мельниковита. Количество и характер кристаллизации сернистого железа неодинаковы в разных годовых слоях.

2. Прослой (3-4 см) каменной соли средне- или крупнозернистой. Зерна галита обычно изометричны, их внутренние части - с остатками скелетно-зональной микроструктуры белого цвета (рис.5-б, на фото — черное), наружные части, а также промежутки между зернами выполнены прозрачным бесцветным галитом. Слой неровный, верхняя поверхность шишковатая.

3. Прослой сильвинита (I-I0 см мощности) (рис.5-д). Величина зернистости и окраска неодинаковы по разрезу.

Самая верхняя часть, а иногда также и нижняя, обычно мелкозернисты и темно-красного цвета. В шлифах обнаруживается, что в мелких темно-красных зернах сильвина мельчайшие красные включения окислов железа распределены более или менее равномерно по зерну, а в среднезернистом сильвините, светлее окрашенном, - сгустками, внутри или по краю зерен. Остальная внутренняя большая часть зерен - среднезернистая матово-белого (молочно-белого) цвета благодаря обильным микровключениям мельчайших пузырьков газа, а также мелким включениям бесцветного галита.

В среднезернистом сильвините зерна изометричные, а в мелкозернистом темно-красном обычно удлиненные и расположены длинной

осью по наслоению (рис.5-д).

Галит в сильвинитовых прослоях встречается в небольшом количестве в виде мелких зональных кубиков (галит "высаливания") или изометричных зерен, бесцветных и прозрачных, с остатками белых зональных кубиков "высаливания". По краям бесцветных зерен нередки синие каемки. В верхней мелкозернистой части прослоев сильвинита обычно значительно больше включений галита, чем в средней части.

4. Прослой каменной соли тонко- или мелкозернистой с тончайшими прослоями ангидрита, часто с небольшой примесью микрозернистых карбонатов (последние - вверху прослоя каменной соли) (рис.5-в). Иногда бывает среднезернистой, переходящей местами в гигантозернистую.

Цвет тонкозернистой соли буроватый, красновато-бурый, микроструктура - "высаливания". Мелко- и среднезернистая соль бывает бесцветной, голубоватой, иногда ярко-синей (синяя каемка близ поверхности бесцветных зерен).

Выше мы описали годовой слой сильвинита, отложившийся в результате предполагаемого нормального годового цикла садки солей.

Но в тех же пластах красных сильвинитов встречаются годовые слои, в которых отсутствуют некоторые сезонные прослои. Чаще всего нет сезонного прослоя красного сильвинита (рис.8). Очевидно, в некоторые неблагоприятные годы садка сильвина вообще не происходила; в другие же сильвин выпадал, но вскоре растворялся. Об этом свидетельствуют остатки не полностью растворенных зерен сильвина или же красные нерастворимые остатки железистых включений.

В других годовых слоях, наоборот, встречаются два и даже три сезонных прослоя красного сильвина, разделенные прослоями мелкозернистой каменной соли (рис.9). Последняя часто бывает голубой (точнее, с голубыми или синими каемками по краям зерен).

5. Прослой, состоящий из одного ряда кристаллов галита, обычно зональных. В некоторых годовых слоях они лежат одним неплотным слоем в виде различной величины более или менее правильных кубов. Сверху они прикрыты глинисто-ангидритовым (или ангидрито-глинистым) прослоем. Отдельные кристаллы иногда бывают крупнее остальных (рис.5-г). В других годовых слоях кристаллы галита шестоватые ("зубовидные"), росли, по-видимому, не только до, но и после отложения глинисто-ангидритового прослоя, отчего он разорван и находится на разной высоте (рис.8).

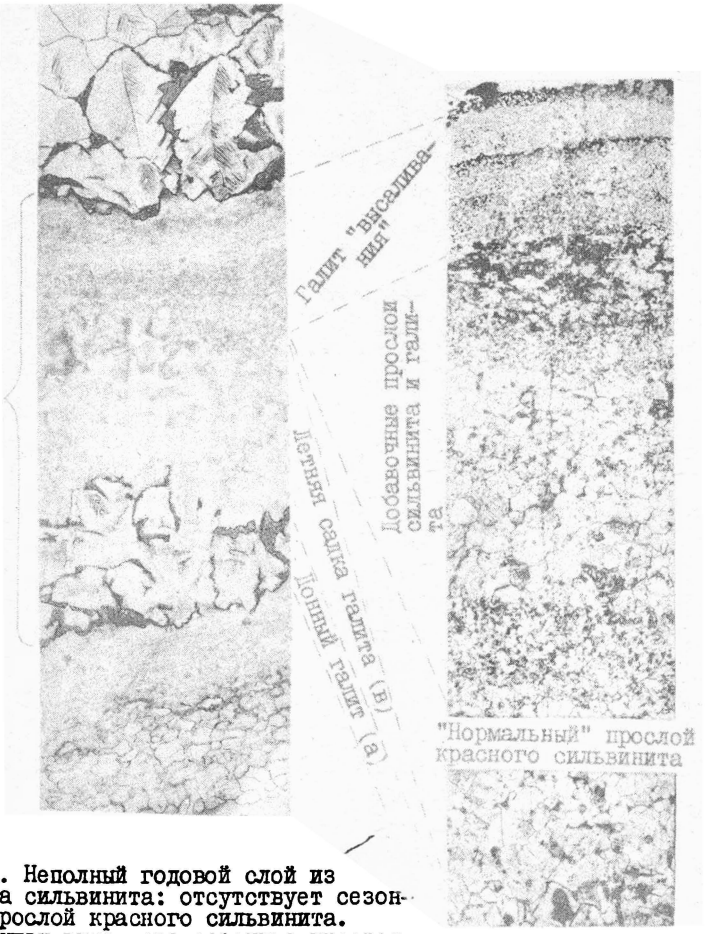



Рис.8. Неполный годовой слой из пласта сильвинита: отсутствует сезонный прослой красного сильвинита.
(Внизу видны два сезонные прослоя - галит "высаливания" и красный сильвинит - из нижележащего годового слоя, а вверху - прослой донного шестоватого галита с обрывками ангидрито-глинистого прослоя - из вышележащего годового слоя).

Шлиф, х 2. Проходящий свет.

а - донный галит; б - ангидрито-глинистый прослой

Рис.9. Сложный годовой слой из пласта сильвинита: вместо одного прослоя красного сильвинита и одного прослоя галита "высаливания" - в этом годовом слое имеется три прослоя красного сильвинита и три прослоя галита "высаливания". Шлиф, х 2. Проходящий свет

## Годовые слои карналлитовых пород

В карналлитовых породах Верхнекамского месторождения не наблюдается такой четкой годовой и сезонной слоистости, как в нижней каменной соли, красных и полосчатых сильвинитах. Объясняется это отчасти более сильными тектоническими нарушениями карналлитовых пород вследствие их большей пластичности. Однако в некоторых местах можно найти участки пластов, сохранивших более или менее правильную сезонную слоистость. Она мало заметна в "богатых" карналлитовых пластах, где преобладают годовые слои большой мощности (10-20, иногда до 30-40 см). Здесь тонкие глинисто-ангидритовые прослои расположены редко, а галит не образует самостоятельного прослоя. Он выделялся одновременно с карналлитом и в небольшом количестве. В "бедных" карналлитовых пластах, где большинство годовых слоев небольшой мощности (2-5 см), годовая слоистость более отчетливо и лучше сохранилась (рис.6) благодаря относительно большему содержанию галита (который менее пластичен).

Последовательность залегания сезонных прослоев в полном годовом слое карналлитовой породы следующая:

1. Ангидрито-глинистый (или глинисто-ангидритовый) прослой. Мощность 1-3 мм (рис.6-а).

2. Прослой каменной соли среднезернистой, белой, с остатками скелетно-зональной структуры новосадки. Мощность 0,3-2 см (рис.5-б).

3. Прослой карналлита средне- и крупнозернистого, различных оттенков оранжево-красного цвета, реже желто-оранжевый. Окраска пятнистая, вследствие неравномерного распределения красящих микровключений в бесцветном карналлите. Зерна изометричные, иногда пластинчатые. Примесь галита "высаливания" и "высаливания - обрастания". Мощность различная - от 1-2 до 30-40 см (рис.6-г)[1].

4. Прослой каменной соли тонко- и мелкозернистой, буроватой, розоватой, красновато-бурой. Микроструктура типа галита "высаливания" (рис.6-в). Мощность 0,5-5 см.

5. Прослой карналлита, состоящий из одного или нескольких рядов темно-красных, вертикально стоящих боченковидных кристаллов карналлита. В некоторых слоях они образуют шишковидные сростки (рис.6-г). Мощность прослоя 0,5-10 см.

---

1) В годовом слое карналлитовой породы, изображенном на рис.6, в нижней части прослоя "д" карналлит замещен сильвином.

В некоторых годовых слоях мощность третьего прослоя (карналлита) незначительна. Иногда на его месте остаются лишь корродированные (реликтовые) зерна карналлита или их нерастворимые остатки (красные железистые включения). В таких годовых слоях имеется лишь нижний карналлитовый прослой (г) - один ряд крупных бочонковидных кристаллов темно-оранжево-красного цвета. Из таких неполных годовых слоев состоит, например, маломощный первый слой пласта В (Вахрамеева, 1956, стр.290, рис.7). В других, более редких, случаях отсутствует и этот карналлитовый прослой, и годовой слой оказывается сложенным только каменной солью и тонким ангидрито-глинистым (глинисто-ангидритовым) прослоем. Обычно такие годовые слои залегают пачками по 4-7 слоев и свидетельствуют о более влажных периодах, когда карналлит не отлагался или не сохранялся (Вахрамеева, 1956, стр.290-295, рис.7, 9, 10).

## Обсуждение результатов и выводы

Точная расшифровка генезиса каждого прослоя соляных пород Верхнекамского месторождения не всегда удается.

Однако уже с достаточной степенью вероятности можно установить время образования наиболее характерных сезонных прослоев годового слоя (табл.I).

### Весенние отложения

Ритмичное залегание тонких (I-3 мм) ангидрито-глинистых (или глинисто-ангидритовых) прослоев с примесью растительного детрита дает основание считать их сезонными образованиями. Глинистый материал поступал в солеродный бассейн, по всей вероятности, с весенними водами. (Эоловый путь не дал бы такой четкой ритмичности). Все виды ангидрита в этих прослоях (микрозернистый, щетки призматических кристаллов, выступающие из глинистых прослоев, округлые желваки и пр.) кристаллизовались, вероятно, немного позднее, в раннюю стадию диагенеза. Но материал для их образования приносился также главным образом с весенними водами в виде ионов $Ca^{++}$ и $SO_4$. Небольшое количество их поступало также при осенне-зимних паводках, о чем говорят тончайшие прослои ангидрита (иногда обогащенные карбонатами), залегающие в тонко- и мелкозернистых прослоях каменной соли.

Включения сернистого железа в виде: а) мельчайших черных

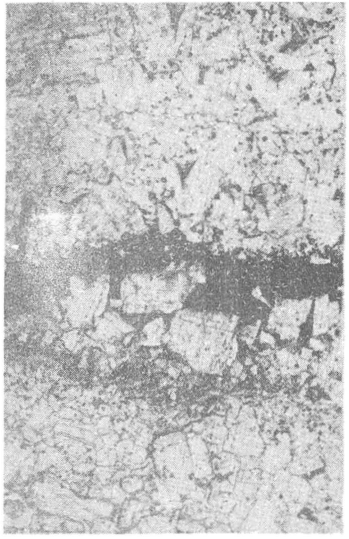
Предполагаемое время образования сезонных прослоев полного

| Породы \ Предполагаемое время отложения | I<br>Донные образования (ранняя весна, весна, начало лета) | II<br>Весенние отложения |
|---|---|---|
| Нижняя каменная соль, а также пласты каменной соли, залегающие между пластами калийных пород | Каменная соль средне- или крупнозернистая, кубического или шестоватого облика (зубовидная), зональной структуры, с белым рисунком "елочки" или "перистая". Серая, бурая с белыми пятнами. Мощность 0,5–4 см | Ангидрито-глинистый или глинисто-ангидритовый прослой). Большей частью разорван и приподнят на разную высоту растущими снизу кристаллами донного галита. Цвет серый, темно-серый. Примесь бурого или черного детрита. Часто с пиритом и карбонатами. Мощность 0,5–5 мм |
| Красный и полосчатые сильвиниты | Каменная соль средне- и крупнозернистая, кубического или шестоватого облика ("зубовидная") зональной структуры (с белым рисунком "елочки" или "перистая"). Мощность 0,5–4 см. В некоторых годовых слоях пластов Крш и А – остатки карналлитовых "шишек", замещенные галитом и сильвином | Ангидрито-глинистый (или глинисто-ангидритовый) прослой. Аналогичен прослою каменной соли |
| Карналлитовые породы | Карналлит темно-красный. Один или два ряда крупных (0,5–4 см) боченковидных кристаллов. Иногда в виде шишковидных конкреций и наростов. Мощность 0,5–4 см | Ангидрито-глинистый (или глинисто-ангидритовый) прослой. В отличие от годовых слоев каменной соли и сильвинитов здесь он не бывает разорван и покрывает сплошным тонким слоем зубчатую поверхность донного карналлита, выполняя углубления между вершинами боченковидных кристаллов карналлита. Мощность 0,5–4 мм |

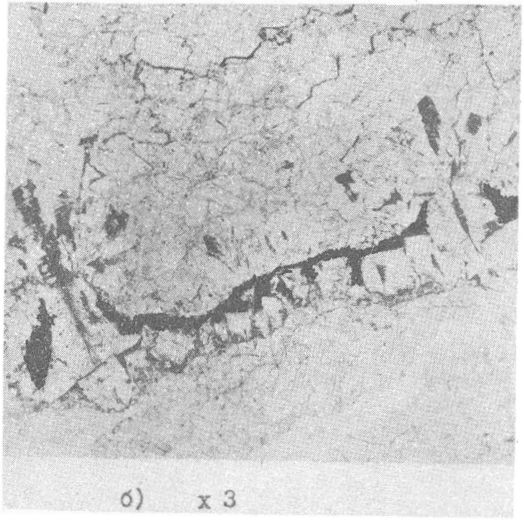
Таблица I

годового слоя соляных пород Верхнекамского месторождения

| III | IУ | У |
|---|---|---|
| Летние отложения | Осенние или осенне-зимние отложения | Высаливание при смешении или концентрированных морских вод, или паводковых вод, содержащих хлористый натрий, с основной рапой бассейна |
| Каменная соль белая, средне- или крупнозернистая. Сложена изометричными, иногда зубовидными зернами с матово-белыми остатками скелетно-зональной структуры ("воронок" или "лодочек", также иногда наз. "мелкопористой"). Мощность I-7 см | Четкий прослой отсутствует | Каменная соль тонко- или мелкозернистая, иногда среднезернистая, по простиранию переходящая в гигантокристаллическую ("шатовую"). Бесцветная. Мощность 0,5-7 см |
| Каменная соль белая, желтоватая, средне- или крупнозернистая. По структуре аналогична соответствующему прослою каменной соли. Мощность обычно меньше. Возможна частичная садка сильвина | Сильвинит мелко- и среднезернистый, темно-сургучно-красный, оранжево-красный, светло-красный до розоватого. Зерна изометричные или шестоватые, вытянутые по наслоению (последние в темно-красных разностях). В светлоокрашенных разностях красящие включения расположены по краям зерен. Мощность 0,5-8-I0, редко I5 см | Каменная соль. Тонкозернистая, буроватая; мелкозернистая бесцветная или голубоватая. Первая со структурой галита "высаливания", вторая - "высаливания-обрастания" или "высаливания-интенсивного обрастания". Как правило, 2-3 тончайшие прослоя ангидрита. Переменное количество карбонатов в верхней или средней части. Мощность 0,5-3 см |
| I. Каменная соль средне- и крупнозернистая скелетно-зональной структуры. Мощность 0,5-3-5 см<br>2. Карналлит средне- или крупнозернистый, обычно пятнистый, оранжево-красного, желто- красного цвета, реже бледно-желтый до бесцветного. Зерна изометричные или пластинчатые. Мощность I-I5-20 см | | Каменная соль тонкозернистая, буроватая, красноватая. Микроструктура - галит "высаливания". В некоторых годовых слоях - ксеноморфные зерна карналлита. Мощность 0,5-2-3 см |



а) x 4



б) x 3

в) x 2

**Рис.10. Различные стадии роста кристаллов донного галита:**

а) кубические кристаллы выросли под глинистым прослоем;
б) два кристалла прорвали глинистый прослой и внедрились в вышележащий прослой летней садки галита;
в) кристаллы донного галита приподняли и прорвали глинистый прослой и внедрились в прослой летней садки галита.

Шлифы, проходящий свет

звездчатых стяжений - "ежиков" (мельниковита?), б) немного более крупных также звездчатых стяжений тонкозернистого пирита, в) мелких кристаллов пирита, нередко расположенных цепочками, по всей вероятности, образовались в донном илу, еще до захоронения слоя. На это указывает ряд признаков:

I) пиритизацией обычно охвачен не весь глинистый прослой, а только тончайшие верхняя и нижняя поверхность его. Иначе говоря, мощность пиритизированного слоя измеряется долями миллиметра при мощности глинистых прослоев в I-3 мм;

2) количество сернистого железа неодинаково в разных годовых слоях одного пласта. Это говорит о том, что пиритизация происходила в еще незахороненном осадке и каждый год характер этого процесса несколько изменялся. Если же предположить, что восстановление железа происходило в захороненных слоях, то, поскольку условия в таком случае для всех слоев одинаковы, пиритизация носила бы однообразный характер;

3) послойное расположение стяжений сернистого железа и отсутствие его по секущим трещинам также указывает на сравнительно раннее его образование.

Сравнительно много пирита, приуроченного к ангидрито-глинистым прослоям: в пластах красных сильвинитов, в пласте полосчатого сильвинита А (в участках, находящихся под сильвинитом пласта Б), в пластах пестрых сильвинитов и особенно много в участках тех же пластов, но сложенных каменной солью (так называемых участках "замещения сильвинитов каменной солью").

В карналлитовых породах пирит не встречается. Также очень мало его в полосчатом сильвините А в участках, находящихся под карналлитом пласта Б.

Летние отложения

I. В пластах каменной соли летняя садка галита отличается от серой донной соли своим белым цветом и беспорядочным расположением зерен с остатками "воронок" скелетно-зональной структуры в виде матово-белых включений. Мощность этих прослоев иногда доходит до 7 см.

2. Летняя садка карналлита отличается от донного карналлита также своей более светлой окраской, пятнистой от неравномерного

расположения красных и желтых железистых включений. Мощность ее доходит до 15-20 см.

Пятнистость является результатом кристаллизации в несколько этапов: частичного растворения карналлита и дорастания в отложившемся рыхлом осадке, а также возможно в более поздние стадии диагенеза. На это указывает неправильное зональное расположение железистых включений: центральные части зерен, как правило, темно-красные, оранжево-красные от большого количества чешуек гематита и желтых волосовидных включений гётита; следующая зона - желтый карналлит с густой сетью желтых волосовидных включений; третья зона - бесцветный карналлит без включений (или с небольшим количеством).

3. Вопрос о том, происходила ли массовая летняя садка сильвина, еще не ясен.

М.Г.Валяшко и Е.Ф.Соловьева (1953) показали возможность кристаллизации хлористого калия при испарении рассолов морского типа при 25°С. "Полученный экспериментальный материал, - говорят эти авторы, - дает основание предполагать возможность первичного выделения сильвина при образовании соляных отложений из нормальной океанической воды и ликвидирует существовавший до сего времени разрыв между действительным распространением сильвина в калийных отложениях и той его ролью, которая вытекала из данных диаграмм Я.Г.Вант-Гоффа".

По Г.Г.Уразову, "нормальная структура сильвинита, выкристаллизовывающегося при постоянной температуре, должна бы характеризоваться равномерным распределением в его массе отдельных кристалликов поваренной соли и сильвина. ...Полосчатую структуру сильвинита скорее всего можно объяснить резкими годичными колебаниями температур - быстрым повышением температуры с весны и падением ее осенью".

В Верхнекамском месторождении нижняя сильвинитовая зона сложена тонкослоистыми сильвинитами, в которых резко отделяются сезонные прослои каменной соли и сильвинита. Поэтому, принимая во внимание указанные геохимические исследования, можно предполагать, что в период формирования сильвинитовой толщи летняя садка сильвина, если и происходила, то в небольшом размере.

Осенние или осенне-зимние отложения

По О.Д.Кашкарову (1956), в современных озерах осенний период садки солей вызывается понижением "растворимости при понижении температуры, поскольку в этот период испарение практически прекращается, и рассолы разбавляются под влиянием осадков, а часто и конденсации. Поэтому мощность осенней садки зависит от высоты слоя охлаждаемого рассола и будет различной по акватории озера, достигая максимума в наиболее глубоких местах . По сравнению с периодом летней садки количество образующихся твердых солей в осенний период более чем ограничено" (стр.31).

Как известно, температурный коэффициент растворимости хлористого натрия низок: при нагревании от $0^0$ до, например, $60^0$С растворимость его в воде повышается всего на 0,4%, в то время как растворимость хлористого калия при таком же нагревании повысится на 9,5%, т.е. почти в 24 раза больше, чем хлористого натрия[1].

На основании сказанного выше нельзя ожидать обильной осенней садки галита. Если в годовых слоях каменной соли Верхнекамского месторождения она и сохранилась, то мы не можем отличить ее от летней садки.

Что касается сильвина, то, наоборот, массовая садка сильвина происходила, по всей вероятности, осенью и зимой.

Температурный коэффициент растворимости карналлита также высок.

Поэтому садка карналлита могла происходить не только летом, но и при похолодании. Например, нами наблюдалась садка карналлита на озере № 5 (промыслы Карабогазсульфат), куда стекали остаточные рассолы после искусственной садки мирабилита. В конце октября после холодной штормовой погоды на поверхности рапы плавали пластинчатые сростки кристаллов карналлита, а со дна волнами выбрасывались на берег крупные (0,5–1 см) зерна карналлита.

В годовых слоях карналлитовых пород летнюю и зимнюю садки карналлита трудно различить.

Садка карналлита, очевидно, так же как и сильвина, прерыва-

1) Рассчитано по данным справочника по растворимости солевых систем. т.3, Л., 1961.

лась притоком хлор-натриевых вод, "высаливающих" галит, но поверхность прослоев карналлита не такая "сглаженная", как сильвинитовых. В тонкозернистом галите "высаливания" встречаются нередко зерна карналлита с неправильными зубчатыми контурами.

Отложения из осенне-зимних поступлений хлорнатриевых рассолов, а также, возможно, из ранне-весенних

Залегающая в верхних частях годовых слоев тонко-, мелко- или среднезернистая каменная соль (галит "высаливания-обрастания" и "высаливания - интенсивного обрастания"), по всей вероятности, отлагались из осенне-зимних притоков, содержащих хлористый натрий. Приток этих вод обычно прерывал садку сильвина и частично растворял его. Об этом говорит ровная, как правило, поверхность сильвинитовых прослоев.

В результате смешения хлорнатриевых рассолов с рапой солеродного бассейна, насыщенного по хлористому калию, происходило быстрое "высаливание" галита в виде мельчайших скелетно-зональных кубических кристаллов (рис.I). Иногда они обрастали стекловидным галитом (микроструктура "высаливания-обрастания", рис.2). В нижней каменной соли среднезернистая соль этих прослоев по простиранию нередко сменяется гигантозернистой ("шатовой") солью (рис.7). В литературе высказаны разные предположения о ее происхождении: перекристаллизация гидрогалита (Валяшко, I944; Фивег, I948); летняя садка (Дубинина, I950); зимняя садка (Чирвинский, I948; Вахрамеева, I956).

Донные образования

I. Происхождение прослоя серой крупнозернистой шестоватой или кубической каменной соли (рис.4-г, рис.5-г) нам представляется несколько иным, чем это описывается в литературе. Напомним, что по М.Г.Валяшко (I95I, I952, I962) шестоватые кристаллы галита ("зуб соли") - это бывшие "воронки" или "лодочки" галита, зародившиеся на поверхности рапы при летнем испарении, упавшие на дно и продолжавшие свой рост вверх вдоль одной или двух тройных осей.

Просмотр большого количества шлифов подтвердил высказанное ранее (Вахрамеева, I956, стр.282) предположение о том, что шесто-

ватые кристаллы галита являются донным образованием. На это указывает положение ангидрито-глинистых прослоев, которые, как правило, прикрывают сверху шестоватые кристаллы галита. Если бы кристаллы этого прослоя зародились на поверхности рапы при летнем испарении, то они попали бы под ангидрито-глинистый прослой, отложившийся, по всей вероятности, из весенних паводковых вод. Сопоставляя шлифы разных годовых слоев с неодинаковым развитием кристаллов галита, залегающих под ангидрито-глинистым прослоем, мы проследили различные стадии их роста. На рис.10 видны ряды кубических кристаллов галита, прикрытых темным ангидрито-глинистым прослоем. На первом рисунке (рис.10-а) все кристаллы галита находятся под ним. На втором рисунке (10-б) видно, что два кристалла при своем дальнейшем росте прорвали глинистый прослой и внедрились в вышележащий прослой каменной соли. На третьем рисунке (10-в) можно видеть, что большинство кристаллов прорвало глинистый прослой и приподняло его обрывки на разную высоту.

К аналогичному выводу пришел и В.Готтесман (1965) при изучении стассфуртских калийных месторождений: "угол куба перпендикулярно слоистости... опровергает беспорядочную садку галита с поверхности рассола. Рост кристалла идет от зародыша, находящегося на дне цехштейнового моря, перпендикулярно к дну".

2. В красных и полосчатых сильвинитах аналогичный прослой донной каменной соли (рис.5-г) также находится под ангидрито-глинистым прослоем и также нередко приподнимает и прорывает его (рис.8-г).

3. В карналлитовых породах описанному выше прослою серой крупнозернистой соли, залегающей под ангидрито-глинистым прослоем, соответствует, очевидно, прослой темно-красного карналлита, сложенный боченковидными кристаллами, стоящими вертикально и прикрытыми темно-серым ангидрито-глинистым прослоем (рис.6-г). Однако в отличие от каменной соли и сильвинитов кристаллы карналлита никогда не прорывают глинистого прослоя, который покрывает их, заполняя углубления между кристаллами (рис.6-а). Прекращение роста боченковидных кристаллов можно объяснить тем, что после разбавления поверхностного слоя рапы весенними водами и последующим сгущением при летнем испарении началась садка галита, которая

покрыла сплошным слоем ангидрито-глинистый прослой с донным карналлитом под ним. Поэтому рассолы, насыщенные в конце лета по карналлиту, не могли доставлять добавочное питание для дальнейшего роста кристаллов донного карналлита.

При формировании же толщи нижней каменной соли, а также нижней сильвинитовой зоны в донные прослои галита, покрытые тонким ангидрито-глинистым прослоем, очевидно, могли проникать рассолы, насыщенные по хлористому натрию в летнее время. Поэтому нередки случаи, когда кристаллы донного галита продолжали расти во время летней садки галита, приподнимали и прорывали тонкий ангидрито-глинистый прослой и внедрялись в прослой новосадки.

## Заключение

Из всех соляных месторождений Союза Верхнекамское месторождение является уникальным не только по своим размерам. Поразительна сохранность в течение сотен миллионов лет остатков первичных седиментационных структур. Несмотря на тектонические нарушения, особенно в более пластичной карналлитовой породе, годовые слои соляных пород в основном (иногда только в обрывках слоев) не утратили своей первоначальной слоистости. Процессы диагенеза изменили лишь частично первоначальную текстуру сезонных прослоев, например, в прослое летней садки беспорядочно упавшие скелетные "воронки" галита вскоре же были сцементированы прозрачным полнокристаллическим галитом, выделившимся из межкристальной рапы. В карналлитовых и сильвинитовых прослоях труднее различить первичную и вторичную структуру зерен: карналлит выделялся из рапы, по-видимому, в виде пластинчатых кристаллов, в случае быстрого испарения, и в форме боченковидных кристаллов при медленной кристаллизации на дне водоема. От нижней каменной соли и до карналлитовой зоны включительно с поразительным постоянством выдерживается одна и та же последовательность сезонных прослоев годового слоя (в тех участках, конечно, где порода не раздроблена и отдельные прослои не выжаты при складкообразовании).

Однако эта последовательность и четкая текстура годовых слоев не наблюдается: в нижних горизонтах нижней каменной соли, в покровной каменной соли, а также в пластах каменной соли, залегающих между карналлитовыми пластами. Это и понятно: в начале

формирования соляной залежи условия садки были еще неустановившимися, а при отложении покровной каменной соли также неустойчивыми, вследствие начавшегося рассолонения бассейна. Что касается межпластовых солей, то встречающиеся нередко остатки от растворения калийных минералов указывают на то, что садка этих минералов происходила, но они растворялись в следующем же неблагоприятном сезоне.

Изучение годовой слоистости соляных пород Верхнекамского месторождения поможет расшифровать генезис других соляных месторождений, иногда более молодых, но с худшей сохранностью первичных соляных структур.

В настоящей статье мы не касаемся изменений годовых слоев в результате многолетних и вековых колебаний климата. Громадный фактический материал по этому вопросу должен быть освещен в специальной работе.

## Литература


1. Валяшко М.Г. Структурные особенности отложений современного галита. Минерал.сб.Львовского геол. об-ва, 1951, № 5
2. Валяшко М.Г. Галит, основные его разности, встречаемые в соляных озерах, и их структура. Тр.ВНИИГалургии, в.23, 1952.
3. Валяшко М.Г. и Соловьева Е.Ф. О кристаллизации сильвина при испарении морской воды. Тр.ВНИИГалургии, в.27, 1953.
4. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности образования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ, 1962.
5. Вахрамеева В.А. К стратиграфии и тектонике Верхнекамского месторождения. Тр.ВНИИГалургии, в.32, 1956.
6. Вахрамеева В.А., Горкун О.П. Петрографическое описание пород подсолевой толщи и нижней каменной соли Верхнекамского месторождения. Тр.ВНИИГалургии, 40, 1960.
7. Дубинина В.Н. Галит из Верхнекамского месторождения. ДАН СССР, 79, 5, 859 (1950).
8. Кашкаров О.Д. Садка солей в соляных озерах. Тр.ВНИИГалургии, в.32, 1956.
9. Справочник по растворимости солевых систем. т.3, Л., „Химия", 1961.

I0. Уразов Г.Г. О порядке отложения солей Соликамского калиевого месторождения. Тр.ГГРУ, в.43, 1932 .
II. Фивег М.П. О годовом цикле седиментации каменной соли Верхнекамского месторождения. ДАН СССР,т.6I,вып. 6, I087, 1948 .
I2. Чирвинский П.Н. Ритмы отложения верхней толщи подстилающей каменной соли Соликамского месторождения. Изв.Естественнонаучного института при Молотовском ун-те,т. XII, вып.7, 1948.

Р.Э.Шлеймович

## БРОМ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геохимия соляных пород Верхнекамского месторождения калийных солей изучается уже давно. Первые работы, результаты которых были опубликованы Ю.В.Морачевским (I2) , преследовали цель дать предварительную характеристику химического состава пород. Накопление данных по геологическому строению месторождения и химическому составу пород позволило Ю.В.Морачевскому (I6) дать общую характеристику условий отложения солей в Верхнекамском солеродном бассейне.

Помимо изучения макросостава изучалось также и содержание в соляных породах некоторых рассеянных элементов, в частности брома[I)].

В I928 и в последующих годах содержание брома в карналлитовых породах Соликамска было определено Ю.В.Морачевским и А.Н.Федоровой (I9,20) , Н.Н.Ефремовым и А.А.Веселовским (9) и другими. К этому же периоду относятся и первые сведения о характере распределения брома по разрезам вскрытых к тому времени частей месторождения. В дальнейшем к распределению брома возвращались неоднократно, и данных по содержанию брома в породах Верхнекамского месторождения накоплено много. Но эти данные относятся, главным образом, к штуфным образцам, включающим несколько годовых слоев или к бороздовым пробам, объединяющим иногда целый слой или пласт. Поэтому, когда во ВНИИгалургии (Ленинград) вновь

I) Здесь и далее под словом бром подразумевается бром-ион.

было поставлено комплексное изучение пород месторождения (под общим руководством доктора геолого-минералогических наук М.П.Фивега), то объектом геологического, минералого-петрографического и геохимического исследования стал годовой слой и сезонный прослой годового слоя. В предлагаемой статье приводятся результаты изучения содержания брома в породах, в интервале от подошвы подстилающей каменной соли до кровли пласта В по соликамскому и березниковскому участкам. Полученные данные позволили сделать некоторые выводы о генезисе соляных пород указанных участков месторождения на основании геохимических методов исследования.

Геологическое изучение проводилось М.П.Фивегом, Г.М.Коноваловой и Е.Б.Шуйгиной; минералого-петрографическое - В.А.Вахрамеевой, геохимическое - Р.Э.Шлеймович. Химические анализы выполнены, в основном, В.П.Ерехович и А.И.Добровой, а также Г.М.Гарбадеевой и Е.М.Соколовой.

Автор неоднократно пользовался консультацией доктора геолого-минералогических наук М.П.Фивега, кандидата химических наук Е.М.Петровой и ст.научного сотрудника В.А.Вахрамеевой, которым, пользуясь случаем, приносит свою благодарность.

## Краткие сведения о строении галогенной толщи Верхнекамского месторождения

Галогенные породы Верхнекамского месторождения отложились в нижнепермское время. По разрезу этих пород выделяется несколько зон (снизу вверх).

Нижняя каменная соль, лежащая над глинисто-ангидритовой толщей. Затем идет зона калийных солей, подразделяющаяся на две подзоны: сильвинитовую, лежащую над нижней каменной солью, и карналлитовую. Над карналлитовой подзоной залегает покровная каменная соль и еще выше переходная толща - глинисто-мергелистая порода с несколькими пластами каменной соли. Над переходной толщей лежат породы, не содержащие галогенных отложений.

Сильвинитовая и карналлитовая подзоны представляют собой чередование пластов калийных солей и пластов каменной соли, так называемой межпластовой каменной соли.

В сильвинитовой подзоне четыре калийных пласта. Три нижних

пласта по окраске сильвинитов получили название "красные" - обозначение Кр. Это пласты (снизу вверх): Кр Ш, сложенный тремя слоями - Кр $Ш^{в}$, Кр $Ш^{б}$ и Кр $Ш^{а}$, разделенными пластами каменной соли; пласт Кр П, сложенный семью слоями (от 7-го до I-го); пласт Кр I. Сильвинит верхнего калийного пласта сильвинитовой подзоны - пласт А - называют полосчатым.

Межпластовая каменная соль сильвинитовой подзоны обозначается: Кр $Ш^{в}$ - Кр $Ш^{б}$; Кр $Ш^{б}$ - Кр $Ш^{а}$ и т.д.

Калийные пласты карналлитовой подзоны обозначаются (снизу вверх) Б, В, Г и т.д. Межпластовая каменная соль карналлитовой подзоны обозначается Б-В, В-Г и т.д. Каждый пласт карналлитовой подзоны сложен (по простиранию) или пестрым сильвинитом или карналлитовой породой.

Месторождение вытянуто в меридиональном направлении. Площадь его разделена на ряд эксплуатационных участков. Соликамский находится в северной части месторождения, березниковский - в центральной.

Верхнекамское месторождение относится к бессульфатным, единственным сульфатным минералом является ангидрит.

Породы Верхнекамского месторождения ритмично-слоистые. В них четко различаются годовые слои, которые можно проследить на десятки километров. Внутри годовых слоев выделяются прослои, относящиеся к сезонным образованиям. По данным В.А.Вахрамеевой (5), полный годовой слой сильвинитов и карналлитовых пород состоит из следующих сезонных прослоев (снизу вверх):

I. Глинисто-ангидритовый прослой - образование весеннего периода, когда паводковые воды приносили терригенный материал; отстаиваясь, он образовывал тонкие ангидрито-глинистые прослои, разделяющие годовые слои.

2. Перистый галит - летняя садка; образуется при испарении на поверхности рассола.

3. Сильвинит или, соответственно, карналлит[I] - образование осенне-зимнего периода.

4. Зернистый галит - время образования осень-зима или ранняя весна.

---

I) Под карналлитом подразумевается карналлитовая порода.

5. Донные образования представлены галитом в сильвинитовых пластах и карналлитом в карналлитовых.

Не все годовые слои являются полными: в части из них отсутствует тот или иной сезонный прослой.

Петрографической характеристике пород Верхнекамского месторождения посвящено много работ. Здесь мы приведем лишь самое общее описание пород, слагающих интересующие нас сезонные прослои.

Прослои перистой каменной соли сложены матово-белыми зубовидными кристаллами галита с небольшим количеством вкраплений ангидрита.

Зернистая каменная соль бесцветная или слегка желтоватая, иногда встречаются прослои, окрашенные в голубоватый цвет; вверху прослоя обычно тонкие ангидритовые прослойки. Величина зерен галита высаливания (см.ниже) 0,I-0,25 мм; величина зерен галита высаливания - обрастания (см.ниже) - средне- и крупнозернистой каменной соли 0,25-5 мм.

Сильвиниты разнообразны по структуре и окраске. В пластах красных сильвинитов встречаются сургучно-красные или красные сильвиниты с большим количеством красящих включений окислов железа; величина зерен от долей мм до 4-5 мм; розовые сильвиниты, содержащие меньшее количество красящих включений, величина зерен 5-8 мм.

В пласте полосчатых сильвинитов, по описанию В.А.Вахрамеевой (4), наблюдается (вверх по разрезу) уменьшение количества красящих включений, появление кристаллов молочно-белого сильвина, увеличение крупности зерен.

Для пестрых сильвинитов характерно небольшое количество красящего вещества, которое часто образует каемки по периферии кристаллов молочно-белого сильвина, слагающих породу вместе с бесцветным и синим галитом. Величина зерен I0-20 мм. Изменение окраски сильвинитов от сургучно-красного до светлого и увеличение крупности зерен направлено снизу вверх по разрезу месторождения. В.А.Вахрамеева отмечает, что почти в каждом пласте встречаются годовые слои, сильвиниты которых по окраске и величине кристаллов отличаются от большинства сильвинитов данного пласта и приближаются к сильвинитам пласта, образовавшегося позднее.

По полученным нами для упомянутых выше разрезов данным,

содержание KCl в сезонных прослоях сильвинитов колеблется в пределах 21–98%; содержание нерастворимого в воде остатка, как правило, не превышает 1%.

Карналлитовая порода (размер зерен карналлита 4–7 до 10–15 мм) различной окраски – бесцветная, лимонно-желтая, оранжевая, красная. Сложена галитом и карналлитом; содержание последнего в сезонных прослоях составляет 49–98%. Сильвин чаще отсутствует или содержится в количестве от нескольких десятых долей процента до нескольких процентов. Прослои, сложенные тремя минералами – карналлитом, сильвином и галитом, являются исключением.

Использование распределения брома в соляных породах в качестве генетического показателя основано на законах поведения брома при кристаллизации хлоридов из растворов, содержащих хлориды и бромиды натрия, калия и магния.

Как известно, при концентрировании морской воды бром в виде собственных минералов, бромидов, не выделяется. В виде изоморфной примеси он входит в состав хлоридных минералов – галита, сильвина, карналлита и других, замещая ион хлора в кристаллической решетке этих минералов. Экспериментальное изучение этого процесса показало, что количество изоморфно включенного брома не случайно: оно зависит от природы кристаллизующегося хлорида и от содержания брома в растворе. Каждый хлоридный минерал обладает только ему присущей способностью захватывать при своей кристаллизации из раствора бром. Эта способность характеризуется так называемым коэффициентом распределения – имеется в виду распределение брома между уходящими в твердую фазу кристаллами и раствором.

Количественную сторону этого явления впервые изучил Бёке (37) и тогда же, в 1908 году, применил результаты своих исследований к геохимическому изучению германских месторождений калийных солей.

Коэффициент распределения брома между фазами Бёке выразил отношением $\frac{100 \times \text{mol Br}}{\text{mol Br} + \text{mol Cl}}$ отдельно для раствора (обозначение $C_2$) и для смешанных кристаллов (обозначение $C_{кр}$).

Исследованиями Бёке установлено, что с увеличением содер-

жания брома в растворе возрастает и содержание брома в смешанных кристаллах. Бёке нашел, что при одном и том же содержании в растворе брома кристаллы хлоридов калия и натрия захватывают больше брома, если в растворе присутствует хлорид магния. Это не было подтверждено последующими работами ряда авторов. Изучая влияние температуры на процесс изоморфного смешения, Бёке нашел, что для хлоридов и бромидов натрия и калия повышение температуры до 45°С сколько-нибудь заметного влияния не оказывает. Для карналлита, по данным Бёке, наблюдается повышение способности захвата брома при более высокой температуре.

Следует отметить, что Бёке работал с растворами, содержащими во много раз больше брома, чем морская вода, сгущенная даже до садки бишофита. При таком высоком содержании брома картина распределения его между твердой и жидкой фазами, как показал позднее С.К.Чирков, будет иной, чем при содержании брома в растворе не выше I%, т.е. соизмеримым с содержанием брома в морской воде различных степеней сгущения.

Начиная с 1934 г., советские исследователи провели ряд экспериментальных работ по изучению закономерностей изоморфного смешения хлоридов и бромидов натрия, калия и магния. Исследования проводились как на синтетических, так и на природных растворах, главным образом для малых содержаний брома.

Н.А.Шлезингер и Ф.П.Зоркин (33), исследуя распределение брома при концентрировании рапы озера Эльтон, изучали влияние добавки магнезиальных солей. Авторы, в противоположность Бёке, пришли к выводу, что магний снижает содержание брома в кристаллах галита.

Большое количество работ в этой области принадлежит С.К.Чиркову с сотрудниками (26-32). По их данным коэффициент распределения не зависит от присутствия в растворе других макрокомпонентов данного гомологического солевого ряда; является прямолинейной функцией температуры. Для характеристики способности хлоридных минералов захватывать из раствора бром С.К.Чирков предложил величину $J$, представляющую собой отношение весового содержания брома в смешанных кристаллах к весовому содержанию брома в сухом остатке раствора:

$4^{x}$ - 1055

$$J = \frac{Br \text{ кристалл (вес.\%)}^{1)}}{Br \text{ сухой остаток раствора (вес.\%)}}.$$

По данным С.К.Чиркова, способность захватывать из раствора бром увеличивается в направлении галит–сильвин–карналлит–бишофит.

Дальнейшим шагом на пути использования содержания брома в соляных отложениях как генетического показателя явилась работа М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной

Авторы более четко чем другие исследователи сформулировали основные положения, вытекающие из установленных закономерностей распределения брома при кристаллизации солей из морской воды. Эти положения изложены в упомянутой работе и здесь нет необходимости на них останавливаться.

Используя данные других исследователей и свои собственные (для галита), М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкина приняли следующие значения коэффициентов распределения брома для хлоридных минералов, кристаллизующихся при испарении морской воды нормального состава.

Таблица I

Коэффициенты распределения брома ( $J$ ) между твердой и жидкой фазами для хлоридных минералов (по М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной)

| Минерал | $J$ |
|---|---|
| Галит | 0,037 |
| Сильвин | 0,20 |
| Карналлит | 0,32[2)] |
| Бишофит | 0,42 |

М.Р.Блох и Дж.Шнерб (36), изучая распределение брома между фазами при изотермическом испарении синтетических растворов и воды

1) Эту величину С.К.Чирков назвал коэффициентом изоморфного смешения.

2) В цитируемой работе упоминаются результаты двух поставленных М.Г.Валяшко и Е.М.Петровой опытов, показавших, что по сравнению с карналлитом сильвин обладает большей способностью захватывать из раствора бром. Эти результаты в дальнейшем использованы не были.

Средиземного и Мертвого морей, нашли, что присутствие в растворе хлорида магния снижает захватываемое смешанными кристаллами количество брома и что при одном и том же соотношении в растворе между бромом и хлором сильвин захватывает больше брома, чем карналлит.

Последний вывод подтверждается также исследованием Т.В.Галаховской (7) поведения микрокомпонентов, в частности брома, при испарении морской воды.

У-Би-Хао (23) установил влияние хлорида магния на коэффициент распределения (в сторону снижения последнего) только для галита.

В 1962 году О.Брайтш и А.Г.Геррманн (38,39) вновь провели изучение распределения брома между раствором и кристаллами хлоридов. По содержанию брома (0,001-1,0%) и по соотношениям других компонентов растворы, подвергавшиеся изотермическому испарению, отвечали морской воде на разных стадиях концентрирования[1]. Их исследование подтвердило:

1) снижение величины коэффициента распределения для галита и сильвина в присутствии хлорида магния. Снижение величины коэффициенты распределения для галита происходит до тех пор, пока содержание $MgCl_2$ в растворе не достигнет $\sim$ 16%, что соответствует содержанию его в рассоле к концу отложения галитовой серии;

2) больший захват брома сильвином по сравнению с карналлитом при одинаковом соотношении в растворе между бромом и хлором. Пересчитав соответствующим образом (см.ниже) аналитические данные Бёке, авторы показали, что и Бёке получил то же самое.

Повышение температуры (опыты по кристаллизации велись при изотермическом испарении при 25, 55 и 83°) увеличивает способность хлоридов захватывать бром.

О.Брайтш и А.Г.Геррманн подвергли критике предложенные ранее другими авторами формы выражения коэффициентов распределения брома. Они указали, что коэффициенты $\frac{100 \cdot mol\ Br'}{mol\ Br' + mol\ Cl}$, которые Бёке рассчитывал раздельно для раствора и кристаллов, сопоставимы между собой только в тех случаях, когда в жидкой и твердой фазах имеются ионы одной валентности. Коэффициент рас-

I) Все исследователи предполагают идентичность состава воды пермского моря с составом современной океанической воды.

пределения

$$J = \frac{Br \text{ кристалл } (вес.\%)}{Br' \text{ сухой остаток раствора } (вес.\%)}$$

не является, по мнению авторов, однозначным, так как сухой остаток может содержать кристаллогидраты, и нет указаний, учитывается ли кристаллизационная вода.

Для расчета коэффициента распределения ими была предложена формула

$$"\beta" = \frac{Br \text{ кристалл } (вес.\%)}{Br \text{ раствор } (вес.\%)},$$

которая является однозначной и сопоставимой во всех случаях. В таблице 2 приведены значения коэффициента распределения " $\beta$ ", найденные О.Брайтшем и А.Г.Геррманном.

Таблица 2

Коэффициенты распределения брома " $\beta$ " между твердой и жидкой фазами по данным О.Брайтша и А.Г.Германна (для 25°С)

| Система | Твердая фаза | " $\beta$ " | Стадии испарения |
|---|---|---|---|
| $Na^{+} \parallel Cl^{-}\ Br^{-} + H_2O$ | Галит | 0,16 | |
| $Na^{+}, Mg^{++} \parallel Cl^{-}, Br^{-} + H_2O$ | -"- | 0,14 | Концентрация $MgCl_2$ в растворе ~ 3%; соответствует началу кристаллизации галита |
| -"- | -"- | 0,088 | Концентрация $MgCl_2$ в растворе ~ 11% |
| -"- | -"- | 0,073 | Концентрация $MgCl_2$ в растворе ~16%; отвечает приблизительно концу отложения галитовой серии |
| $Na^{+}, Mg^{++} \parallel Cl^{-}\ Br^{-} + H_2O$ | -"- | 0,073 | Концентрация $MgCl_2$ в растворе 25-28%; соответствует приблизительно области выделения карналлита |

Продолжение таблицы 2

| Система | Твердая фаза | "β" | Стадии испарения |
|---|---|---|---|
| $K^{+}\|\|Cl^{-}, Br^{-} + H_2O$ | Сильвин | 0,81 | |
| $K^{+}, Mg^{2+}\|\|Cl^{-}, Br^{-} + H_2O$ | -"- | 0,73 | Концентрация $MgCl_2$ в растворе 22-26% |
| -"- | Карналлит | 0,52 | |
| $Mg^{2+}\|\|Cl^{-}, Br^{-} + H_2O$ | Бишофит | 0,66 | |

Для отделения жидкой фазы от кристаллов галита и сильвина исследователи применили сложный способ - быстрая промывка дистиллированной водой, затем абсолютным спиртом, высушивание и измельчение кристаллов и повторная промывка спиртом и высушивание. Такая обработка может, как нам кажется, в какой-то мере изменить количество брома, изоморфно включенного в кристаллы хлоридов и, следовательно, исказить величину коэффициента распределения. Применение такого метода удаления приставшего к кристаллам раствора тем более непонятно, что полностью жидкая фаза не удаляется и поправка расчетным путем (по содержанию Mg) все же вносится. Расчетный метод определения количества приставшей жидкой фазы применялся и для твердых фаз, состоявших из карналлита или бишофита.

Чрезвычайно мало освещен в литературе вопрос о поведении изоморфно включенного брома при омывании кристаллов растворами, насыщенными по основному компоненту, но с содержанием брома большим или меньшим, чем содержание его в растворе, из которого кристаллизовались смешанные кристаллы.

Обработку смешанных кристаллов $NaCl$-$NaBr$ насыщенными растворами хлорида натрия, не содержащими брома, проводили Н.А.Шлезингер и А.В.Новоженова (34) и М.Г.Валяшко и Н.А.Шлезингер (3). При этом кристаллы теряли бром. Как показали эти исследования, система стремится прийти в равновесие путем перекристаллизации поверхностного слоя смешанных кристаллов, за счет этого освобождающихся от изоморфно подмешанного брома.

Уменьшение размера кристаллов резко увеличивает скорость выщелачивания брома. В 1944 году И.Д'Анс, Р.Кюн и Конаковский (41) провели опыты с карналлитом, которые, как отмечает Р.Кюн, доказали, что в кристаллической решетке карналлита происходит обмен бром- и хлор-ионами, причем система стремится достичь равновесия по брому.

Остановимся на генетических критериях, которыми пользуются при изучении генезиса соляных месторождений.

И.Д'Анс и Р.Кюн (35) считают (исходя из данных Бёке), что в первичных парагенетически выделившихся минералах отношение

$$Br_{галита} : Br_{сильвина} : Br_{карналлита} = 1:10:13,3.$$

Сравнивая с этим отношением отношение содержания брома в отдельных минеральных составляющих изучаемой породы, И.Д'Анс и Р.Кюн делают вывод о том, имело ли место преобразование какого-либо из минералов, слагающих данную породу. Очевидно, что в одном из минералов – галите – первичное содержание брома предполагается практически не меняющимся.

О.Брайтш и А.Г.Геррманн (40) на основании своих экспериментальных данных нашли, что отношение содержаний брома в парагенетически выделившихся минералах

$$Br_{галита} : Br_{сильвина} : Br_{карналлита} = 1:10:7.$$

Эти исследователи считают, что при проникновении рассолов в месторождение и преобразовании первично отложенных солей абсолютное содержание брома должно измениться во всех бромсодержащих минералах, входящих в состав породы. Но соотношение между содержаниями брома в отдельных минералах при этом не изменится. Критерием первичности хлоридов является, по мнению О.Брайтша и А.Г.Геррманна, абсолютное содержание брома в минералах.

М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкина (1) для генетической характеристики соляных пород предложили бромхлорное отношение. Этот фактор представляет собой увеличениеев 1000 раз отношение весовых процентов брома к хлору. Положив в основу: 1) коэффициенты распределения брома между жидкой и твердой фазами и 2) содержание брома в морской воде на разных стадиях ее сгущения, авторы рассчитали величины бромхлорного отношения минералов к,

исходя из этих величин, построили графики зависимости величины бромхлорного отношения от состава сильвинитов и галит-карналлитовых пород (см.рис. на стр.98-99). Положение на этих графиках точек, отвечающих значениям бромхлорного отношения исследуемых пород, дает возможность судить об их генезисе.

Здесь нет необходимости подробно останавливаться на этом вопросе: бромхлорным отношением как геохимическим критерием широко пользуются советские исследователи, изучая геохимию месторождений калийных солей. Напомним лишь, что на нижней границе очерченных на графиках областей лежат точки, соответствующие минимальным значениям бромхлорного отношения пород, сложенных солями, выпавшими из рассола в начале стадии насыщения последнего по сильвину или карналлиту. Положение на графике точки ниже очерченных областей указывает на обеднение породы бромом.

Рассмотренные графики имеют недостаток: пользуясь ими, невозможно следить за изменением распределения брома по разрезу пласта или месторождения в целом. Для этой цели Е.М.Петрова предложила пользоваться так называемым относительным бромхлорным коэффициентом ( R ). Последний рассчитывается как процент фактического бромхлорного отношения данной породы (К) от принятого за 100 значения минимального бромхлорного отношения ( N )

$$\frac{K \cdot 100}{N} = R\ \%.$$

Фактическое бромхлорное отношение рассчитывается по данным анализа, значение минимального находится по соответствующему графику для каждого данного состава породы. Для отсчета по графику во внимание принимаются только хлоридные минералы. Относительный бромхлорный коэффициент дает возможность, абстрагируясь от состава породы, судить о том, насколько содержание в ней брома отклоняется от нормального. (Подробнее см.статью Е.М.Петровой в настоящем сборнике).

Естественно, что для того чтобы выяснить, за счет какого минерала порода обеднена бромом, необходимо делать анализ отдельных минеральных составляющих. Однако пользуясь в качестве генетического критерия бромхлорным отношением, можно ограничиться небольшим количеством таких определений. Это имеет значение при детальном изучении распределения брома в соляных породах,

когда производится анализ большого числа проб.

Резюмируя сказанное, можно считать:

I) наиболее удачной является форма выражения коэффициента распределения, предложенная О.Брайтшем и А.Г.Геррманном,

2) коэффициент распределения для галита и сильвина[I] зависит от содержания в растворе хлорида магния,

3) коэффициент распределения для сильвина больше чем для карналлита.

Выбор коэффициентов распределения

Коэффициенты распределения мы будем в дальнейшем выражать формулой, предложенной О.Брайтшем и А.Г.Геррманном

$$"\beta" = \frac{Br_{\text{кристалл}}\ (\text{вес.}\%)}{Br_{\text{раствор}}\ (\text{вес.}\%)}$$

Какое значение будут иметь коэффициенты распределения $J$, принятые М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной, если их выразить в виде коэффициента " $\beta$ "? Для этого нужно знать, из каких содержаний брома в морских рассолах и в кристаллизующихся солях исходили эти авторы.

Содержания брома в морской воде на разных стадиях испарения, найденные экспериментально, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание брома в морской воде на различных стадиях испарения (по данным М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной)

| Стадии испарения | Содержание брома, вес.% |
|---|---|
| Начало кристаллизации галита | 0,047 |
| Начало кристаллизации эпсомита (сильвина) | 0,23 |
| Начало кристаллизации карналлита | 0,3I |
| Эвтоника | 0,52 |

I) По опытам У-Би-Хао, выполненным на кафедре геохимии МГУ, коэффициент распределения для сильвина при увеличении в растворе хлористого магния не меняется (прим.редактора).

Совпадающие результаты получены Т.В.Галаховской при испарении синтетической морской воды и воды Баренцова моря, проведенном с целью изучения распределения микрокомпонентов (7).

Содержание брома в кристаллизующихся солях, галите и сильвине придется найти, исходя из значений бромхлорных отношений этих минералов (I). По данным М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной, значение бромхлорного отношения галита меняется от 0,I в начале его отложения до 0,3-0,4 в конце формирования галитовой зоны. Содержание хлора в галите составляет 60, 66%. Следовательно, содержание брома в галите в начале его кристаллизации равно 0,006I%, а коэффициент распределения брома равен

$$"\beta" = \frac{0,006I}{0,047} = 0,I3,$$

т.е. практически совпадает с тем, который дают О.Брайтш и А.Г.Геррманн, а именно 0,I4. Для галита, кристаллизующегося из рассола, близкого к насыщению по хлориду калия, примем среднее значение бромхлорного отношения 0,35; тогда значение " $\beta$ " = 0,093. Напомним, что для этой стадии концентрирования морских рассолов О.Брайтш и А.Г.Геррманн нашли " $\beta$ " = 0,073. В связи с таким расхождением в I963 году Е.М.Петрова и Р.Э.Шлеймович вновь провели изотермическое испарение раствора (25°С), содержащего $NaCl$, $NaBr$ и $MgCl_2$ в соотношениях, в каких эти компоненты находятся в морской воде. Твердой фазой при испарении раствора был галит. Расчет состава твердой фазы произведен по невыпадающему компоненту - магнию. Было найдено, что коэффициент распределения " $\beta$ " меняется от величины 0,I2-0,I3 при содержании в растворе 3% $MgCl_2$ до 0,098 - при 20% $MgCl_2$. Полученные результаты подтвердили значение коэффициента " $\beta$ ", рассчитанное по данным М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной, т.е. 0,093, которым мы и будем пользоваться.

Исходя из принятых М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной значений бромхлорного отношения для сильвина 2,9 в начале его кристаллизации и 4,2 ко времени насыщения рассола по карналлиту, следует, что " $\beta$ " для сильвина равно 0,6I и 0,65 соответственно. Среднее из этих близких величин составит 0,63.

В солеродных бассейнах сильвин кристаллизуется преимущест-

венно при понижении температуры и является осенне-зимней садкой. Степень охлаждения рассола зависит от климатических факторов, от глубины бассейна и т.д. Приближенно можно принять, что рассол охлаждался до $-5^{0}$. Значение коэффициента распределения брома между жидкой и твердой фазами зависит от температуры. Экстраполяция данных О.Брайтша и А.Г.Геррманна (39) для сильвина дает, что при $-5^{0}$ значение " $\beta$ " = 0,68. Это близко к величине 0,63, выведенной по значениям бромхлорного отношения для этого минерала. Поэтому для сильвина мы принимаем значение " $\beta$ " = 0,63.

Что касается карналлита, то, как мы видели, целый ряд исследований показал, что для этого минерала коэффициент распределения брома меньше, чем для сильвина.

Для карналлита, так же как для галита и сильвина, мы будем пользоваться коэффициентом распределения, выраженным через " $\beta$ ", приняв для этого минерала значение " $\beta$ " = 0,52, экспериментально найденное О.Брайтшем и А.Г.Геррманном.

При использовании содержания брома как генетического признака основным критерием, позволяющим судить об условиях формирования соляных месторождений, принимается фактическое бромхлорное отношение пород или отдельных минералов и относительный бромхлорный коэффициент. В таблице 4 приведены значения бромхлорных отношений хлоридных минералов, кристаллизующихся из морских рассолов с нормальным содержанием брома.

Таблица 4

Бромхлорные отношения минералов, кристаллизующихся на различных стадиях испарения морской воды

| Стадии испарения | Бромхлорные отношения | | |
|---|---|---|---|
| | галита | сильвина | карналлита |
| Начало кристаллизации галита | 0,I | - | - |
| Начало кристаллизации сильвина | 0,35 | 3,05 | - |
| Начало кристаллизации карналлита | 0,48 | 4,I | 4,2 |
| Начало кристаллизации бишофита | 0,8 | - | 7,I |

По этим данным построены графики зависимости бромхлорных отношений пород от состава последних (см.стр.98-99). На графики наносят значения фактических бромхлорных отношений, рассчитанные по данным анализов, или же они используются для расчета значений относительного бромхлорного коэффициента.

Бромхлорные отношения минералов и построенные по ним графики дают нам возможность установить, каким должно быть содержание брома в породах месторождения, сложенного солями, кристаллизовавшимися из морских рассолов. Притоки в солеродный бассейн рассолов морского происхождения, но другой степени концентрирования или рассолов другого происхождения, а также воздействие рассолов на уже отложившиеся соли – все эти процессы меняют картину распределения брома в породах. Сопоставление фактических данных по содержанию брома с теоретическими дает представление о реальных условиях формирования месторождения.

## Методика исследования

Объектом изучения являлся или годовой слой или сезонный прослой годового слоя. В горных выработках Соликамского и Березниковского рудников отбирались или пробы, соответствующие сезонному прослою, или штуфные образцы, из которых сезонные прослои выделялись в геологической лаборатории ВНИИГа. В некоторых случаях производился анализ отдельных минеральных разностей, выделенных из пород.

В образцах каменной соли методами химического анализа определялось содержание $Cl^-$ и $Br^-$ и методом фотометрии пламени – содержание $K^+$[1]. В калийных солях методами химического анализа определялось содержание $Cl^-$, $Br^-$, $K^+$, $Mg^{++}$; содержание $Na^+$ устанавливалось расчетом. Определения производились следующими методами:

$Cl^-$ – объемным меркуриметрическим;

$Br^-$ – иодометрическим полумикрометодом;

$K^+$ – весовым тетрафенилборатным или весовым дипикриламинатным;

$Mg^{++}$ – комплексонометрическим методом.

## Бром в нижней каменной соли

Первые определения содержания брома в соляных породах Верхнекамского месторождения касались только зоны калийных со-

1) Определение производилось Р.Н.Грибановой.

лей (I3,I4,I9,20) . В I940 и I944-I945 гг. Ю.В.Морачевским и Т.В.Мандрыкиной (I7,I8) распределение брома изучалось во всех породах, от нижней до покровной каменной соли. Данные по распределению брома послужили для выяснения генезиса месторождения. Для нижней каменной соли был использован керн скважины № 6 (Соликамск), давшей возможность отобрать образцы с глубины более 500 м. Было установлено, что содержание брома в нижней каменной соли возрастает от 0,005% в нижних слоях до 0,0I% на контакте с сильвинитовой зоной и что изменение содержания брома носит плавный характер. По мнению авторов, это указывает на равномерное концентрирование рассолов.

Проходка в Березниках скважины № 99 (I955 г.) глубиной 95I,8 м вновь дала возможность изучить распределение брома по всей мощности нижней каменной соли, от контакта ее с подстилающей толщей и до зоны калийных солей. Глубина залегания нижней каменной соли, вскрытой указанной скважиной, 237-6I6,5 м. Из керна отобрано 50 образцов[I], из которых для химического анализа выделялись отдельные структурные разновидности каменной соли или годовой слой - порода, заключенная между двумя глинистыми прослойками.

Каменная соль содержит 90-99% галита. Остальное падает на ангидрит, карбонаты, глинистый материал. Калий, в количестве нескольких сотых долей процента, встречается только в самых верхних слоях толщи. Содержание брома в каменной соли вблизи контакта с подстилающей толщей составляет 0,0048-0,0076%; у контакта с зоной калийных солей оно достигает 0,0II7-0,0I44%. Бромхлорное отношение имеет значения 0,08-0,I3 и 0,I9-0,25 соответственно.

На рис.I видно, как значение бромхлорного отношения меняется по разрезу нижней каменной соли. На колонке показано положение изучаемого образца в разрезе толщи; по горизонтали отложены значения бромхлорного отношения. Напомним, что отношение, равное 0,I, свойственно галиту в начальную стадию его кристаллизации; отношение, равное 0,35, - галиту, кристаллизующемуся из рассола в начале садки сильвина. Этим границам соответствуют

I) В том числе 8 образцов, отобранных В.А.Вахрамеевой и О.П.Горкун при петрографо-литологическом изучении керна скважины 99. Остальные образцы отобраны автором статьи совместно с В.П.Ерехович, которая выполнила химические анализы образцов.

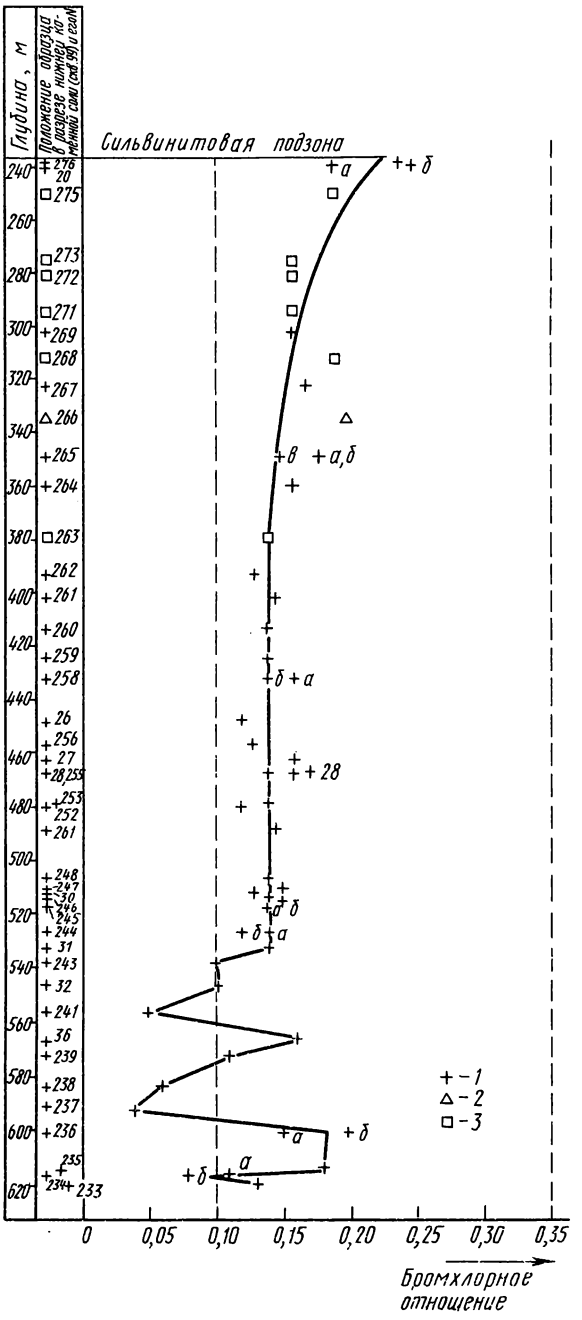



Рис. I. Величины бромхлорного отношения нижней каменной соли по разрезу скважины 99 (Березники): I – зернистая каменная соль; 2 – пористая каменная соль; 3 – годовой слой

вертикальные пунктирные линии.

По различному поведению бромхлорного отношения нижнюю каменную соль, вскрытую скважиной 99, можно разделить на три толщи. Первая от контакта с породами, подстилающими нижнюю соль до глубины приблизительно 530 м; вторая - от 530 м до 380 м; третья - от 380 м до сильвинитовой подзоны.

В первой толще значения бромхлорного отношения, достигая в некоторых случаях величины 0,18-0,20, для других образцов каменной соли равны всего 0,04-0,06. Каменная соль с таким низким бромхлорным отношением должна рассматриваться как переотложенная. Характер распределения брома по разрезу первой толщи указывает на то, что во время отложения галита от начала кристаллизации и до слоев, вскрытых скважиной, на глубине около 530 м периоды концентрирования рассола сменялись периодами его разбавления. Разбавление приводило к частичному растворению ранее выделившейся соли, к обеднению рассола бромом. Выпавший при концентрировании такого рассола галит в силу того, что коэффициент распределения брома между жидкой и твердой фазами меньше единицы, содержит меньше брома по сравнению с первично отложенным. Значение бромхлорного отношения переотложенного галита, естественно, может быть и ниже 0,1. На частые разбавления при формировании нижних слоев каменной соли указывал Ю.В.Морачевский на основании большего числа ангидрито-глинистых прослоев, чем в расположенных выше слоях. Об этом же говорят В.А.Вахрамеева и О.П.Горкун (6), составившие петрографическое описание пород подсолевой толщи и нижней каменной соли Верхнекамского месторождения. По их данным, в нижней части разреза нижней каменной соли имеются следы неоднократного растворения и переотложения: нарушение текстуры годовых слоев каменной соли, нарушение структуры кристаллов галита, частая перемежаемость с глинисто-ангидритовыми прослоями и т.д.

Вторая толща характеризуется устойчивостью значений бромхлорного отношения каменной соли. Пределы колебаний 0,12-0,17, причем для половины образцов, отобранных по второй толще, бромхлорное отношение равно 0,14. По-видимому, во время отложения галита, сформировавшего эту часть разреза нижней каменной соли, концентрирование рассола в солеродном бассейне, происходившее за счет испарения воды, уравновешивалось притоком новых порций

рассолов. Следы частичного растворения галита отмечаются и в этой части разреза (6) , но узкие пределы колебаний значений бромхлорного отношения каменной соли второй толщи свидетельствуют о почти постоянном бромхлорном отношении рассола солеродного бассейна в этот период его существования.

В каменной соли третьей толщи наблюдается увеличение значений бромхлорного отношения каменной соли в направлении зоны калийных солей. Это хорошо видно на рис I, несмотря на некоторый разброс точек. Увеличение бромхлорного отношения является следствием повышения содержания в рассоле брома, связанное с общим повышением концентрации солей в рассоле вплоть до насыщения его по хлориду калия.

Значения бромхлорного отношения каменной соли у контакта с сильвинитовой зоной составляют: 0,25 (образец $20^{б}$), 0,19 (образец $20^{б}$) и 0,24 (образец $276^{б}$). Эти значения не достигают даже нижнего предела (0,3), указанного М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной для галита в конце отложения галитовой серии. Какие причины могли снизить бромхлорное отношение рассола, следствием чего явилось и более низкое бромхлорное отношение в галите?

В начальную стадию кристаллизации галита, когда имело место частое его растворение, причиной снижения бромхлорного отношения рассола могло быть многократное поступление в солеродный бассейн рассолов морского происхождения, но не достигших насыщения по хлориду натрия. В дальнейшем, как мы видели, бассейн пополняли более концентрированные морские рассолы. Однако их приток все же тормозит увеличение бромхлорного отношения рассола бассейна и, как следствие, увеличение бромхлорного отношения каменной соли не является плавным.

Некоторое воздействие, вероятно, оказало добавление десцендентных рассолов, т.е. рассолов, образовавшихся за счет растворения ранее отложенного галита. Эти рассолы имеют очень низкое бромхлорное отношение.

Бром в породах зоны калийных солей

Для зоны калийных солей распределение брома было изучено по следующим разрезам: по Соликамскому участку месторождения - во всех сильвинитовых пластах, пласте Б сильвинитового и карналлитового составов и в пласте В сильвинитового состава; по Берез-

никовскому участку – во всех сильвинитовых пластах и межпластовой каменной соли сильвинитовой подзоны, пластах Б и В сильвинитового и карналлитового составов, межпластовой соли Б–В.

Положение сезонных прослоев сильвинита и карналлита в разрезах пластов показано на колонках[I]. Приняты следующие условные обозначения:

○ – сильвинит красный

⊖ – сильвинит розовый

◍ – сильвинит полосчатый

◒ – сильвинит пестрый, преобладает розовая окраска

◪ – сильвинит пестрый, преобладает молочно-белая окраска

□ – сильвин молочно-белый

× – карналлитовая порода

– – – – Соликамский участок месторождения

—— – Березниковский участок месторождения

Прежде чем перейти к фактическим данным, посмотрим, как должен распределяться бром в породах сезонных прослоев годового слоя (описание годового слоя см. на стр. 79 ).

Пористый галит является летним отложением, образующимся на поверхности рассола. Если бы солеродный бассейн не пополнялся новыми рассолами, то содержание брома в пористом галите должно было возрастать от прослоя к прослою и от одного пласта к следующему. Если же в бассейн притекают новые рассолы, то испа-

I) Колонки составлены на основании зарисовок мест отбора проб или образцов. По пласту Кр II пробы отобраны В.И.Копниным, им же сделаны зарисовки в Соликамском и Березниковском рудниках. Коррелирование годовых слоев сделано автором при консультации М.П.Фивега. По всем остальным пластам образцы отобраны Г.М.Коноваловой и Е.Б.Шуйгиной. Коррелирование прослоев солей произведено ими же. Зарисовки сделаны только в месте отбора образцов в березниковском руднике за исключением пласта Б карналлитового состава, для которого от прослоя 36 до кровли пласта зарисовка сделана в соликамском руднике.

рение их в поверхностном слое дает галит с иным содержанием брома, чем в соли, кристаллизующейся из придонного рассола.

Сильвинит (осенне-зимнее отложение сильвинитовой подзоны). Охлаждение рассола вызывало кристаллизацию сильвина. Смешиваясь с галитом высаливания - обрастания (см.ниже), сильвин давал прослои сильвинита. Кристаллизация сильвина происходила во всем объеме рассола и бромхлорное отношение сильвина должно, при отсутствии вторичных процессов, отражать бромхлорное отношение рассола солеродного бассейна. По данным В.А.Вахрамеевой, сильвин летней садки в породах Верхнекамского месторождения практически не встречается.

Карналлит (осенне-зимнее отложение карналлитовой подзоны). Понижение температуры рассола способствует кристаллизации карналлита, и карналлит осенне-зимней садки в породах подзоны превалирует. По наблюдениям В.А.Вахрамеевой, карналлит летней садки встречается. Он мог сохраниться, если донный рассол был насыщен по карналлиту. До тех пор, пока насыщения по карналлиту достигал при испарении только поверхностный слой рассола, карналлит летней садки должен был разлагаться донным рассолом с образованием сильвина. На содержание брома в последнем окажет влияние бромхлорное отношение донного рассола, однако сейчас нет данных для того, чтобы сказать, каким должно быть содержание брома в сильвине, образовавшемся указанным выше образом.

Зернистый галит лежит над сильвинитовым или карналлитовым прослоем. Нижняя часть представляет собой среднезернистый галит, по терминологии В.А.Вахрамеевой-галит высаливания - обрастания. Верхняя часть прослоя - это очень небольшой по мощности мелкозернистый, обычно буроватый галит, по В.А.Вахрамеевой - галит высаливания. Вероятным временем образования галита высаливания и галита высаливания - обрастания В.А.Вахрамеева считает осень-зиму или раннюю весну. Структура галита, как показывает термин "высаливание", указывает на образование его при смешении двух рассолов, растворимость хлорида натрия в которых различна. Такими рассолами, очевидно, должны были быть рассол, заполнявший бассейн, и рассол притекавший. В дальнейшем мелкие кристаллы галита высаливания становились крупнее. Питательной

Содержание KCl и $Br'$ и значение R сильвинитовой

| Пласт или слой | | Содержание KCl, вес.% | | | Содержание |
|---|---|---|---|---|---|
| | | максим. | миним. | среднее | максим. |
| | | | | | I. Соликамский |
| | А | 97,I | 4I,I | 69,4 | 0,I42 |
| | Кр I | 97,5 | 59,9 | 79,I | 0,I08 |
| | I слой | 96,8 | 52,I | 80,2 | 0,I33 |
| | 3 слой | 89,6 | 28,3 | 65,8 | 0,I36 |
| Кр II | 5 слой | 95,8 | 35,I | 77,4 | 0,I4I |
| | 7 слой | 97,9 | 20,4 | 65,8 | 0,I36 |
| | III$^{а}$ | 90,5 | 3I,5 | 7I,5 | 0,0846 |
| Кр III | III$^{б}$ | 87,6 | 2I,4 | 59,0 | 0,0879 |
| | III$^{в}$ | 78,4 | 38,9 | 60,5 | 0,07I5 |
| | | | | | II. Березниковский |
| | А | 98,2 | 45,9 | 83,2 | 0,I20 |
| | Кр I | 96,6 | 39,2 | 78,6 | 0,I0I |
| | I слой | 98,3 | 46,7 | 77,I | 0,I53 |
| | 3 слой | 98,4 | 38,6 | 78,6 | 0,I5I |
| Кр II | 5 слой | 98,I | 24,2 | 8I,7 | 0,I94 |
| | 7 слой | 94,5 | 40,4 | 69,2 | 0,I63 |
| | III$^{а}$ | 93,3 | 5I,5 | 79,9 | 0,I23 |
| Кр III | III$^{б}$ | 90,5 | 54,I | 77,3 | 0,0988 |
| | III$^{в}$ | 95,5 | 57,I | 84,I | 0,0477 |

Таблица 5

**сильвинитов сезонных прослоев подзоны**

| $Br^-$ (вес.%) | | R | | | n |
|---|---|---|---|---|---|
| миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | |
| **рудник** | | | | | |
| 0,05I5 | 0,0829 | I06 | 56 | 78 | 23 |
| 0,06I4 | 0,0902 | 97 | 59 | 76 | I2 |
| 0,0498 | 0,0953 | I23 | 42 | 8I | I6 |
| 0,0754 | 0,I07 | I47 | 74 | I09 | I2 |
| 0,0554 | 0,III | II9 | 84 | 96 | I2 |
| 0,0548 | 0,0977 | I34 | 68 | 99 | I7 |
| 0,0424 | 0,0694 | 97 | 42 | 65 | I3 |
| 0,0474 | 0,0705 | I00 | 58 | 77 | II |
| 0,0423 | 0,055I | 62 | 48 | 56 | 5 |
| **рудник** | | | | | |
| 0,0590 | 0,0897 | 89 | 48 | 72 | 26 |
| 0,0588 | 0,0824 | III | 48 | 72 | 20 |
| 0,0662 | 0,I06 | I43 | 46 | 95 | I6 |
| 0,08I6 | 0,II2 | I56 | 7I | 94 | II |
| 0,069I | 0,I35 | I4I | 94 | II3 | I2 |
| 0,0869 | 0,I20 | I5I | 85 | II6 | I8 |
| 0,0694 | 0,0933 | I09 | 6I | 79 | I4 |
| 0,0670 | 0,0822 | 99 | 59 | 7I | I2 |
| 0,0337 | 0,042I | 46 | 25 | 34 | 7 |

Содержание Br' и значение R каменной сильвинитовой

| Пласт или слой | | Зернистая каменная соль | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Содержание Br, вес.% | | | R | | |
| | | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее |
| | | | | | | I. Соликамский | |
| | А | 0,0220 | 0,0134 | 0,0178 | 97 | 61 | 81 |
| | Кр I | 0,0191 | 0,0145 | 0,0170 | 92 | 71 | 82 |
| | I слой | 0,0260 | 0,0182 | 0,0216 | 123 | 86 | 102 |
| Кр II | 3 слой | 0.0309 | 0,0230 | 0,0264 | 138 | 109 | 121 |
| | 5 слой | 0,0272 | 0,0194 | 0,0230 | 122 | 92 | 106 |
| | 7 слой | 0,0337 | 0,0208 | 0,0249 | 151 | 100 | 115 |
| | III$^{а}$ | 0,0212 | 0,0158 | 0,0179 | 94 | 71 | 80 |
| Кр III | III$^{б}$ | 0,0185 | 0,0141 | 0,0160 | 84 | 67 | 74 |
| | III$^{в}$ | 0,0163 | 0,0119 | 0,0130 | 77 | 57 | 63 |
| | | | | | | II. Березниковский | |
| | А | 0,0223 | 0,0142 | 0,0177 | 103 | 68 | 85 |
| | Кр I | 0,0198 | 0,0139 | 0,0172 | 86 | 66 | 78 |
| | I слой | 0,0238 | 0,0199 | 0,0219 | 122 | 94 | 107 |
| Кр II | 3 слой | 0,0308 | 0,0262 | 0,0276 | 138 | 116 | 126 |
| | 5 слой | 0,0339 | 0,0262 | 0,0283 | 151 | 119 | 130 |
| | 7 слой | 0,0372 | 0,0229 | 0,0276 | 144 | 108 | 124 |
| | III$^{а}$ | 0,0300 | 0,0179 | 0,0227 | 143 | 86 | 108 |
| Кр III | III$^{б}$ | 0,0200 | 0,0173 | 0,0186 | 89 | 81 | 85 |
| | III$^{в}$ | 0,0130 | 0,0114 | 0,0121 | 63 | 54 | 58 |

Таблица 6

**соли сезонных прослоев подзоны**

| | Перистая каменная соль | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Содержание Br, вес.% | | | R | | | n |
| | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | |
| рудник | | | | | | | |
| 6 | 0,0166 | 0,0129 | 0,0143 | 70 | 58 | 65 | 6 |
| 6 | не изучалась | | | | | | |
| 7 | 0,0191 | 0,0116 | 0,0141 | 84 | 60 | 70 | 8 |
| 5 | 0,0207 | 0,0165 | 0,0178 | 90 | 78 | 81 | 6 |
| 9 | 0,0207 | 0,0124 | 0,0162 | 95 | 60 | 76 | 11 |
| 4 | 0,0183 | 0,0143 | 0,0167 | 91 | 71 | 81 | 10 |
| 7 | не изучалась | | | | | | |
| 6 | 0,0190 | 0,0119 | 0,0157 | 92 | 57 | 75 | 15 |
| 9 | 0,0179 | 0,0135 | 0,0138 | 83 | 66 | 77 | 8 |
| рудник | | | | | | | |
| 8 | 0,0240 | 0,0150 | 0,0179 | 111 | 70 | 84 | 4 |
| 7 | 0,0161 | 0,0139 | 0,0151 | 71 | 63 | 67 | 4 |
| 5 | не изучалась | | | | | | |
| 6 | 0,0208 | 0,0127 | 0,0168 | 92 | 63 | 78 | 9 |
| 4 | 0,0267 | 0,0162 | 0,0197 | 131 | 77 | 96 | 13 |
| 6 | 0,0284 | 0,0179 | 0,0203 | 140 | 89 | 99 | 8 |
| 6 | 0,0312 | 0,0187 | 0,0215 | 140 | 84 | 100 | 8 |
| 4 | 0,0209 | 0,0146 | 0,0163 | 88 | 70 | 78 | 16 |
| 7 | 0,0185 | 0,0119 | 0,0142 | 89 | 57 | 66 | 9 |

средой служил рассол бассейна. На бромхлорное отношение этого рассола укажет бромхлорное отношение зернистого галита.

Возникает вопрос, могло ли поступление рассолов из подготовительных бассейнов быть приурочено к определенному сезону. Подток рассолов, вероятно, имел место постоянно. Возможно, что он несколько усиливался в определенное время года. Но основным, по-видимому, надо считать то, что в конце зимы или в начале весны, когда прекращалось охлаждение рассола и связанная с охлаждением кристаллизация сильвина или карналлита, а испарение еще не начиналось - высаливающийся галит "не разбавлялся" другими солями, образуя довольно чистые прослои.

Рассмотрев, каким должно быть распределение брома между минералами сезонных прослоев годового слоя[1], мы пришли к следующим выводам:

I) пористый галит летней садки должен содержать меньше брома по сравнению с зернистым галитом;

2) зернистый галит, сильвинит и карналлит образуются в объеме рассола солеродного бассейна, и содержание брома в каждом из названных минералов должно отражать содержание брома в этом рассоле. Если последующие процессы не изменили в них первичного содержания брома, то в одном годовом слое относительные бромхлорные коэффициенты ( $R$ ) зернистого галита и сильвинита или зернистого галита и карналлита должны иметь приблизительно одинаковые значения.

Каким в действительности является распределение брома в породах зоны калийных солей?

Сильвинитовая подзона.

Содержание брома, как уже было сказано, определялось в каждом сезонном прослое. Для сильвинитовых прослоев на колонках (рис. 2-I0) показано содержание хлорида калия, брома и значение $R$ ; показано также их среднее значение по пласту или слою. В таблице 5 представлены максимальные, минимальные и средние содержания хлорида калия и брома и значения $R$ для сезонных прослоев сильвинитов. Максимальные, минимальные и средние содер-

I) Образования весеннего периода - глинистые и ангидритово-карбонатные прослойки, а также донные образования не изучались.

жания брома и значения R для сезонных прослоев зернистой и перистой каменной соли калийных пластов даны в таблице 6. Для каменной соли для расчета средних значений принимались результаты только для прослоев, содержащих не более 2% KCl и не более 5% не растворимого в воде остатка.

Несколько слов о рисунке II, к которому мы будем неоднократно обращаться.

На нем представлен разрез зоны калийных солей до кровли пласта В. За единицу измерения принят один год. Колонка составлена по данным Г.М.Коноваловой и Е.Б.Шуйгиной, которые по числу годовых слоев и мощностям глинистых прослойков подсчитали продолжительность отложения соляных пластов и перерывов солеотложения[1]).

Рассмотрим распределение брома в годовом слое красных сильвинитов. В таблице 7 для нескольких полных годовых слоев приведено содержание в сезонном прослое сильвина и галита, брома, а также значения фактического бромхлорного отношения и относительного бромхлорного коэффициента. (В дальнейшем для краткости слова "относительный бромхлорный коэффициент" заменены обозначением R ). Мы видим, что в самом нижнем слое, содержащем калийные соли - слое Кр $Ш^{В}$ - значение R перистой каменной соли или очень близко к значениям R зернистой соли (IУ годовой слой) или выше. В годовых слоях других калийных пластов, для которых приведены данные, перистая соль относительно беднее бромом, чем чернистая, как это и должно быть.

Что касается сильвинита, то относительное содержание брома в нем ниже, чем в зернистой соли того же годового слоя.

Такое распределение брома в породах прослоев сильвинитовой подзоны подтверждается, как мы увидим, совокупностью данных по каждому пласту или слою.

Слой Кр $Ш^{В}$ (рис. 2).

Над подстилающей каменной солью лежит нижний слой первого калийного пласта - Кр $Ш^{В}$, насчитывающий 47 годовых слоев. Условия для отложения или сохранения калийных солей неблагоприятны: в слое всего 7 сезонных прослоев сильвинитов, сложенных сургуч-

I) Подсчет является предварительным.

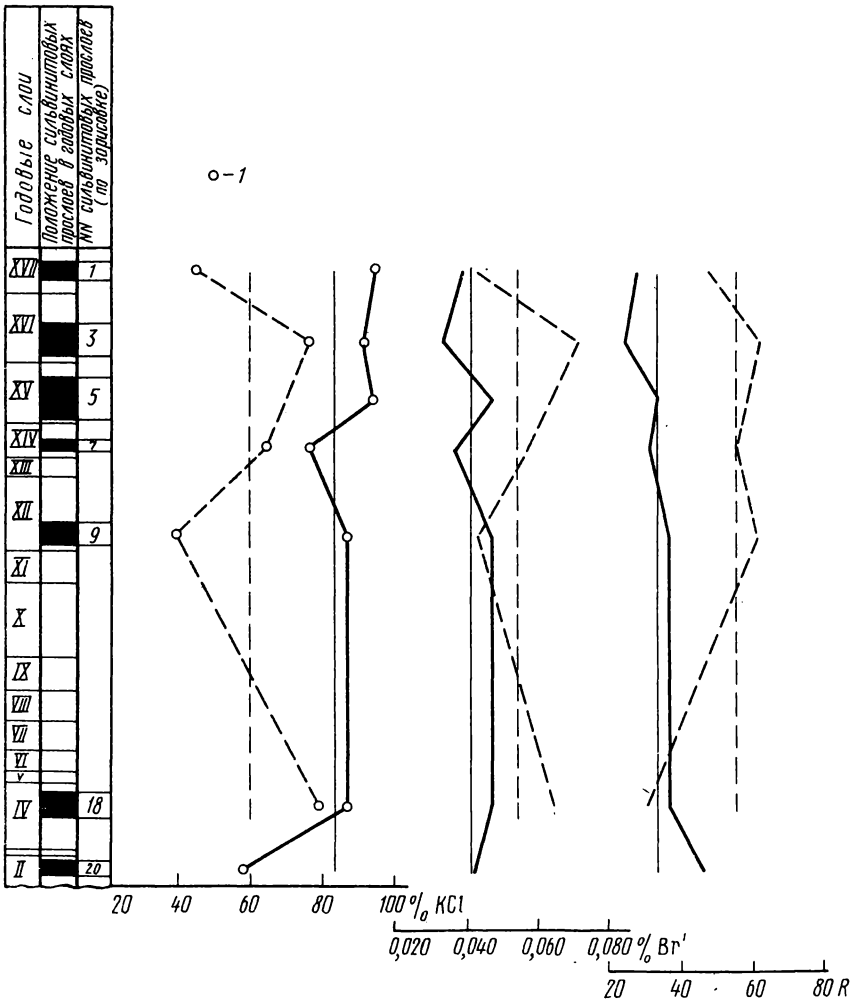



Рис. 2. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$. Слой Кр. III в: I – сильвинит красный

но-красным мелкозернистым сильвинитом, иногда с вкраплением мелких синих кристаллов, располагающихся цепочкой.

Средние значения $R$ : по соликамскому разрезу – для перистой соли 77, для зернистой 63, для сильвинитов 56; по березниковскому разрезу – для перистой соли 66, для зернистой 54; для сильвинитов 34.

Наиболее высокие значения $R$ в слое Кр $III^{в}$ оказываются для перистой соли, характеризуя бромхлорное отношение втекающих в бассейн сгущенных морских рассолов. Для зернистой соли слоя Кр $III^{в}$ значение $R$ ниже, чем для подстилающей каменной соли у контакта ее с нижним калийным пластом. Возможно, что некоторая часть галита кристаллизовалась из рассолов с низким бромхлорным отношением. Сильвинит же, как мы видели на примере отдельных годовых слоев, относительно беднее бромом зернистого галита.

Пласт Кр $III^{б}$ – Кр $III^{в}$ I)

После отложения солей, сложивших слой Кр $III^{в}$, садки калийных солей не происходило в течение 45 лет: вначале откладывался глинистый материал (21 год), затем галит (24 года). Оба отложения образовали пласт Кр $III^{б}$ – Кр $III^{в}$.

Зернистая каменная соль содержит: 99,6–99,9% $NaCl$ и 0,0138–0,0173% $Br^{-}$. Значения $R$ по высоте соляной части пласта: 66 у подошвы, 74 в середине и 80 у кровли говорят о продолжавшемся концентрировании рассола, хотя прослоев калийных солей нет[2]. Значение $R$ перистой соли у подошвы соляной части пласта (99,7% $NaCl$ ; 0,0135% $Br^{-}$ ) равно 63.

Слой Кр $III^{б}$ (рис. 3).

В слое Кр $III^{б}$ 35 годовых слоев, из которых в 17 имеются сезонные прослои сильвинитов. Сильвиниты сургучно-красные,

I) Напоминаем, что содержание брома в межпластовой каменной соли сильвинитовой подзоны изучалось только для березниковского участка месторождения. Положение точек, отвечающих значениям $R$ межпластовой соли, см. на рисунке II.

2) По наблюдениям В.А.Вахрамеевой, отсутствие калийных солей не всегда означает, что эти соли не кристаллизовались. В ряде случаев можно видеть, что калийные соли отлагались, но затем растворились.

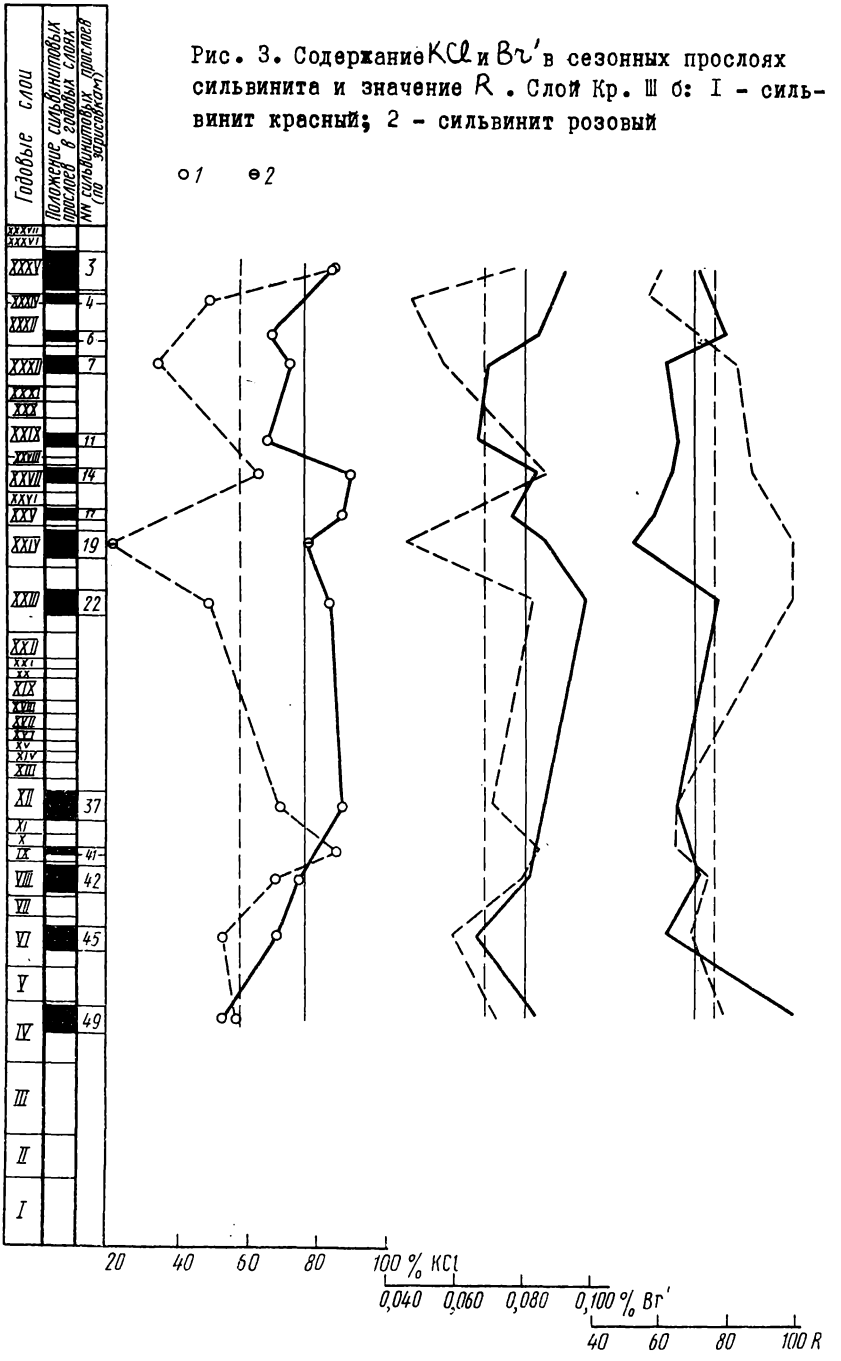



Рис. 3. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$. Слой Кр. III б: I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый

прослой № I9 – светло-красный. Средние значения $R$ : соликамский разрез – для перистой соли 75, для зернистой – 74, для сильвинитов – 77; березниковский разрез – для перистой соли 78, для зернистой – 85, для сильвинитов – 71.

Закономерного изменения относительного содержания брома в сильвинитовых прослоях по разрезу слоя Кр $Ш^{б}$ не наблюдается (как и для слоя Кр $Ш^{в}$).

По возросшим для всех солей значениям $R$ можно судить об увеличении концентрации рассола солеродного бассейна. На березниковском участке содержание брома в зернистой соли становится выше, чем в перистой – это и должно быть при продолжающемся концентрировании рассола. Значения $R$ соликамских перистой и зернистой соли практически равны; концентрирование рассола в северной части бассейна происходит медленнее.

Пласт Кр $Ш^{а}$ – Кр $Ш^{б}$

Следующий перерыв в отложении калийных солей длился 26 лет. Вначале в течение приблизительно 5 лет откладывалась глина. Каменная соль содержит 98,5–99,4% $NaCl$ ; 0,0I72–0,0I93% $Br$ . Значение $R$ каменной соли у подошвы пласта Кр $Ш^{а}$ – Кр $Ш^{б}$ равно 84 и практически не отличается от среднего значения $R$ зернистой соли слоя Кр $Ш^{б}$. Происходит дальнейшее концентрирование рассола – у кровли пласта Кр $Ш^{а}$ – Кр $Ш^{б}$ значение $R$ зернистой соли равно 91.

Слой Кр $Ш^{а}$ (рис. 4)

Продолжительность отложения солей слоя Кр $Ш^{а}$ – 22 года. В I4 годовых слоях содержатся сильвинитовые прослои. Сильвиниты сургучно-красные и более светлые, розовые. Для соликамских сильвинитов в ряде прослоев отмечаются включения синих кристаллов и глубоая окраска зернистой каменной соли. Средние значения $R$ солей слоя Кр $Ш^{а}$ равны: соликамский разрез – для зернистой соли – 80, для сильвинитов – 65 (содержание брома в перистой соли не изучалось); березниковский разрез – для перистой соли – I00, для зернистой – I08, для сильвинитов – 79. Значения $R$ сильвинитов по обоим разрезам снижаются после XXIII годового слоя, достигая минимального значения у кровли слоя.

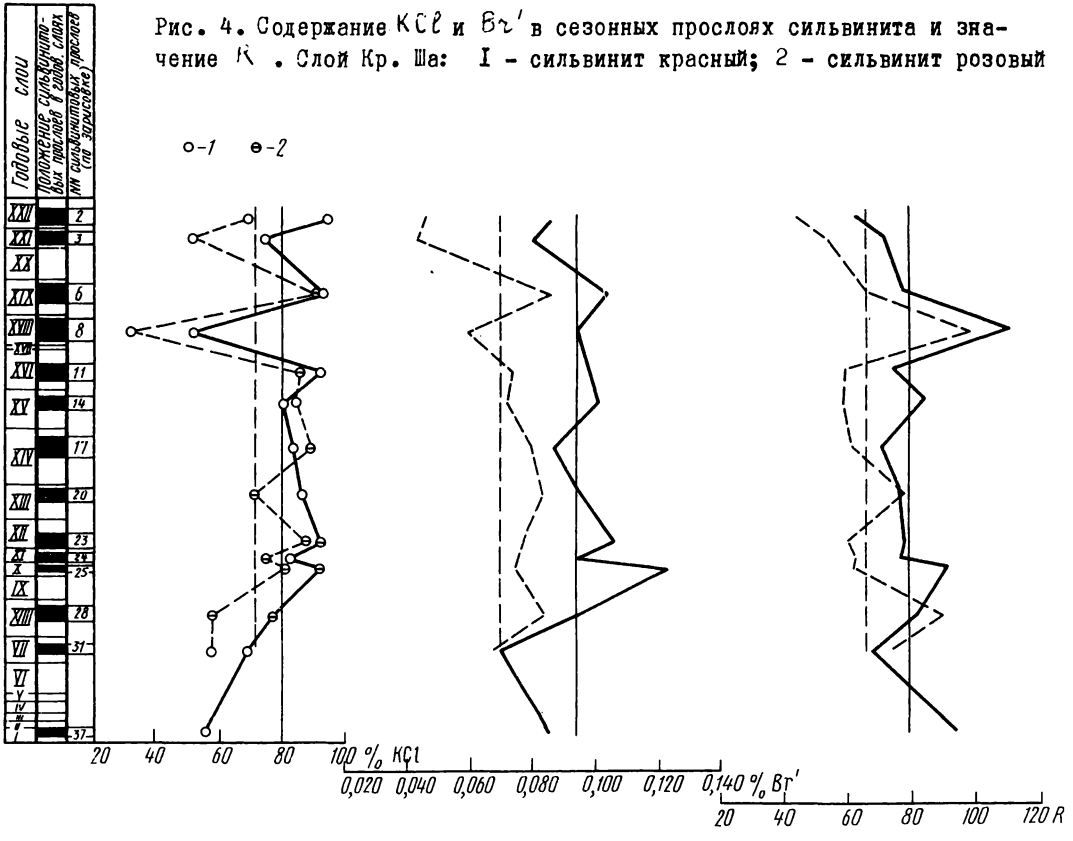



Рис. 4. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$. Слой Кр. Ша: I – сильвинит красный; 2 – сильвинит розовый

При изучении содержания брома в слоях Верхнекамского месторождения обнаружено, что включения в сильвиниты кристаллов, окрашенных в синий цвет, и голубая окраска зернистой каменной соли часто сопровождаются повышенным содержанием брома. Так, в слое Кр $Ш^{а}$ соликамского участка среднее значение R красных сильвинитов - годовые слои X, XI, XII, XУ, XXI и XXII - равно 55[I]), а для сильвинитов с включениями синих кристаллов - годовые слои УП, УШ, ХШ, XIУ, XУШ и XIX - среднее значение R равно 74. Для бесцветной зернистой каменной соли - годовые слои I, IУ и У среднее значение R равно 74, а для зернистой соли, окрашенной в голубой цвет, - годовые слои XII, XШ и XIУ - оно равно 87.

Пласт Кр П - Кр $Ш^{а}$

Над слоем Кр $Ш^{а}$ лежит межпластовая каменная соль Кр П - Кр $Ш^{а}$. Внизу - тонкий слой глины, отложившейся за 5 лет, над глиной соляная часть пласта. Продолжительность ее отложения - 35 лет. В середине пласта (по высоте) есть прослой красного мелкозернистого сильвинита, значение R которого равно 69. Каменная соль пласта Кр П - Кр $Ш^{а}$ содержит 99,0-99,9% NaCl и 0,0I4I-0,0I8I% Br .

Понижение содержания брома в солях, отмеченное для верхних прослоев слоя Кр $Ш^{а}$, имеет место и в каменной соли пласта Кр П - Кр $Ш^{а}$. У подошвы пласта значение R зернистой каменной соли равно 69. К кровле пласта оно повышается до 86, оставаясь меньше среднего значения R зернистой соли слоя Кр $Ш^{а}$. По-видимому, притекавший морской рассол с несколько меньшей концентрацией солей, о чем было сказано выше, явился основным источником для кристаллизации галита межпластовой соли Кр П - Кр $Ш^{а}$.

Пласт Кр П

В пласте Кр П выделяют семь слоев. Слои 7, 5, 3 и I содержат по I3-I9 годовых слоев, в большинстве из которых имеются отложения сильвинитов. Слои 6, 4 и 2 меньшей мощности и содер-

I) Понижение R для двух верхних прослоев не имеет значения: среднее значение R по остальным четырем прослоям составит 57.

жат по 3–5 сезонных прослоев сильвинитов. Общая продолжительность отложения около 125 лет. Сильвиниты красные в ряде прослоев светло-красные.

7-й слой (рис. 5)

В 7-м, нижнем слое пласта Кр П 17 годовых слоев; во всех годовых слоях есть сезонные прослои сильвинитов[1]. Сильвиниты красные и розовые. Средние по 7-му слою значения R составляют: соликамский разрез – для перистой соли 81, для зернистой соли 115, для сильвинитов 99; березниковский разрез – для пористой соли 99, для зернистой 124, для сильвинитов 116.

Увеличение относительного содержания брома в солях и наличие сильвинитовых прослоев во всех годовых слоях говорят о сокращении притока и возрастании концентрации солей и брома в рассоле бассейна.

Как видно из графика, к кровле слоя вновь наблюдается снижение значения R в сильвинитах.

7-й слой пласта Кр П заканчивается глинистым прослоем, отложившимся за 10 лет.

6-й слой

В 6-м слое 11 годовых слоев, из которых в 3 имеются сезонные прослои сильвинитов[2].

В соликамском руднике это красные плотные сильвиниты, среднее значение R для которых равно 99, т.е. точно такое же, как и для сильвинитов 7-го слоя. В Березниковском руднике один из прослоев сложен таким же красным сильвинитом, для которого R равно 98. Для сильвинитов двух других прослоев, содержащих включения синих кристаллов, значения R намного выше, а именно 156 и 144.

Содержание брома в зернистой соли 6-го слоя соликамского участка не изучалось. По Березниковскому руднику среднее (из

1) По подсчетам Г.М.Коноваловой и Е.Б.Шуйгиной в 7-м слое 17 годовых слоев. Колонка составлена по зарисовке В.И.Копнина, который выделил 18 сильвинитовых прослоев.

2) Для 6-го, 4-го и 2-го слоев пласта Кр П, содержащих по 3–5 сильвинитовых прослоев, графики, показывающие изменение содержания KCl и Br, и значения R не составлялись.

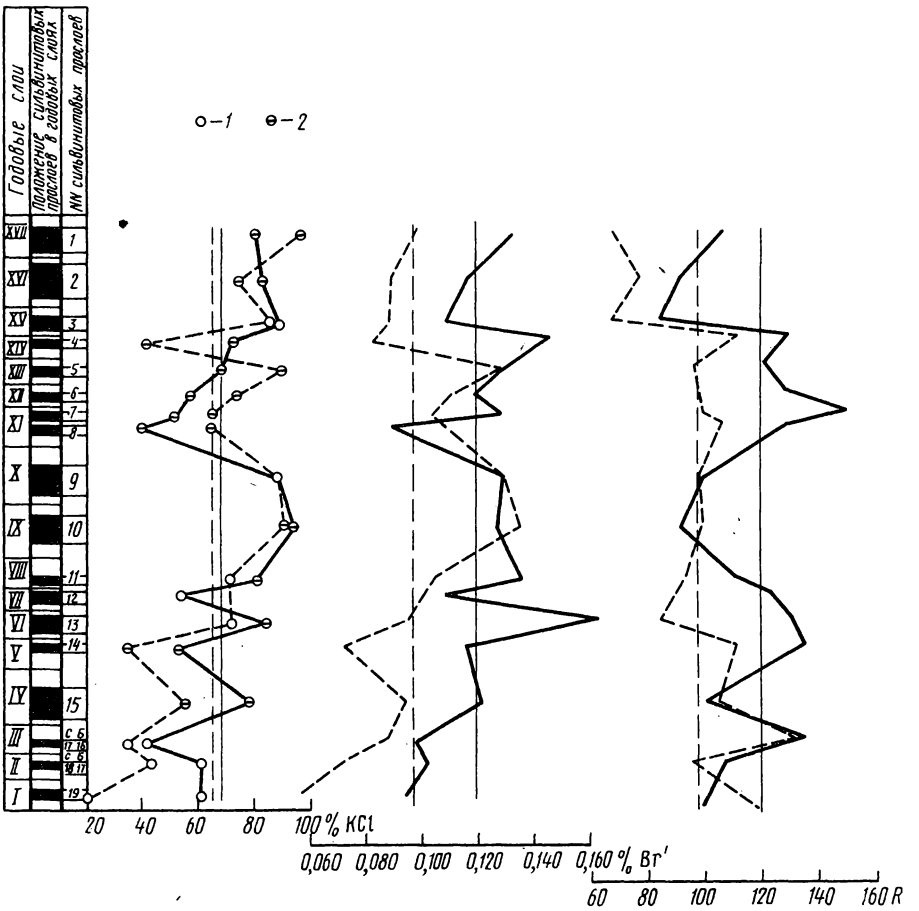



Рис. 5. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$ . Пласт Кр. II, слой 7: 1 – сильвинит красный; 2 – сильвинит розовый

трех) значение $R$ зернистой соли равно 99; это значительно ниже, чем для зернистой соли 7-го слоя. Для перистой соли среднее значение $R$ равно 93 по соликамскому и 94 по березниковскому участку (в обоих случаях среднее из 7).

5-й слой (рис. 6)

В 5-м слое пласта Кр II 19 годовых слоев. В 12 имеются сезонные отложения сильвинитов, из которых 5 представляют собой невыдержанные прослои сильвинитов в каменной соли. Это прослои, обозначенные номерами 1, 3, 5, 11 и 16 по соликамскому разрезу и 1, 3, 6, 13 и 15 - по березниковскому. Сильвиниты 5-го слоя красные и розовые.

Средние значения $R$ : соликамский разрез - для перистой соли 76, для зернистой - 106, для сильвинитов - 96; березниковский разрез - для перистой соли - 96, для зернистой - 130, для сильвинитов - 113.

Как видно из графика, относительное содержание брома в сильвинитах заметно меняется от прослоя к прослою, особенно резко для березниковских сильвинитов. Для соликамских - амплитуда этих изменений значительно меньше. Велика разность между крайними значениями $R$ для зернистои и перистой соли (см. таблицу 7). Вместе с этим средние значения $R$ 5-го слоя мало отличаются от таковых для соответствующих солей 7-го слоя. Можно сказать, что в период отложения солей 5-го слоя условия питания солеродного бассейна, содержание брома в рассоле остались теми же, что и во время кристаллизации солей 7-го слоя.

4-й слой

Продолжительность образования 4-го слоя около 16 лет. Вначале в течение семи лет кристаллизовался галит, причем преобладает перистый галит летней садки. В этой части разреза слоя, ближе к его подошве, прослеживается невыдержанный прослой сильвинита. Затем около пяти лет отлагалась глина. Четыре верхние годовые слоя содержат сезонные прослои сильвинитов.

Средние значения $R$ : соликамский разрез - для перистой соли 76 (из семи), для сильвинитов 92 (из 4-х); зернистая соль не изучалась; березниковский разрез - для перистой соли 63 (из пяти), для зернистой 91 (из трех), для сильвинитов 99 (из четырех).

Рис. 6. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$.
Пласт Кр. II, слой 5: I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый.

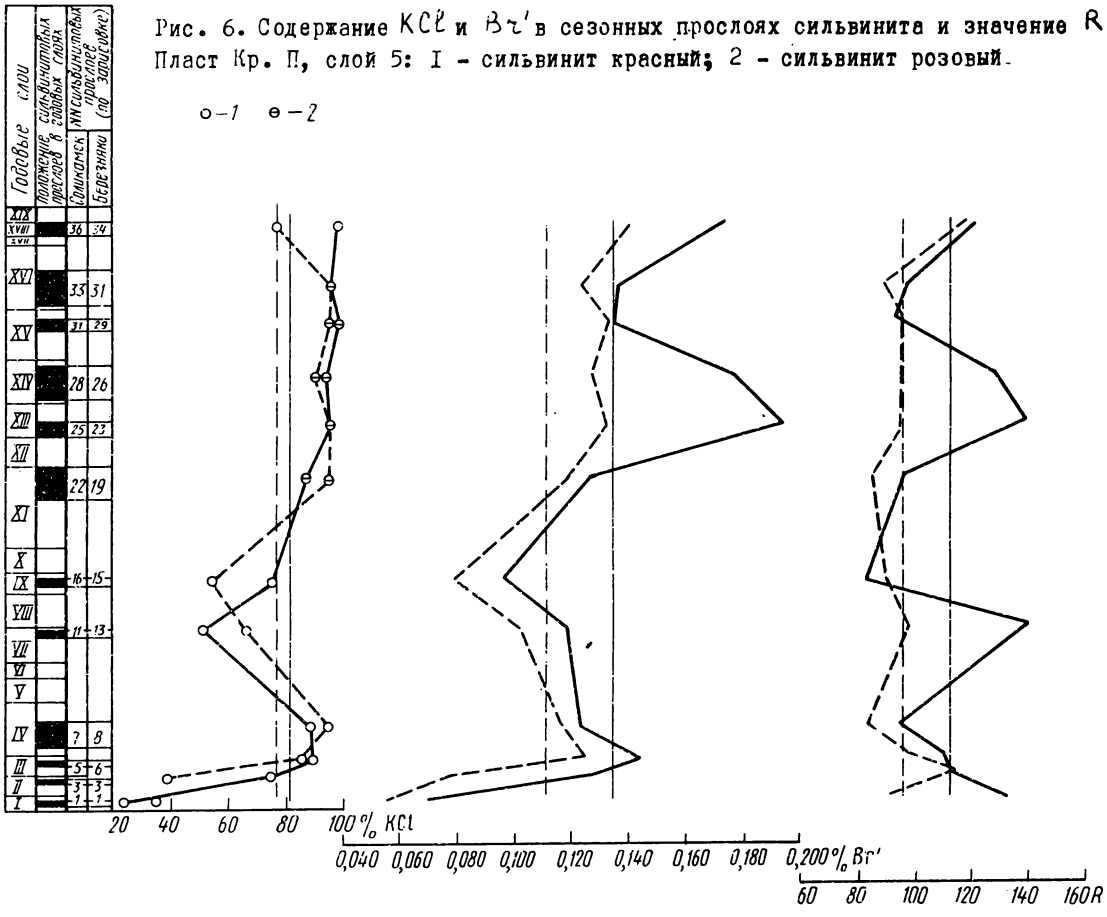


Таблица 7

Содержание брома и значение R пород сезонных прослоев красных сильвинитов (Березники)

| Пласт, слой | № годового слоя | № прослоев | Порода | Химический состав вес.% | | | | | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Br^-$ | $Cl^-$ | $K^+$ | KCl | NaCl | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
| Кр II слой I | УШ | I0 | Каменная соль зернистая | 0,0355 | 60,05 | 2,73 | 5,2 | 94,9 | 0,59 | I28 |
| | | 9 | Сильвинит красный | 0,II3 | 49,30 | 44,53 | 84,9 | I4,7 | 2,29 | 89 |
| | | 8 | Каменная соль перистая | 0,0195 | 57,7I | 0,50 | I,0 | 94,4 | 0,34 | 92 |
| Кр II слой 3 | ХУ | 29 | Каменная соль зернистая | 0,0276 | 60,56 | 0,57 | I,I | 99,0 | 0,46 | I2I |
| | | 28 | Сильвинит красный | 0,0984 | 48,I0 | 49,08 | 93,6 | 5,9 | 2,04 | 7I |
| | | 27 | Каменная соль перистая | 0,0207 | 60,29 | 0,83 | I,6 | 98,2 | 0,34 | 89 |
| Кр II слой 3 | IX | 2I | Каменная соль зернистая | 0,0282 | 60,46 | 0,22 | 0,4 | 99,3 | 0,47 | I34 |
| | | 20 | Сильвинит красный | 0,III | 49,83 | 40,40 | 77,0 | 2I,8 | 2,23 | 96 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I9 | Каменная соль перистая | 0,0I27 | 57,67 | 0,I7 | 0,3 | 94,8 | 0,22 | 63 |
| | Кр II слой 3 | У | I3 | Каменная соль зернистая | 0,0308 | 0,5I | 0,45 | 0,9 | 98,7 | 0,5I | I38 |
| | | | I2 | Сильвинит розовый | 0,III | 48,26 | 5I,6I | 98,4 | 2,4 | 2,30 | 77 |
| | | | II | Каменная соль перистая | 0,0I66 | 57,45 | не обнаружен | - | 94,7 | 0,29 | 83 |
| | Кр II слой 4 | | 8а | Каменная соль зернистая | 0,0254 | 60,I6 | 0,55 | I,0 | 98,4 | 0,42 | II3 |
| | | | 8б | Сильвинит красный | 0,I08 | 48,6I | 45,29 | 86,4 | I2,4 | 2,22 | 85 |
| | | | 7 | Каменная соль перистая | 0,0I64 | 59,3I | не обнаружен | - | 97,8 | 0,28 | 80 |
| | Кр II слой 5 | IX | I6 | Каменная соль зернистая, голубая | 0,0339 | 60,35 | 0,52 | I,0 | 98,7 | 0,56 | I5I |
| | | | I5 | Сильвинит красный | 0,0962 | 50,63 | 39,93 | 76,I | 23,8 | I,90 | 83 |
| | | | I4 | Каменная соль перистая | 0,0209 | 60,60 | не обнаружен | - | 99,9 | 0,34 | 97 |
| | Кр II слой 5 | | 9 | Каменная соль зернистая, голубая | 0,0426 | 59,90 | I,95 | 3,7 | 95,8 | 0,7I | I65 |
| | | IУ | 8 | Сильвинит красный и розовый | 0,I23 | 48,73 | 46,89 | 89,4 | I0,2 | 2,52 | 94 |
| | | | 7 | Каменная соль перистая | 0,0I62 | 59,60 | 0,I0 | 0,2 | 98,I | 0,27 | 77 |

Продолжение таблицы 7

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кр II слой 7 | ХУII | 0-I | Каменная соль зернистая | 0,0246 | 59,86 | не обнаружен | - | 98,7 | 0,4I | II7 |
| | | I | Сильвинит красный | 0,I34 | 49,69 | 42,98 | 8I,7 | I7,7 | 2,70 | I08 |
| | | I-2 | Каменная соль перистая | 0,0I79 | 55,82 | не обнаружен | - | 92,0 | 0,32 | 9I |
| Кр II слой 7 | Х | 8-9 | Каменная соль зернистая | 0,0306 | 60,I5 | 0,48 | 0,9 | 98,4 | 0,5I | I38 |
| | | 9 | Сильвинит красный | 0,I30 | 48,7I | 46,64 | 88,9 | I0,6 | 2,69 | I00 |
| | | 9-I0 | Каменная соль перистая | 0,0I85 | 59,08 | не обнаружен | - | 97,4 | 0,3I | 89 |
| Кр Ш[а] | УШ | 27 | Каменная соль зернистая, голубая | 0,0277 | 57,20 | I,49 | 2,8 | 92,I | 0,48 | II4 |
| | | 28 | Сильвинит светло-красный | 0,0939 | 50,4I | 40,3I | 76,9 | 22,8 | I,86 | 8I |
| | | 29 | Каменная соль перистая | 0,0I95 | 60,7I | 0,I3 | 0,2 | 99,9 | 0,32 | 92 |
| Кр Ш[в] | ХУ | 4 | Каменная соль зернистая | 0,0I25 | 60,59 | 0,02 | 0,04 | 99,9 | 0,2I | 60 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 | Сильвинит темно-красный, мелкозернистый | 0,0473 | 48,2I | 49,23 | 93,9 | 6,0 | 0,98 | 34 |
| | | 6 | Каменная соль перистая | 0,0I85 | 60,4I | 0,05 | 0,I | 99,5 | 0,3I | 89 |
| Кр $III^{B}$ | XII | 8 | Каменная соль зернистая | 0,0I25 | 60,59 | 0,02 | 0,04 | 99,9 | 0,2I | 60 |
| | | 9 | Сильвинит темно-красный, мелкозернистый | 0,0477 | 49,30 | 45,52 | 86,8 | I3,2 | 0,97 | 37 |
| | | I0 | Каменная соль перистая | 0,0I47 | 60,59 | 0,04 | 0,08 | 99,8 | 0,24 | 69 |
| Кр $III^{B}$ | IУ | I7 | Каменная соль зернистая | 0,0II9 | 59,89 | 0,05 | 0,I | 99,7 | 0,20 | 57 |
| | | I8 | Сильвинит красный, мелкозернистый | 0,0473 | 49,08 | 45,4I | 86,6 | I3,0 | 0,96 | 37 |
| | | I9 | Каменная соль перистая с включениями сильвина | 0,0I4I | 60,24 | I,48 | 2,8 | 97,I | 0,23 | 55 |

3-й слой (рис. 7)

В 3-м слое 15 годовых слоев, в 12 из них имеются сезонные прослои сильвинитов. Сильвиниты преимущественно красные, но есть и более светлые, розовые.

Средние значения R : соликамский разрез - для перистой соли - 81, для зернистой - 121, для сильвинитов - 109; березниковский разрез - для перистой соли - 78, для зернистой - 126, для сильвинитов - 94.

В северной части бассейна содержание брома в рассоле продолжает увеличиваться. Более низкое значение R березниковской перистой соли, по сравнению со значением R перистой соли 5-го слоя, указывает на поступление в центральную часть бассейна некоторого количества рассолов, близких к насыщению по галиту, но с меньшим бромхлорным отношением. Бромхлорное отношение рассола бассейна не увеличилось и среднее значение R зернистой соли практически не отличается от такового для 5-го слоя 130 . В сильвинитах относительное содержание брома ниже, чем в сильвинитах 5-го слоя.

2-й слой

Продолжительность отложения солей 2-го слоя 11 лет. В трех годовых слоях имеются сезонные отложения сильвинитов; в двух - лишь невыдержанные прослои в каменной соли.

Средние значения R : соликамский разрез - для перистой соли 90 (из шести), для зернистой 116 (из трех), для сильвинитов 109 (из трех); березниковский участок - для перистой соли 72 (из 10-ти), для зернистой 108 (из двух), для сильвинитов 99 (из трех).

1-й слой (рис. 8)

В первом слое пласта Кр II 18 соляных годовых слоев, из которых в 13 имеются сильвинитовые прослои. Между XIII и XIУ годовыми слоями отмечен приблизительно четырехлетний перерыв солеотложения (см.рис.11). В годовых слоях УШ, XI и XIУ сезонные отложения сильвинитов разделены тонкими прослойками галита. Сильвиниты красные и розовые.

Средние значения R : соликамский разрез - для перистой соли 70, для зернистой соли 102, для сильвинитов 81;

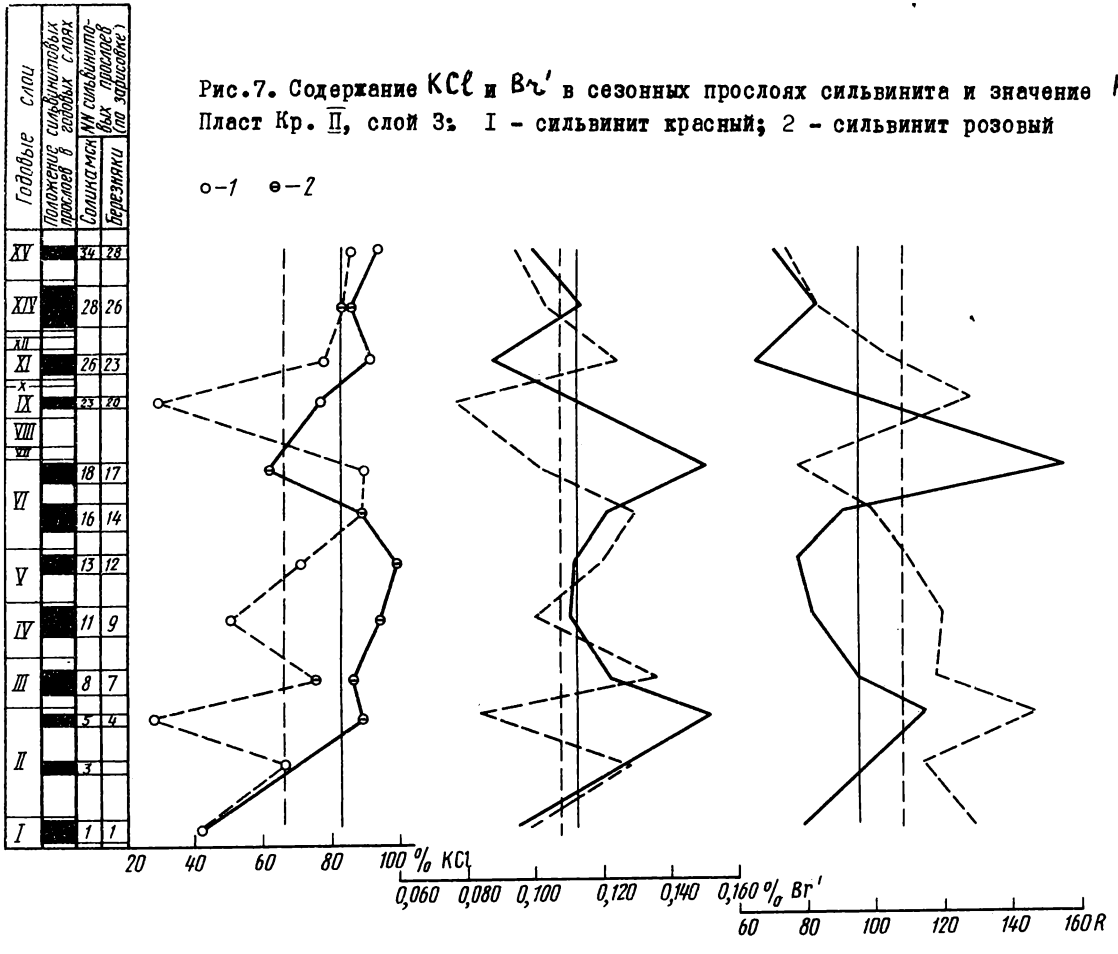



Рис.7. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение $R$.
Пласт Кр. $\overline{II}$, слой 3: I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый

o–1 e–2

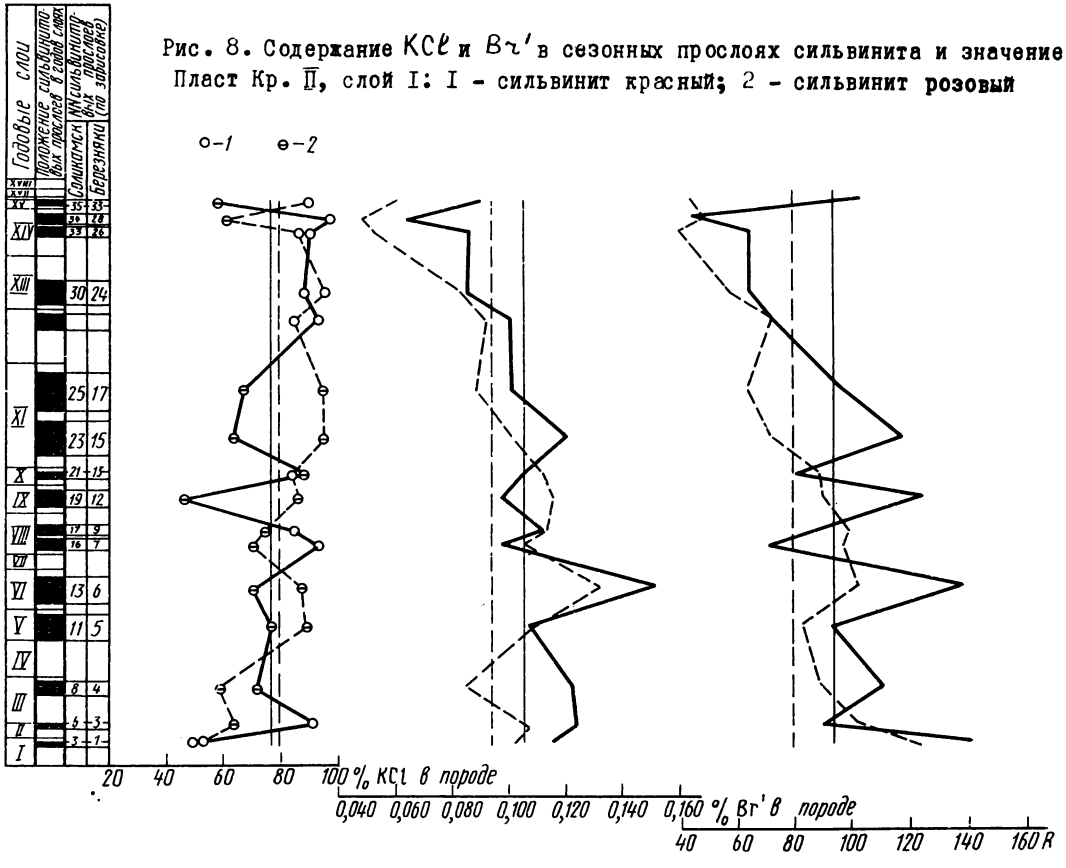



Рис. 8. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях сильвинита и значение R. Пласт Кр. $\overline{II}$, слой I: I – сильвинит красный; 2 – сильвинит розовый

березниковский разрез - для зернистой соли 107, для сильвинитов 95, содержание брома в перистой соли не изучалось.

Как мы видим, относительное содержание брома снизилось на северном участке месторождения во всех солях, на центральном участке - для зернистой соли.

Если проследить по графику (рис.8), как изменяется значение R сильвинитов по высоте слоя, то видно следующее. По соликамскому разрезу значение R снижается снизу вверх от подошвы слоя. Несмотря на отдельные, небольшие повышения R в УI и XII годовых слоях, общее снижение R носит более или менее плавный характер. По березниковскому разрезу значение R резко меняется от одного прослоя сильвинита к другому между I и XI годовыми слоями, а затем снижается к кровле слоя. Высокое значение R в сильвинитовом прослое № 33, равное 104, связано, вероятно, с присутствием большого количества глинистого материала - около 7% (не использовано при расчете среднего по слою значения R ).

Пласт Кр I - Кр II

После отложения солей пласта Кр II наступает длительный перерыв в отложении калийных солей, который продолжался 100-110 лет. Сначала, в течение 50-60 лет, отлагалась глина кровли пласта Кр II. Выше лежит межпластовая соль Кр I - Кр II, образовавшаяся приблизительно за такое же время. В нижней части разреза межпластовой соли преобладает соляная глина, ближе к кровле - каменная соль, из которой было отобрано три образца (см.рис.11). Зернистая каменная соль содержит 98,8-99,6% $NaCl$ ; 0,0146-0,0195% $Br$ . Значение R соли у подошвы соляной части пласта равно 69, в середине - 91, у кровли пласта - 89.

Пласт Кр I (рис. 9)

В пласте Кр I 25 годовых слоев, в 19 имеются сезонные отложения сильвинитов. Вверху пласта глинистый прослой, отложившийся приблизительно за 5 лет. Сильвиниты красные и розовые. В XIУ годовом слое впервые встречается пестрый сильвинит - прослой 34. Под ним, в том же сезонном прослое, отделенный тонким прослоем белой, с синими вкраплениями, мелкозернистой каменной соли лежит розовый сильвинит - прослой $34^{а}$.

Средние по пласту значения R : соликамский разрез - для

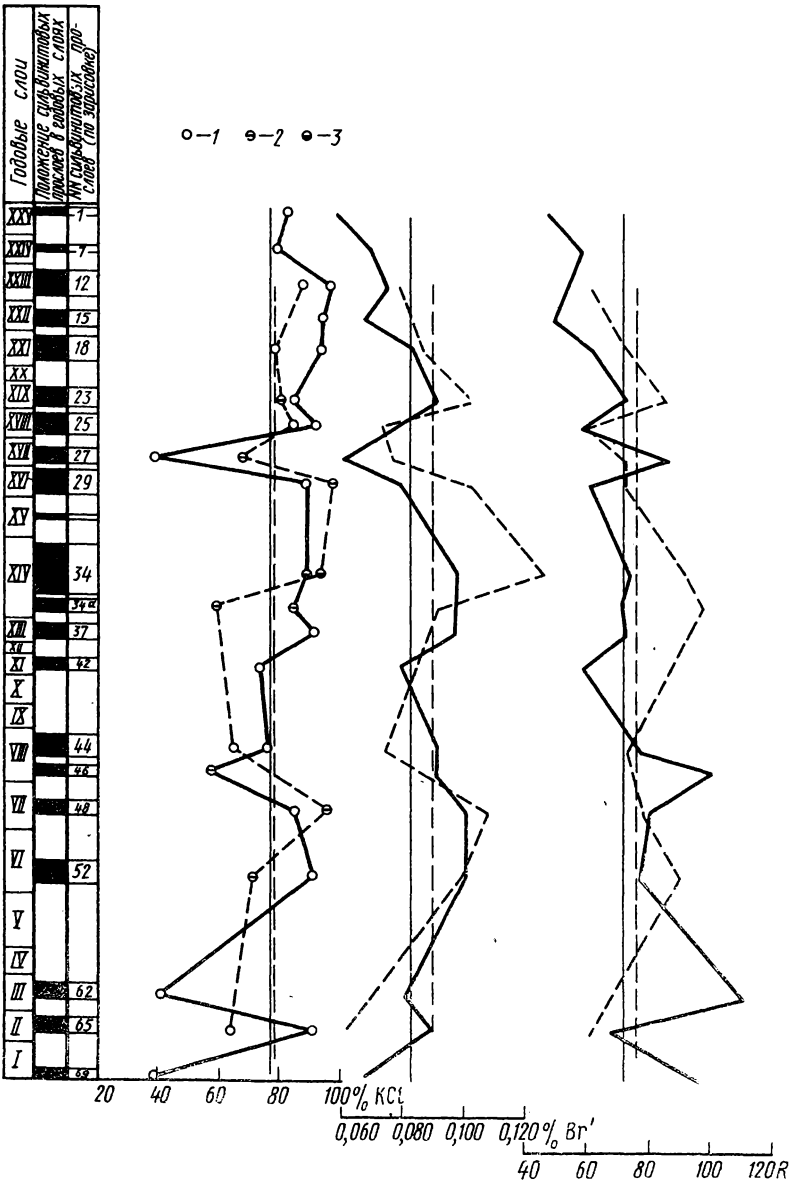



Рис. 9. Содержание KCl и Br' в сезонных прослоях сильвинита и значение R . Пласт Кр. I: 1 - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый; 3 - сильвинит пестрый с преобладающей розовой окраской

зернистой соли 82, для сильвинитов 76, содержание брома в перистой соли не изучалось; березниковский разрез - для перистой соли 67, для зернистой 78, для сильвинитов 72.

По сравнению с соответствующими величинами для I-го слоя пласта Кр П в пласте Кр I относительное содержание брома заметно понижено для зернистой соли обоих участков месторождения и в березниковских сильвинитах. На рис.9 видно, что по березниковскому разрезу до УШ годового слоя включительно все значения R сильвинитов выше среднего.

Начиная с XI годового слоя (в IX и X нет калийных солей), почти все значения R ниже среднего, особенно в годовых слоях ХХП-ХХУ. В Соликамске такой закономерности в изменении значения R сильвинитов по разрезу пласта не наблюдается.

Пласт А' - Кр I

После отложения пласта Кр I наступает новый перерыв в отложении калийных солей, длившийся около 125 лет. Образовалась межпластовая соль А' - Кр I, в которой отложения каменной соли чередуются с глинистыми пропластками (см.рис.II). Зернистая каменная соль содержит 97,4-99,9% NaCl ; 0,0156-0,0195% Br'. Значение R каменной соли у подошвы пласта в центральной части месторождения равно 74 и возрастает до значения 90 у его кровли. Пласт А' - Кр I заканчивается четырьмя годовыми слоями, содержащими сезонные отложения сильвинитов, так называемый слой А'. Отложения всех сезонных прослоев содержат большое количество не растворимого в воде остатка и данные по содержанию в них брома не были использованы.

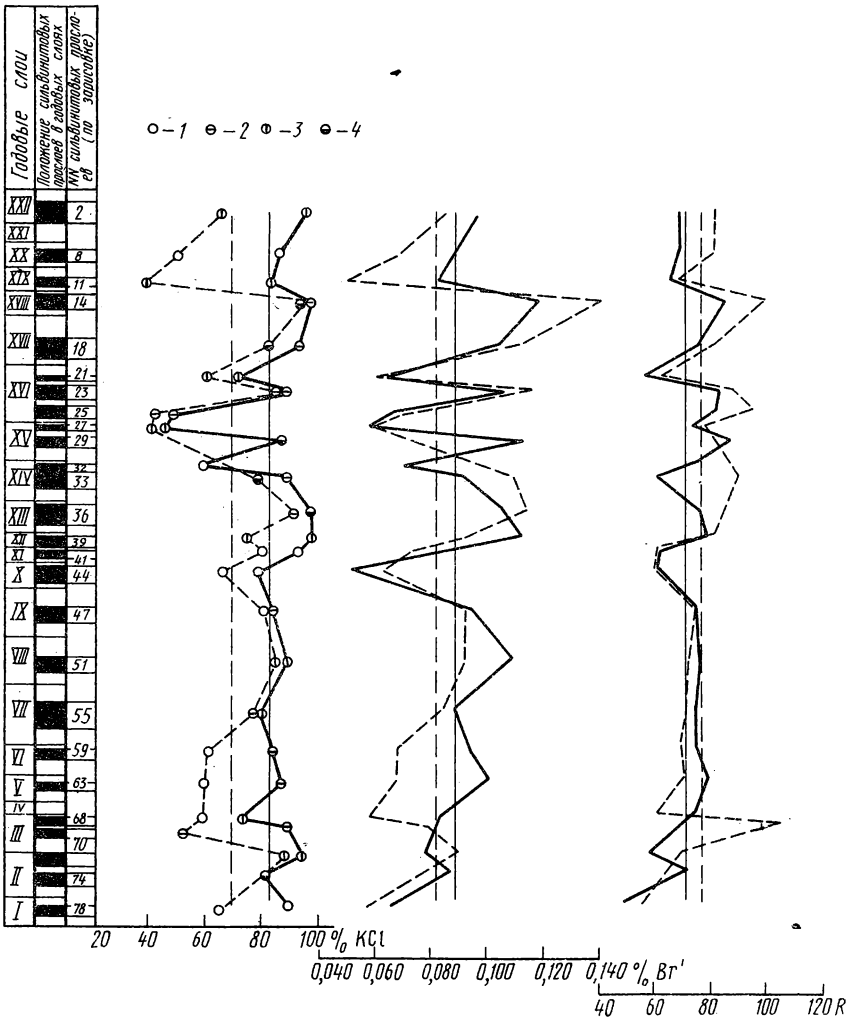
Слой А - А'

Каменная соль слоя А - А' отложилась за 10 лет. Значение R соли мало меняется по его высоте: внизу оно составляет 80, вверху 77.

Пласт А (рис.10)

В пласте А-22 годовых слоя, сезонных отложений сильвинитов нет только в IУ и XXI годовых слоях. Сильвиниты красные, розовые, во многих прослоях включения синих кристаллов.

Средние по пласту значения R : соликамский разрез - для перистой соли 65, для зернистой - 81, для сильвинитов 78; березниковский разрез - для перистой соли 84, для зернистой 85,




Рис, IO. Содержание KCℓ и Br' в сезонных прослоях сильвинита и значение R . Пласт А: I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый; 3 - сильвинит полосчатый; 4 - сильвинит пестрый с преобладающей розовой окраской

для сильвинитов 72.

По сравнению с относительным содержанием брома в солях пласта Кр I заметное изменение произошло только для перистой соли центральной части месторождения - значение $R$ (среднее по пласту) увеличилось от 67 до 84. Это должно означать увеличение бромхлорного отношения рассолов, приходивших в этот период в центральный участок бассейна. Для северной части бассейна можно сопоставить средние значения $R$ для перистой соли пластов А - $R$ = 65 и Кр I - $R$ = 70. Здесь состав втекавших рассолов изменился меньше.

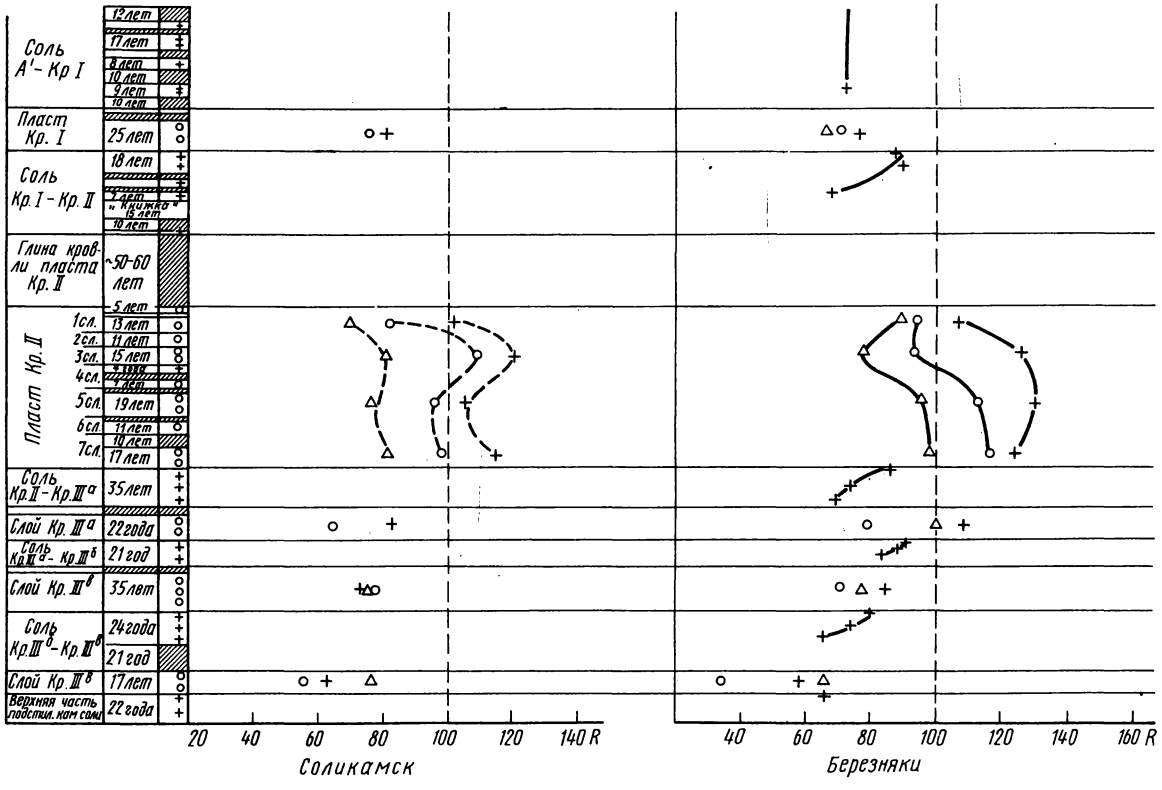
Мы рассмотрели распределение брома в породах сезонных прослоев пластов сильвинитовой подзоны.

Сопоставление значений $R$ перистой и зернистой соли показало, что перистая соль, как правило, беднее бромом (исключение составляет перистая соль слоя Кр $III^{B}$). Меньшее содержание брома в перистой соли свидетельствует о привносе рассолов с меньшим бромхлорным отношением, чем для рассола бассейна. О том, что в Верхнекамский солеродный бассейн на всех стадиях его развития должны были поступать насыщенные по хлориду натрия, обессульфаченные морские рассолы, писал Ю.В.Морачевский (15). Обедненность бромом перистого галита еще раз это подтверждает.

Средние по пластам значения $R$ показали, что сильвинит относительно беднее бромом, чем зернистый галит.

Сезонный прослой сильвинита сложен сильвином и галитом высаливания - обрастания. Для нескольких прослоев сильвинитов содержание брома было найдено для каждой из минеральных составляющих. На графике: содержание $KCl$ - содержание $NaCl$ нанесены точки, отвечающие содержанию брома в средней пробе сезонного прослоя сильвинита и во фракции, обогащенной сильвином или галитом (в пересчете на 100% хлоридных минералов). По найденным экстраполяцией содержаниям брома в чистых минералах для них рассчитаны бромхлорные отношения и $R$ (см.рис.12 и 13 и таблицу 8).

В одном из прослоев розового сильвинита (прослой 27, пласт Кр I) значения $R$ сильвина - 87 и галита - 86 практически равны. В прослое розового и белого сильвинита (прослой



Соль А'- Кр I
12 лет
17 лет
8 лет
10 лет
9 лет
10 лет
Пласт Кр. I
25 лет
Соль Кр. I - Кр. II
18 лет
7 лет
„Книжка" 15 лет
10 лет
Глина кровли пласта Кр. II
~50-60 лет
5 лет
Пласт Кр. II
1сл.
2сл.
3сл.
4сл.
5сл.
6сл.
7сл.
13 лет
11 лет
15 лет
19 лет
11 лет
10 лет
17 лет
Соль Кр. II - Кр. III а
35 лет
Слой Кр. III а
22 года
Соль Кр. III а - Кр. III б
21 год
Слой Кр. III в
35 лет
Соль Кр. III б - Кр. III в
24 года
21 год
Слой Кр. III в
17 лет
Верхняя часть подстил. кам. соли
22 года
20
40
60
80
100
120
140 R
Соликамск
40
60
80
100
120
140
160 R
Березняки

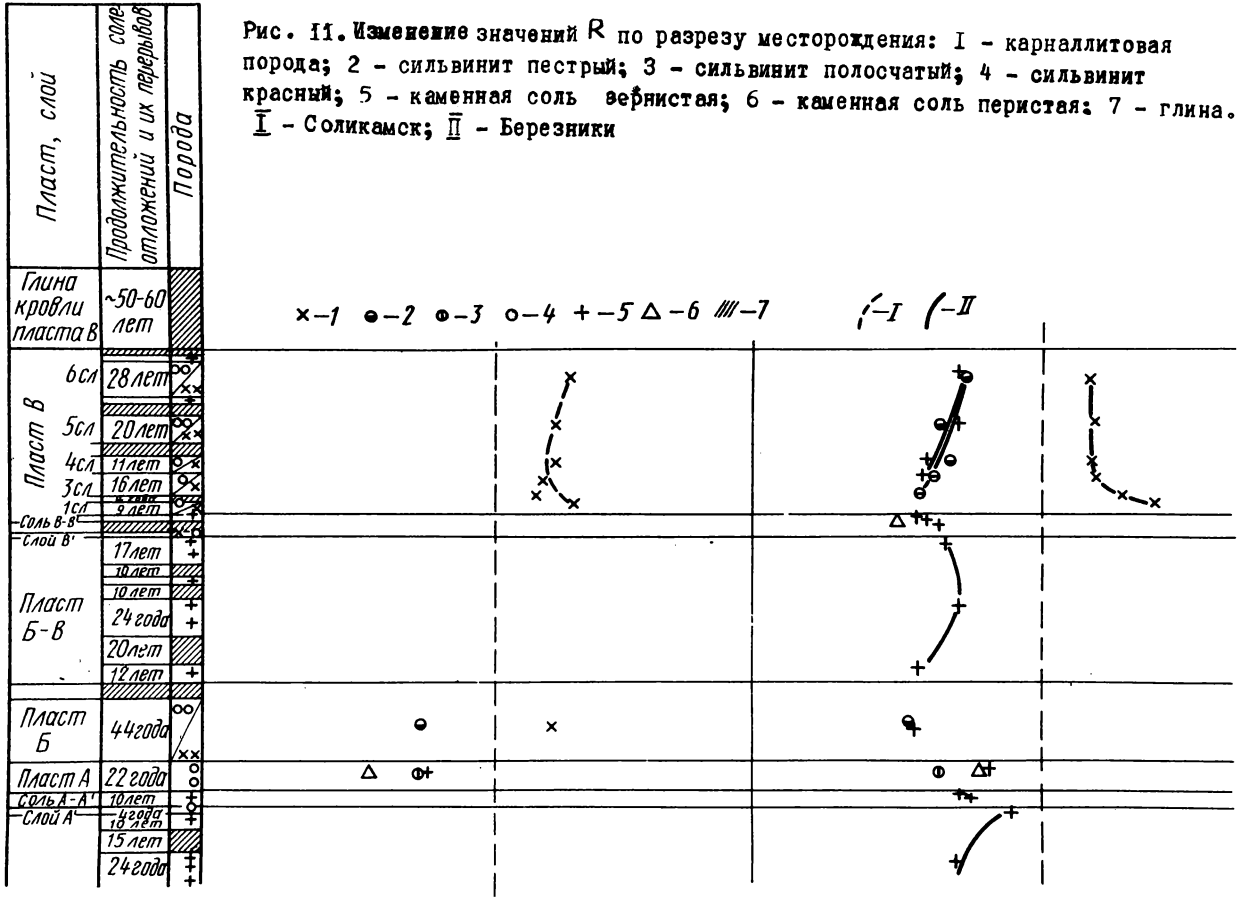



Рис. 11. Изменение значений R по разрезу месторождения: I - карналлитовая порода; 2 - сильвинит пестрый; 3 - сильвинит полосчатый; 4 - сильвинит красный; 5 - каменная соль зернистая; 6 - каменная соль перистая; 7 - глина. I - Соликамск; II - Березники

Таблица 8

Содержание $Br^-$ в минеральных составляющих красных и полосчатых сильвинитов

| Пласт | № прослоев | № на графике | Характеристика сильвинита | Содержание в породе (вес.%) Рассчитано на 100% хлоридов | | Содержание $Br^-$ в минеральных составляющих (вес.%) | | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | | R | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | сильвин | $Br^-$ | сильвин | галит | сильвин | галит | сильвин | галит |
| | | | Березники (рис.13) | | | | | | | | |
| А | 25 | I | а) Сильвинит розовый и белый | 50,I | 0,0695 | 0,I23 | 0,0I60 | 2,58 | 0,26 | 86 | 74 |
| | | | б) Фракция, обогащенная галитом | I,4 | 0,0I79 | | | | | | |
| -"- | 27 | 2 | а) Сильвинит красный с вкраплениями синих кристаллов | 46,3 | 0,0593 | 0,0960 | 0,0285 | 2,02 | 0,47 | 67 | I34 |
| | | | б) Фракция, обогащенная галитом (голубым) | 8,0 | 0,0338 | | | | | | |
| -"- | 59 | 3 | а) Сильвинит розовый | 84,0 | 0,0952 | 0,I09 | 0,0220 | 2,29 | 0,36 | 76 | I03 |
| | | | б) Фракция, обогащенная галитом | 3,6 | 0,0248 | | | | | | |
| Кр I | 7 | 4 | а) Сильвинит красный | 79,8 | 0,0699 | 0,0830 | 0,0I90 | I,74 | 0,3I | 58 | 89 |
| | | | б) Фракция, обогащенная галитом | 0,4 | 0,0I92 | | | | | | |
| -"- | 27 | 5 | а) Сильвинит розовый | 40,2 | 0,0609 | 0,I24 | 0,0I80 | 2,60 | 0,30 | 87 | 86 |
| | | | б) Фракция, обогащенная галитом | 0,4 | 0,0I94 | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | -"- | 42 | 6 | а) Сильвинит красный | 74,3 | 0,0795 | 0,I00 | 0,0I90 | 2,I0 | 0,3I | 70 | 89 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная галитом | I,5 | 0,02I0 | | | | | | |
| | -"- | 46 | 7 | а) Сильвинит розовый | 57,5 | 0,0905 | 0,I40 | 0,0240 | 2,94 | 0,40 | 98 | II5 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная галитом | 3,6 | 0,0269 | | | | | | |
| | -"- | 48 | 8 | а) Сильвинит розовый с вкраплениями синих кристаллов | 84,9 | 0,I0I | 0,II4 | 0,0265 | 2,39 | 0,44 | 80 | I26 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная галитом (голубым) | I2,9 | 0,0374 | | | | | | |
| | | | | Соликамск (рис.I2) | | | | | | | | |
| I0I | Кр I | I8 | I | а) Сильвинит красный | 79,7 | 0,0872 | 0,I00 | 0,0340 | 2,I0 | 0,56 | 70 | I60 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная сильвином | I00,0 | 0,I00 | | | | | | |
| | -"- | 52 | 2 | а) Сильвинит розовый | 7I,6 | 0,0990 | 0,I30 | 0,0230 | 2,73 | 0,38 | 9I | I09 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная галитом | 3,I | 0,0259 | | | | | | |
| | Кр II | II | 3 | а) Сильвинит розовый | 89,8 | 0,II0 | 0,II9 | 0,0250 | 2,50 | 0,4I | 83 | II7 |
| | | | | б) Фракция, обогащенная галитом | I5,0 | 0,0385 | | | | | | |

---

х) Экстраполяция

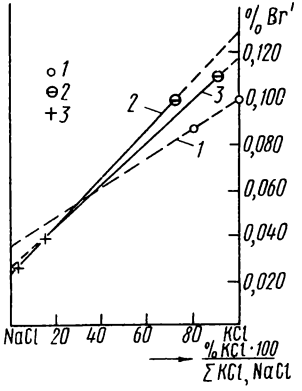



Рис. I2. Содержание $Br^-$ в минеральных составляющих сильвинита. Пласты Кр. I и Кр. II (Соликамск): I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый; 3 - зернистый галит

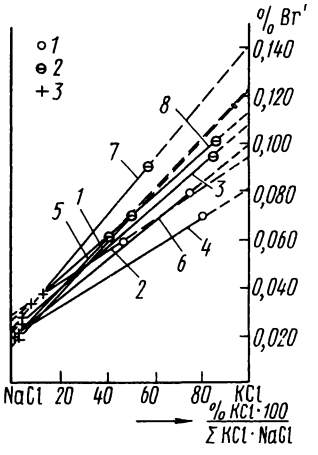



Рис. I3. Содержание $Br^-$ в минеральных составляющих сильвинита. Пласты Кр. I и А (Березники): I - сильвинит красный; 2 - сильвинит розовый; 3 - зернистый галит

25, пласт А) сильвин относительно богаче бромом чем галит: значения $R$ равны 86 и 74 соответственно. В остальных прослоях сильвин относительно беднее бромом. Следовательно, обедненность бромом прослоев сильвинитов в пластах сильвинитовой подзоны происходит за счет сильвина.

Ниже приводятся данные, показывающие, что содержание брома в сильвинитах имеет связь с окраской и крупностью зерен последних. По данным В.А.Вахрамеевой (5), в некоторой части сезонных прослоев пластов красных сильвинитов и в пласте А над розовым с неравномерно распределенной окраской сильвинитом лежит красный, равномерно окрашенный, мелкозернистый сильвинит. Иногда этот сильвинит располагается ниже розового. Прослоек красного сильвинита обычно меньшей мощности. Переход от красного сильвинита к розовому постепенный.

Из сильвинита одного из таких прослоев, прослой № II пласта А, под бинокулярной лупой[1] были отобраны отдельно зерна розового и красного сильвинита. Значения $R$, рассчитанные по результатам анализа каждой разности сильвинита (см.таблицу 9) равны: для красного и темно-красного сильвинита 60 и 61; для светло-красного - 67; для розового - 81. Светло-красный и в еще большей степени розовый сильвинит богаче бромом чем красный.

Сейчас мы не можем сказать, как образовались красные мелкозернистые сильвиниты и почему они обеднены бромом. Характер распределения брома внутри сезонного прослоя сильвинита показывает, что процесс обогащения сильвина бромом шел одновременно с ростом кристалла и перераспределением окраски. Можно считать, что чем дальше прошло обогащение сильвина бромом, тем больше соответствия между содержанием брома в сильвине и в рассоле, который участвовал в хлорбромном обмене.

Выше было показано, что значения $R$ сильвинитов резко меняются от одного сильвинитового прослоя к другому. Очевидно, это можно объяснить тем, что в каждом прослое процесс хлорбромного обмена между сильвином и рассолом остановился на разных стадиях.

Связь между содержанием брома и окраской и структурой силь-

1) Отбор сделан лаборантом Т.Поспеловой под наблюдением В.А.Вахрамеевой.

Таблица 9

Содержание брома в сильвините прослоя II (XIX годовой слой) пласта А

| Место отбора | Описание сильвинита | Химический состав вес.% | | | | | $\frac{\%\,Br \cdot 10^3}{\%\,Cl}$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Br^-$ | $Cl^-$ | $K^+$ | KCl | NaCl | | |
| Соликамск | красный | 0,0570 | 52,25 | 3I,38 | 59,84 | 39,2I | I,09 | 60 |
| -"- | розовый | 0,II5 | 47,56 | 5I,43 | 98,07 | I,52 | 2,42 | 8I |
| Березники | темно-красный | 0,0628 | 5I,66 | 34,30 | 65,4I | 33,87 | I,22 | 6I |
| -"- | светло-красный | 0,0954 | 47,75 | 5I,7I | 98,6I | I,40 | 2,0 | 67 |

винита, подмеченная для отдельных его разностей, внутри одного сезонного прослоя прослеживается для калийных пластов сильвинитовой подзоны в целом. В таблице 10 приведены средние значения $R$ отдельно для сезонных прослоев красных, мелкозернистых сильвинитов и сильвинитов с меньшим количеством красящего вещества, с большей величиной кристаллов. Помимо изменений средних значений $R$, обусловленных стратиграфическим положением пласта или слоя, красные сильвиниты беднее бромом. Только в 5-м слое пласта Кр II и в слое Кр $III^б$ (в последнем один прослой из двенадцати представлен светло-красным сильвинитом) относительное содержание брома в обеих разностях сильвинита одинаково.

Таблица 10

Средние значения $R$ сильвинитов различной окраски (пласты Кр III – А, Березники)

| Пласт | Слой | Характеристика сильвинитов | Средние значения | $n$ | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| А | | Красный | 64 | 7 | |
| | | Светло-красный, розовый с включениями белого | 75 | 19 | |
| Кр I | | Красный | 67 | 14 | |
| | | Розовый | 81 | 6 | |
| Кр II | I | Красный | 89 | 7 | Расчет сделан для прослоев, лежащих ниже XIУ годового слоя |
| | | Розовый | 110 | 6 | |
| | 3 | Красный | 78 | 4 | |
| | | Розовый | 99 | 7 | |
| | 5 | Красный | 110 | 6 | |
| | | Розовый | 111 | 5 | |
| Кр III | $III^а$ | Красный | 74 | 10 | |
| | | Светло-красный | 83 | 3 | |
| | $III^б$ | Красный | 71 | 11 | |
| | | Светло-красный | 73 | 1 | |

Встает вопрос об устойчивости содержания брома в галите.

Выше было сказано, что о первичности или вторичности пород И.Д'Анс и Р.Кон судят по соотношению между содержаниями брома в чистых, парагенетически выделившихся минералах. Такой способ суждения должен предполагать, что один из минералов более прочно чем другие удерживает изоморфно включенный бром при соприкосновении кристаллов с раствором, насыщенным данной солью, но с неравновесным содержанием брома. По Р.Кону (42), скорость и интенсивность хлорбромного обмена повышается в порядке галит - сильвин - карналлит. С этими положениями согласуется сохранившееся различие в содержании брома в перистом и зернистом галите. Обе разности одного годового слоя, образовавшиеся в разных условиях и отличающиеся по содержанию брома, на дне бассейна в течение длительного времени соприкасались с одним и тем же рассолом. И все же за то время, пока из осадка отжимались маточные рассолы, содержание брома в перистом и зернистом галите не успело выравняться. Что касается сильвина, то, как мы видели, в нем происходит изменение содержания изоморфно включенного брома уже в одном сезонном прослое. Поэтому нельзя согласиться с мнением О.Брайтша и А.Г.Геррманна об изменении содержания брома во всех минералах в равной степени при соприкосновении их с растворами с неравновесным содержанием брома.

Таково распределение брома в породах сезонных прослоев и в пластах по разрезу сильвинитовой подзоны.

Карналлитовая подзона

В карналлитовой подзоне распределение брома было изучено в породах пластов Б и В. Для пласта Б сильвинитового и карналлитового составов и для пласта В карналлитового состава данные получены для северного и центрального участков месторождения; для пласта В сильвинитового состава - только для центрального.

В каждом калийном пласте карналлитовой подзоны, как известно, участки пестрых сильвинитов чередуются с участками карналлитовой породы. И в той и в другой породе годовая слоистость выражена менее отчетливо, чем в пластах красных или полосчатых сильвинитов. Поэтому на графиках (рис. I4, I5, I6, I8) показано положение прослоев калийных солей в разрезе пласта, без обозначения годовых слоев.

В пласте В выделяют шесть слоев. Между четвертым и пятым и пятым и шестым слоями были перерывы солеотложения, длившиеся 10 лет каждый. По подсчетам, сделанным Г.М.Коноваловой и Е.Б.Шуйгиной, продолжительность отложения солей пласта Б - 44 года, пласта В (включая перерывы солеотложения) - 115-120 лет.

Пласт Б сильвинитового состава (рис. 14)

Сильвиниты пласта Б, так называемые пестрые сильвиниты, сложены кристаллами белыми, белыми с красной оторочкой, розовыми и синими. Иногда встречаются прослои красных, мелкозернистых сильвинитов. Сильвинитовые прослои часто разделены только тонкими прослойками глины. Перистая соль почти не встречается.

В таблице 11 приведены данные по содержанию в пестрых сильвинитах пласта Б KCl и $Br$ и значения $R$. Пестрые сильвиниты беднее сильвином, чем красные или полосчатые. Наименьшее среднее содержание сильвина в красных сильвинитах равно 59,0% (Соликамск, слой Кр $Ш^{б}$). В пестрых сильвинитах пласта Б среднее содержание составляет 47,7% по соликамскому разрезу и 49,9% по березниковскому.

Средние значения $R$ пестрых сильвинитов пласта Б: по соликамскому участку 77, по березниковскому 64. На рис.14 видно, что пестрые сильвиниты, в которых преобладают кристаллы молочно-белого сильвина с включениями синих кристаллов, как правило, богаче бромом. По березниковскому разрезу это прослои №№ 28 и 47, для которых $R$ = 86; по соликамскому для прослоев №№ 25, 27, 29 значения $R$ равны соответственно 107, 117 и 100 и лишь для прослоя № 30, сложенного таким же сильвинитом, значение $R$ равно 73.

Каменная соль голубоватая, прозрачная, обычно с сильвином. Только в верхней части пласта встречаются прослои каменной соли без сильвина (98-99% $NaCl$). В Соликамске это прослои, окрашенные в голубой цвет. Содержание брома равно 0,0141-0,0150%, значение $R$ 63-71. В Березниках окраска этих прослоев чаще буроватая, содержание брома составляет 0,0124-0,0132%, значение $R$ 56-68.

Пласт Б карналлитового состава (рис.15)

Сезонные прослои карналлитовой породы сложены разноокра-

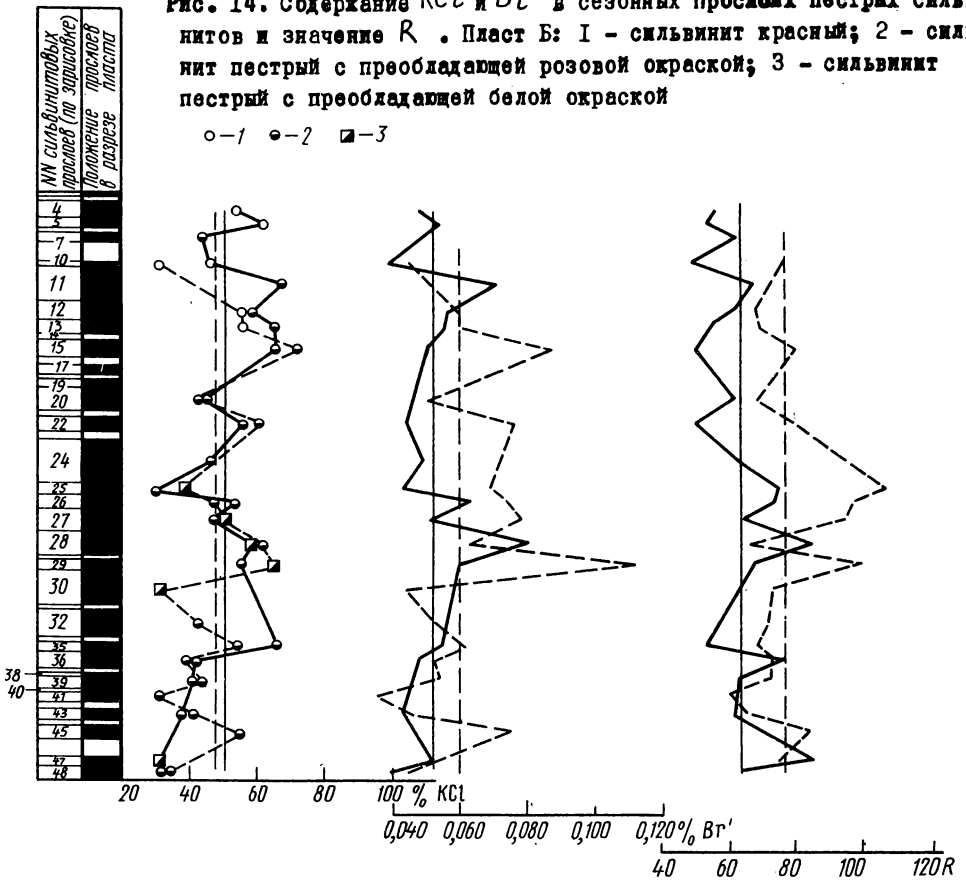



Рис. I4. Содержание $KCl$ и $Br$ в сезонных прослоях пестрых сильвинитов и значение $R$. Пласт Б: I - сильвинит красный; 2 - сильвинит пестрый с преобладающей розовой окраской; 3 - сильвинит пестрый с преобладающей белой окраской

Таблица II

Содержание KCl и $Br^-$ и значение R пестрых сильвинитов пласта Б

| Участок месторождения | Содержание KCl, вес.% | | | Содержание $Br^-$, вес.% | | | R | | | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | |
| Соликамский | 73,7 | 3I,0 | 47,7 | 0,II3 | 0,0352 | 0,0602 | I07 | 60 | 77 | 20 |
| Березниковский | 67,3 | 29,5 | 49,9 | 0,08I2 | 0,0388 | 0,0520 | 49 | 86 | 64 | 22 |

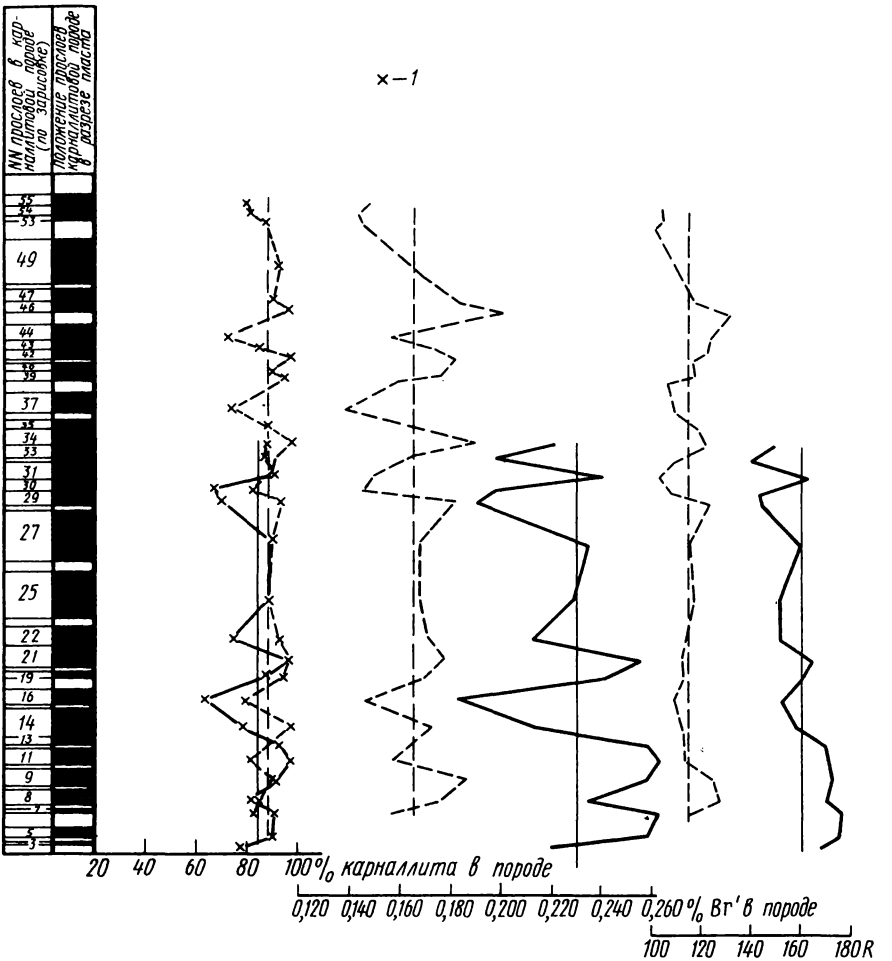



Рис. 15. Содержание карналлита и $Br'$ в сезонных прослоях карналлитовой породы и значение $R$ . Пласт Б: I – карналлитовая порода

шенными зернами карналлита, между которыми располагается зернистая каменная соль. Тонкие прослои зернистой каменной соли, содержащей включения карналлита, лежат между прослоями карналлитовой породы. Над редкими глинистыми прослойками залегает один-два ряда кристаллов перистой соли.

Данные по составу сезонных прослоев карналлитовой породы пласта Б и значениям $R$ приведены в таблицах I2 и I3. (Карналлитовые породы березниковского участка изучены от подошвы пласта до прослоя № 34).

Таблица I2

Средний состав сезонных прослоев карналлитовой породы пласта Б

| Участок месторождения | Содержание (вес.%) | | | | R | n |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | карналлит | сильвин | галит | $Br^-$ | | |
| Соликамск | 88,4 | 0,7 | 9,5 | 0,I66 | II5 | 29 |
| Березники | 84,4 | 2,9 | I2,6 | 0,230 | I60 | I9 |

Таблица I3

Пределы содержания карналлита и $Br$ и значений $R$ сезонных прослоев карналлитовой породы пласта Б

| Участок месторождения | Содержание карналлита (вес.%) | | Содержание $Br$ (вес.%) | | R | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | максим. | миним. | максим. | миним. | максим. | миним. |
| Соликамск | 97,5 | 72,3 | 0,20I | 0,I38 | I3I | I0I |
| Березники | 97,0 | 63,9 | 0,263 | 0,I82 | I76 | I39 |

Карналлитовые прослои соликамского участка несколько богаче основным породообразующим минералом и содержат меньше галита, сильвина и брома по сравнению с карналлитовыми прослоями изученной части березниковского участка. На березниковском участке почти все прослои карналлитовой породы содержат силь-

вин в пределах от 0,I–0,2% до 7–8%, а прослой № 30 содержит I4,0% сильвина.

По положению на графике точек, отвечающих значениям $R$, видно, что соликамские карналлиты становятся несколько беднее бромом в самой верхней части пласта (от прослоя № 46). Для березниковских карналлитов эта тенденция отмечается начиная с прослоя № 2I.

Как показало сопоставление данных для карналлитов разной окраски, содержание брома не связано с окраской минерала.

На соликамском участке в верхней части пласта выделено три прослоя зернистой каменной соли (прослой №№ 5I, 52, 57), буроватой окраски, не содержащей карналлита (содержание $NaCl$ 98,8–99,3%). Соль содержит 0,0I20–0,0I24% $Br^-$. Значение отношения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ равно 0,20–0,2I. Величина отношения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ для галита в начале кристаллизации карналлита равна 0,48. Следовательно, значение $R$ зернистой соли упомянутых прослоев равно 42. Сопоставление значений $R$ прослоев зернистой соли и карналлитовых пород говорит о том, что они не могли кристаллизоваться из одного рассола. Источником кристаллизации зернистой соли должен был быть рассол с бромхлорным отношением более низким, чем для рассола бассейна на стадии кристаллизации карналлита.

Пласт Б–В (рис.II). Над пластом Б лежит глинистый прослой, отложившийся приблизительно за I0 лет. Над ним межпластовая соль Б–В, образовавшаяся за 93 года. Кристаллизация соли несколько раз прерывалась и в течение 40 лет (в общей сложности) отлагалась глина.

Буроватая, зернистая каменная соль содержит 97,3–99,4% $NaCl$ и 0,0I38–0,0I66% $Br^-$. Значение $R$ [I] каменной соли у подошвы пласта, равное 66, практически совпадает со средним значением $R$ зернистой соли пестрых сильвинитов пласта Б, равным 64. У кровли пласта значение $R$ возрастает до 73, указывая на повышение концентрации рассола.

I) При расчете $R$ межпластовой соли Б–В и В –В значение бромхлорного отношения нормального галита принято равным 0,35.

Слой B'. Слой B' (продолжительность образования около 5 лет) сложен местами пестрым сильвинитом, местами карналлитовой породой. В березниковском руднике слой представлен пестрым сильвинитом. По высоте слоя выделено 6 прослоев. Содержание KCl в породе 18,8–47,7%, $Br^-$ 0,0260–0,0591%. Значение R составляет: для сильвинита с преобладающей красной окраской 55–59 (3 прослоя); для сильвинита с преобладающей белой окраской с красными вкраплениями 60 и 68 (2 прослоя); для молочно-белого сильвина с включениями синих кристаллов 73.

Слой B' – B (рис.11). Над слоем B' лежит пропласток глины, указывающий на перерыв солеотложения (приблизительно 5–8 лет), после чего в течение 5 лет кристаллизовался галит слоя B' – B. Зернистая каменная соль внизу и вверху слоя содержит 98,0–98,5% NaCl и 0,0153 и 0,0137% $Br^-$ соответственно. Значение R составляет 72 (низ) и 66 (верх). Перистая соль, отобранная в середине слоя, содержит 97,8% NaCl и 0,0123% $Br^-$; значение R равно 60.

Пласт B сильвинитового состава (рис.16).

Пестрый сильвинит пласта B аналогичен таковому пласта Б.

В нижнем, первом слое можно выделить 8 годовых слоев, из которых содержание брома определено для 1-го и 8-го в остальных слоях пласта B, как было сказано выше, годовая слоистость нарушена.

Данные по содержанию KCl и $Br^-$ и значения R пестрых сильвинитов пласта B (Березниковский рудник) приведены в таблице 14. Закономерного изменения значения R по высоте каждого слоя пестрых сильвинитов пласта B нет и от прослоя к прослою оно меняется резко. Так же как для пестрых сильвинитов пласта Б, наиболее богатыми бромом являются прослои, в которых преобладает молочно-белый сильвин с включениями синих кристаллов. Исключение составляет прослой № 15 в 6-м слое.

Что касается средних по слоям значений R, то они повышаются от нижнего слоя к верхнему, с небольшим отклонением для 5-го слоя.

Среднее содержание сильвина в сильвинитах пласта B так же, как и в пласте Б, ниже, чем в пластах красных сильвинитов.

0 – 1955

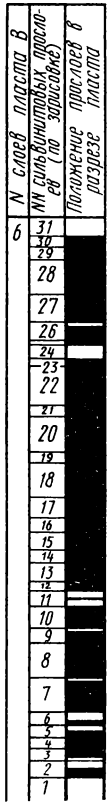
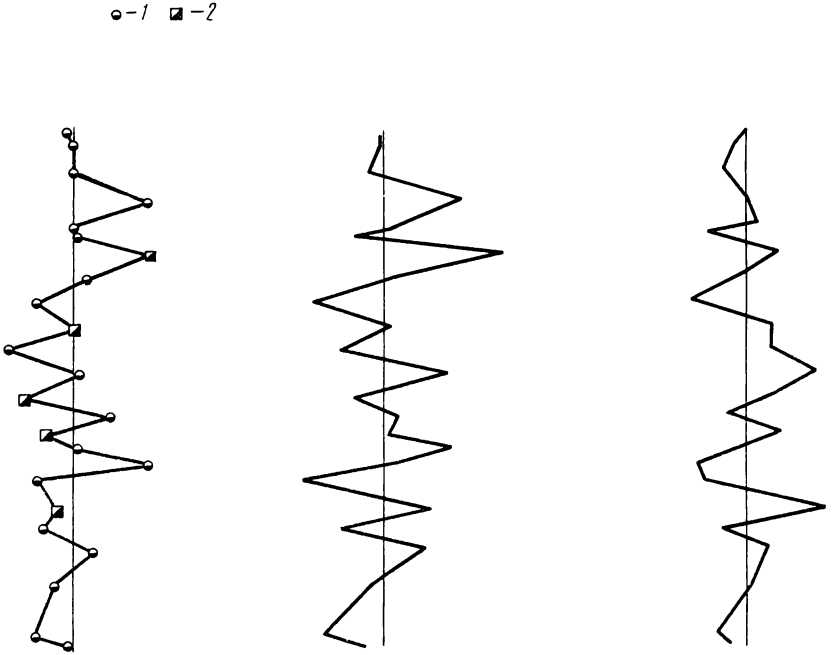



Рис. 16. Содержание $KCl$ и $Br'$ в сезонных прослоях пестрых сильвинитов и значение $R$ . Пласт В: I - сильвинит пестрый, преобладает белый с включениями синих кристаллов; 2 - сильвинит пестрый, преобладает белый с красными каемками или розовый



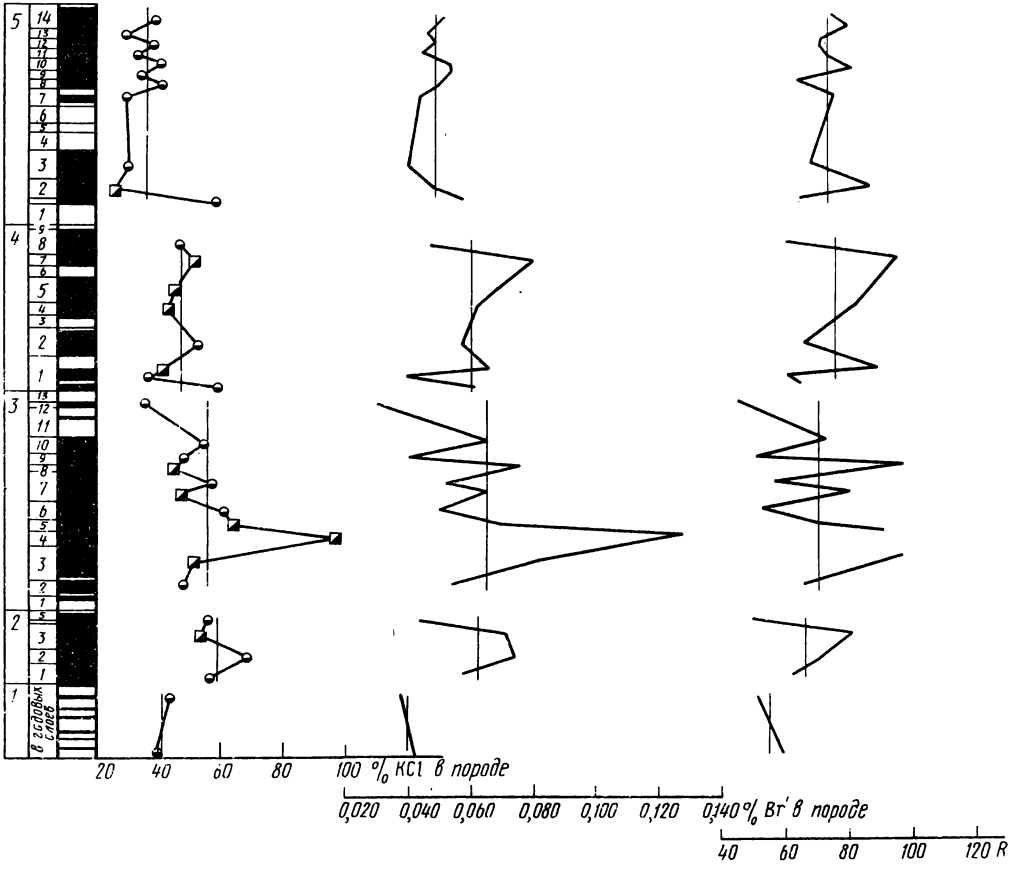

5
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
4
9
8
7
6
5
4
3
2
1
3
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
2
3
2
1
1
в западных скважинах
20
40
60
80
100 % KCl в породе
0,020
0,040
0,060
0,080
0,100
0,120
0,140 % Bт в породе
40
60
80
100
120 R

Таблица I4

Содержание KCl и $Br^-$ и значение R пестрых сильвинитов пласта В (Березниковский рудник)

| № слоев | Содержание карналлита (вес.%) | | | Содержание $Br^-$ (вес.%) | | | R | | | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | максим. | миним. | среднее | |
| 6 | 77,2 | 33,9 | 53,5 | 0,I06 | 0,0433 | 0,0686 | I03 | 63 | 79 | 24 |
| 5 | 58,5 | 26,7 | 36,9 | 0,0587 | 0,0399 | 0,0480 | 86 | 62 | 72 | II |
| 4 | 59,3 | 37,6 | 47,5 | 0,0802 | 0,0402 | 0,0602 | 94 | 59 | 75 | 8 |
| 3 | 97,6 | 35,4 | 55,8 | 0,I29 | 0,0290 | 0,0649 | 99 | 44 | 70 | II |
| 2 | 68,3 | 54,I | 58,8 | 0,075I | 0,0437 | 0,06I9 | 8I | 49 | 66 | 4 |

В таблице I5 приведено содержание галита, сильвина и $Br^-$ в зернистой каменной соли и значения $R$. Зернистая каменная соль слагает отдельные прослои или залегает в виде тонких прослойков внутри прослоев сильвинитов.

Таблица I5

Содержание галита, сильвина и $Br^-$ в зернистой каменной соли пласта В сильвинитового состава и значения $R$

| № слоев | № прослоев | Характеристика каменной соли | Содержание (вес.%) галита | Содержание (вес.%) сильвина | $Br^-$ | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | $R$ | Среднее значение $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 6 | 3I | Оранжевая, мелкозернистая | 97,9 | 0,6 | 0,0172 | 0,29 | 8I | |
| -"- | 28x) | Бесцветная, местами окрашена в синий цвет, среднезернистая | 97,2 | I,4 | 0,0195 | 0,33 | 87 | 79 |
| -"- | 26 | Оранжевая, мелкозернистая | 97,2 | 0,4 | 0,0137 | 0,23 | 64 | |
| -"- | 20x) | Синяя, среднезернистая | 96,0 | I,7 | 0,0191 | 0,32 | 82 | |
| 5 | 7 (верхний) | Оранжевая, мелкозернистая | 98,5 | I,3 | 0,0155 | 0,26 | 68 | |
| -"- | 6 | Бесцветная, среднезернистая | 96,0 | 0,5 | 0,0170 | 0,29 | 8I | 74 |
| -"- | 5 | То же | 95,3 | 0,4 | 0,0152 | 0,26 | 74 | |
| 4 | 3 | Бесцветная, среднезернистая | 98,9 | 0,6 | 0,0156 | 0,26 | 72 | |
| -"- | I (верхний) | То же | 99,3 | 0,4 | 0,0154 | 0,25 | 7I | 69 |
| -"- | I (нижний) | То же | 97,8 | I,9 | 0,0149 | 0,25 | 64 | |
| 3 | I3 | Оранжевая, мелкозернистая | 97,9 | 0,4 | 0,0138 | 0,23 | 66 | |
| -"- | 4x) | Бесцветная, среднезернистая | 98,3 | I,2 | 0,0161 | 0,27 | 73 | 70 |
| I | I-й годовой слой | То же | 98,3 | I,4 | 0,0160 | 0,26 | 69 | |

x) Прослой не отмечен на графике (рис. I6).

Изменение средних значений R зернистой каменной соли по высоте пласта имеет тот же характер, что и для прослоев пестрых сильвинитов.

Изучая распределение брома в сезонных прослоях красных и полосчатых сильвинитов, мы показали, что сильвиновая составляющая сильвинита относительно беднее бромом, чем галитовая. Сохраняется ли такое положение в пестрых сильвинитах? Чтобы выяснить это, из нескольких проб пестрых сильвинитов было выделено по две фракции, обогащенные одна сильвином, другая галитом. На графике (рис. 17) нанесены точки, отвечающие содержаниям брома в каждой из фракций (в пересчете на сумму KCl и NaCl, равную 100%). Галит бесцветный или голубоватый. Сильвин молочно-белый или с преобладающей красной окраской. Из пробы сильвинита прослоя 3 (пласт В, слой 6) выделены две фракции сильвина: молочно-белый и с преобладанием красной окраски. По содержанию брома в чистых минералах, найденному экстраполяцией, для последних рассчитаны бромхлорные отношения и значения R (см. таблицу 16). Приведенные в таблице содержания брома или значения R сильвиновой составляющей еще раз показывают связь между содержанием брома в сильвине и его окраской. Значения R молочно-белого сильвина составляют 85-100 (пласт В и слой В ) и III (пласт Б), тогда как для сильвина, сохранившего красную окраску, значения R равны 47 и 49. Значение R галита лежит в пределах 43-63; для галита из пестрого сильвинита 9-го прослоя оно несколько ниже и равно 34.

Сравнение значений R галитовой и сильвиновой составляющих пестрого сильвинита показывает, что окрашенный сильвин относительно беднее бромом, чем галит, молочно-белый - богаче.

То, что процесс хлорбромного обмена шел в сторону обогащения сильвина бромом, указывает на высокое содержание брома в рассоле. Этому содержанию не соответствуют низкие значения R для галита. Но в галите, как мы знаем, содержание изоморфно включенного брома практически не меняется, если только не происходило растворения. Следовательно, галит, или по крайней мере значительная часть его, должен был кристаллизоваться из привнесенных рассолов, как это считает Р.Кюн (42), по отношению к галиту карналлитовой породы.

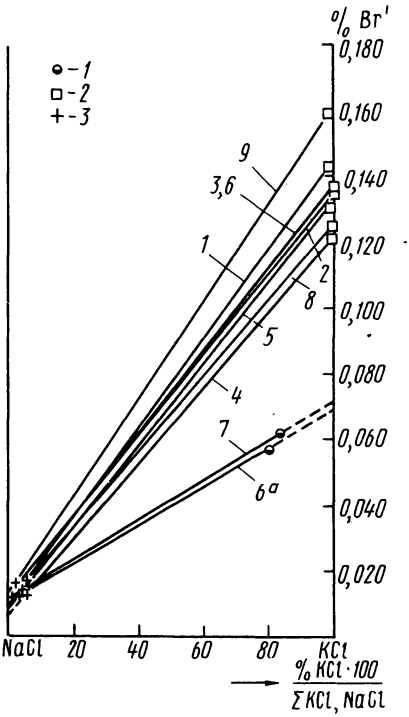



Рис. 17. Содержание $Br'$ в минеральных составляющих пестрого сильвинита: 1 - сильвинит пестрый с преобладающей розовой окраской; 2 - сильвин молочно-белый; 3 - зернистый галит

Таблица I6

Содержание $Br^-$ в минеральных составляющих пестрых сильвинитов

| Пласт | Слой | № прослоев | № на графике | Фракция | Содержание на 100% хлоридов (вес.%) | | Содержание Br в минеральных составляющих*) (вес.%) | | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | | R | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | сильвин | $Br^-$ | сильвин | галит | сильвин | галит | сильвин | галит |
| В | 6 | I9 | I | а) Сильвин молочно-белый | 98,8 | 0,I43 | 0,I45 | 0,0095 | 3,05 | 0,I6 | I00 | 46 |
| | | | | б) Галит бесцветный | 5,3 | 0,0I7I | | | | | | |
| -"- | -"- | I7 | 2 | а) Сильвин молочно-белый | I00,0 | 0,I35 | 0,I35 | 0,0I30 | 2,84 | 0,2I | 93 | 60 |
| | | | | б) Галит голубоватый | 2,0 | 0,0I57 | | | | | | |
| -"- | -"- | I4 | 3 | а) Сильвин молочно-белый | I00,0 | 0,I36 | 0,I36 | 0,0II0 | 2,86 | 0,I8 | 94 | 5I |
| | | | | б) Галит бесцветный | I,2 | 0,0I22 | | | | | | |
| -"- | -"- | 9 | 4 | а) Сильвин молочно-белый | 99,0 | 0,I22 | 0,I23 | 0,0075 | 2,58 | 0,I2 | 85 | 34 |
| | | | | б) Галит бесцветный | 4,8 | 0,0I29 | | | | | | |
| -"- | -"- | 9 | 4 | а) Сильвин молочно-белый | 99,0 | 0,I22 | 0,I23 | 0,0075 | 2,58 | 0,I2 | 85 | 34 |
| | | | | б) Галит бесцветный | 4,8 | 0,0I29 | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -"- | -"- | 7 | 5 | а) Сильвин молочно-белый<br>б) Галит бесцветный | 98,5<br>3,8 | 0,I3I<br>0,0I46 | 0,I32 | 0,0090 | 2,77 | 0,I5 | 9I | 43 |
| -"- | -"- | 3 | 6 | а) Сильвин молочно-белый<br>б) Галит бесцветный | I00,0<br>I,3 | 0,I36<br>0,0I20 | 0,I36 | 0,0II0 | 2,86 | 0,I8 | 94 | 5I |
| -"- | -"- | -"- | 6[а] | а) Сильвин с преобладающей красной окраской<br>б) Галит бесцветный[xx] | 79,5<br>I,3 | 0,0577<br>0,0I20 | 0,0690 | 0,0II0 | I,45 | 0,I8 | 47 | 5I |
| -"- | 5 | 7 | 7 | а) Сильвин с преобладающей красной окраской<br>б) Галит бесцветный | 83,3<br>0,5 | 0,06I8<br>0,0II9 | 0,07I5 | 0,0II7 | I,50 | 0,I9 | 49 | 54 |
| В | | 3 | 8 | а) Сильвин молочно-белый<br>б) Галит бесцветный | 99,6<br>3,3 | 0,I25<br>0,0I48 | 0,I26 | 0,0II0 | 2,65 | 0,I8 | 87 | 5I |
| Б | | 32 | 9 | а) Сильвин молочно-белый<br>б) Галит бесцветный | 98,7<br>I,5 | 0,I57<br>0,0I56 | 0,I6I | 0,0I35 | 3,38 | 0,22 | III | 63 |

x) Экстраполяция

xx) Тот же, что в № 6.

В таблице 17 представлены средние значения $R$ для прослоев пестрых сильвинитов различной окраски. Правда, в месте отбора образцов в нескольких слоях имелось только по одному прослою какой-либо окраски, но тем не менее приведенные данные определенно указывают, что процесс отторжения окраски происходил одновременно с процессом обогащения сильвина бромом. Во всех случаях увеличение содержания брома в пестрых сильвинитах совпадает с уменьшением содержания красящего вещества. В этом отношении пестрые сильвиниты не отличаются от красных или полосчатых.

О происхождении пестрых сильвинитов существуют различные мнения.

Ю.В.Морачевский (15), обобщив предположения ряда исследователей, наиболее полно разработал теорию динамометаморфического происхождения пестрых сильвинитов.

В.А.Вахрамеева (4) сделала вывод об осадочном происхождении этой породы.

В.Н.Дубинина (8) нашла доказательства осадочного образования пестрых сильвинитов и считает их фацией карналлитовых пород.

А.Е.Ходьков (25) выдвинул гипотезу образования пестрых сильвинитов из карналлитов при прохождении снизу вверх сквозь карналлитовые породы межкристаллических рассолов, отжимавшихся при уплотнении лежащих ниже пород.

В.Ф.Мягков (21) на основании подобия закономерностей распределения брома в пестрых сильвинитах и в карналлитах одного и того же пласта делает вывод о происхождении их из карналлитов, соглашаясь с А.Е.Ходьковым в отношении механизма процесса.

М.П.Фивег (24) считает, что пестрые сильвиниты являются результатом перекристаллизации сильвина и галита, оставшихся после разложения карналлитовой породы агрессивными рассолами, медленно поступавшими снизу.

А.А.Иванов (10) также считает, что пестрые сильвиниты образовались из карналлитов, но приходит к выводу, что этот процесс проходил уже на стадии открытого бассейна. Предполагаемый им путь образования пестрых сильвинитов А.А.Иванов считает схемой, нуждающейся в дальнейшей разработке.

В.И.Жаевский (22) на основании того, что корреляционная

Таблица I7

Средние значения $R$ сильвинитов различной окраски (пласты Б и В, Березники)

| Пласт | Слой | Характеристика сильвинита | Среднее значение | n |
|---|---|---|---|---|
| В | 6 | Красный | 63 | I |
| | | Преобладает розовая окраска | 77 | I8 |
| | | Преобладает белая окраска | 9I | I |
| | 5 | Красный | 63 | I |
| | | Преобладает розовая окраска | 72 | 9 |
| | | Преобладает белая окраска | 86 | I |
| | 4 | Преобладает розовая окраска | 82 | 4 |
| | | Преобладает белая окраска | 88 | 4 |
| | 3 | Преобладает розовая окраска | 57 | 6 |
| | | Преобладает белая окраска | 87 | 5 |
| | 2 | Преобладает розовая окраска | 6I | 3 |
| | | Преобладает белая окраска | 8I | I |
| Б | | Красный | 53 | 3 |
| | | Преобладает розовая окраска | 63 | I7 |
| | | Преобладает белая окраска | 86 | 2 |

связь между $NaCl$ и $CaSO_4$ в карналлитовой породе и в пестром сильвините прямолинейная, считает, что пестрый сильвинит образовался из карналлита под воздействием пресных вод.

Изучение распределения брома в сильвине Верхнекамского месторождения позволяет указать на одно непременное условие образования пестрых сильвинитов. Относительная легкость, с которой в сильвине меняется количество изоморфно включенного брома, и высокое содержание брома в молочно-белом сильвине однозначно указывают на то, что образование пестрого сильвинита должно было проходить в присутствии богатого бромом рассола.

Мы приводили данные о различном содержании брома в сильвинитах различной окраски для всех пластов сильвинитовой подзоны и для пестрых сильвинитов пластов Б и В карналлитовой подзоны. Можно сказать, что в этом отношении различие между красными и пестрыми сильвинитами лишь количественное. По мнению В.А.Вахрамеевой (устное сообщение), в сезонном прослое красных сильвинитов рост кристаллов сильвина и уменьшение количества красящего вещества происходили вслед за кристаллизацией, но по каким-то причинам не дошли до конца. В.А.Вахрамеева считает, что если бы этот процесс был вызван позднейшим прохождением снизу вверх межкристал ьных рассолов, то окраска и величина кристаллов сильвина были бы одинаковыми по всей высоте сезонного прослоя сильвинита. То же следует сказать и о содержании брома: оно также должно было бы выравняться для всего сильвина данного сезонного прослоя, чего на самом деле нет.

Высокобромные рассолы, в среде которых шло образование кристаллов молочно-белого сильвина, скорей всего были маточными рассолами периода кристаллизации карналлита. Межкристальные рассолы, оставшиеся от более ранних стадий кристаллизации солей, беднее бромом. Что касается континентальных вод, то содержание брома в них ничтожно.

Автор согласен с А.А.Ивановым, что вопрос о происхождении пестрых сильвинитов нуждается в дальнейшем изучении.

Пласт В карналлитового состава (рис.I8)

Карналлитовая порода пласта В аналогична таковой пласта Б. Так же как в пласте В сильвинитового состава, в нижнем слое более четко, чем в остальных, выделяются восемь годовых слоев.

Данные по составу сезонных прослоев карналлитовой породы пласта В и значениям $R$ см. в таблицах 18 и 19.

Во всех слоях амплитуда колебаний значения $R$ для отдельных прослоев значительно меньше, чем в сильвинитовых пластах.

На центральном участке месторождения среднее по слою значение $R$ уменьшается от первого слоя до третьего, после чего практически остается постоянным. На северном участке среднее по слою значение $R$ уменьшается от первого ко второму слою, после чего возрастает.

Интересно отметить аналогию в содержании сильвина в карналлитовых породах обоих участков. Сильвина больше всего в первом слое, он полностью отсутствует во втором, содержится в количестве меньше, чем 0,1% в четвертом слое.

Так же как в пласте Б, содержание $Br^-$ в карналлитах не связано с окраской минерала.

В таблице 20 приведены данные по составу и значениям бромхлорных отношений зернистой каменной соли с минимальным содержанием калийных солей. Сравнение значений $R$ карналлитовых пород и зернистой каменной соли пласта В указывает на то, что эти минералы кристаллизовались из разных рассолов, причем галит кристаллизовался из рассола, значительно более бедного бромом.

* * *

Мы приводили данные по содержанию брома в породах отдельных пластов. Посмотрим, как оно изменяется по изученной части разреза месторождения. Сопоставление будем вести по относительному содержанию брома, т.е. по значениям $R$. Обратимся к колонке, изображенной на рис. 11, на котором для соответствующих пластов нанесены точки, отвечающие средним значениям перистой и зернистой каменной соли, сильвинитов и карналлитовых пород для калийных пластов или слоев (за исключением четырех слоев пласта Кр П) по соликамскому и березниковскому разрезам; точки, отвечающие значениям верхних прослоев подстилающей каменной соли, а также значениям $R$ межпластовой соли по березниковскому разрезу.

Рассмотрим березниковский разрез.

У контакта с сильвинитовой зоной значение $R$ подстилаю-

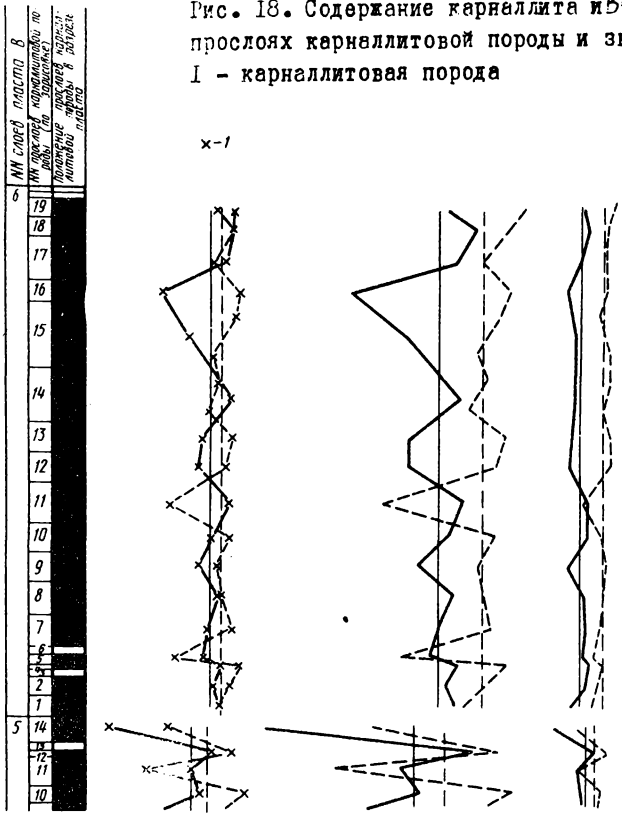



Рис. 18. Содержание карналлита и $Br'$ в сезонных прослоях карналлитовой породы и значение $R$:
I – карналлитовая порода

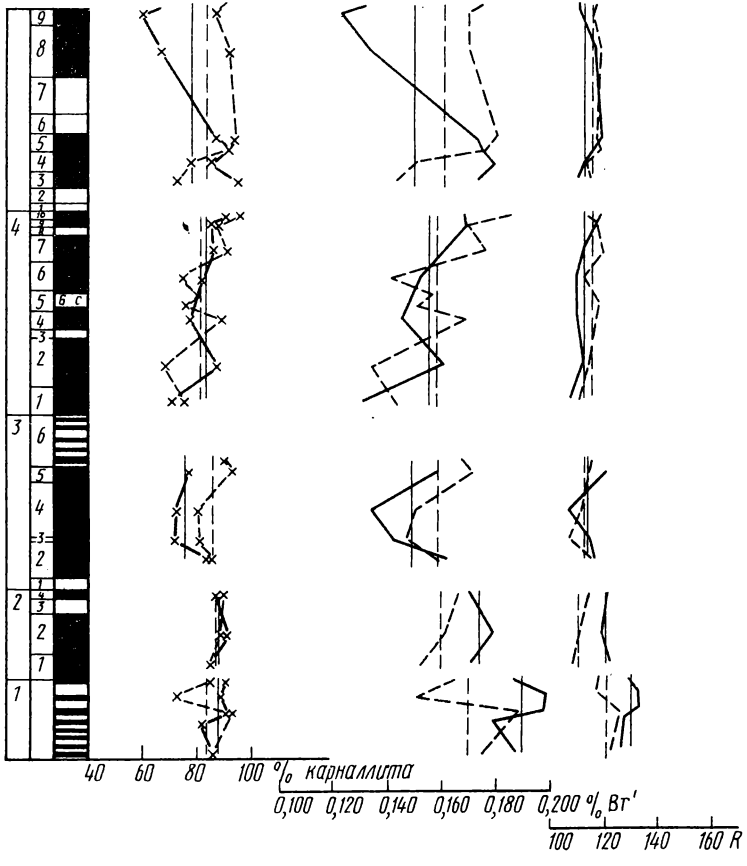

9
8
7
6
5
4
3
2
1
4
7
6
5
4
3
2
1
3
6
5
4
3
2
1
2
3
2
1
1
6 с
40 60 80 100 % карналлита
0,100 0,120 0,140 0,160 0,180 0,200 % Вг'
100 120 140 160 R

Таблица I8

Средний состав сезонных прослоев карналлитовой породы пласта В (вес.%)

| Пласт | Слой | Соликамск | | | | | | Березники | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | карналлит | сильвин | галит | $Br^-$ | R | n | карналлит | сильвин | галит | $Br^-$ | R | n |
| В | 6 | 89,6 | 0,2 | 7,6 | 0,I76 | I20 | I9 | 86,2 | 0,I | I0,4 | 0,I60 | II2 | I7 |
| –"– | 5 | 84,4 | 0,2 | I2,9 | 0,I62 | II6 | I0 | 78,4 | 0,4 | I6,4 | 0,I5I | II3 | I0 |
| –"– | 4 | 82,2 | 0,I | I5,4 | 0,I59 | II6 | 9 | 83,5 | 0,I | I3,6 | 0,I56 | II3 | 7 |
| –"– | 3 | 85,6 | 0,3 | II,5 | 0,I59 | II3 | 5 | 76,I | 0,7 | I9,6 | 0,I49 | II4 | 4 |
| –"– | 2 | 87,7 | – | 9,6 | 0,I60 | III | 3 | 87,5 | – | 8,5 | 0,I74 | I2I | 3 |
| –"– | I | 83,6 | I,5 | II,9 | 0,I70 | I2I | 4 | 87,4 | 2,2 | 6,0 | 0,I90 | I30 | 5 |

Таблица I9

Пределы содержания карналлита и $Br^-$ и значения R сезонных прослоев карналлитовой породы пласта В

| Пласт | Слой | Соликамск | | | | | | Березники | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Содержание карналлита (вес.%) | | Содержание $Br^-$ (вес.%) | | R | | Содержание карналлита (вес.%) | | Содержание $Br^-$ (вес.%) | | R | |
| | | максимальное | минимальное | максимальное | минимальное | максимальное | минимальное | максимальное | минимальное | максимальное | минимальное | максимальное | минимальное |
| В | 6 | 96,9 | 71,0 | 0,I92 | 0,I39 | I24 | II4 | 94,3 | 67,8 | 0,I75 | 0,I28 | II5 | I08 |
| | 5 | 97,6 | 62,0 | 0,I86 | 0,I35 | I2I | II0 | 95,5 | 48,8 | 0,I76 | 0,096 | II9 | I0I |
| | 4 | 96,9 | 68,7 | 0,I85 | 0,I36 | I20 | II2 | 9I,7 | 7I,5 | 0,I70 | 0,I3I | II8 | I08 |
| | 3 | 92,4 | 80,6 | 0,I72 | 0,I48 | II6 | I08 | 84,8 | 7I,4 | 0,I62 | 0,I34 | II5 | I08 |
| | 2 | 89,7 | 85,0 | 0,I66 | 0,I53 | II4 | I09 | 9I,0 | 84,8 | 0,I79 | 0,I7I | I22 | I20 |
| | I | 92,6 | 7I,7 | 0,I89 | 0,I5I | I26 | II7 | 9I,7 | 8I,4 | 0,I99 | 0,I79 | I33 | I26 |

Таблица 20

Состав зернистой каменной соли пласта В карналлитового

| №№ слоев | №№ прослоев | Характеристика каменной соли | Содержание (вес.%) галита | карналлита | сильвина | $Br^-$ | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Соликамск** | | | | | | |
| 5 | 7 | бурая, мелкозернистая | 98,6 | 0,2 | - | 0,0134 | 0,22 | 46 |
| -"- | -"- | то же | 98,5 | 0,3 | - | 0,0139 | 0,23 | 48 |
| -"- | 6 | Светлосерая, мелкозернистая | 96,4 | 0,I | - | 0,0I29 | 0,22 | 46 |
| -"- | 5 | розовая, мелкозернистая | 98,8 | 0,5 | 0,2 | 0,0I44 | 0,24 | 48 |
| I | 8-й годовой слой | бесцветная, мелкозернистая | 98,2 | I,1 | 0,4 | 0,0I55 | 0,26 | 49 |
| -"- | I-й годовой слой | то же | 96,2 | 2,2 | 0,3 | 0,0I66 | 0,28 | 48 |
| | | **Березняки** | | | | | | |
| 6 | 2I | бурая, мелкозернистая | 96,2 | 0,6 | 0,2 | 0,0I72 | 0,29 | 53 |
| 5 | 7 | бурая, мелкозернистая | 98,7 | 0,2 | 0,I | 0,0I53 | 0,25 | 50 |
| -"- | -"- | бесцветная, крупнозернистая | 97,6 | 0,7 | 0,2 | 0,0I36 | 0,23 | 42 |
| -"- | -"- | бурая, мелкозернистая | 97,6 | 0,6 | 0,7 | 0,0I45 | 0,24 | 44 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -"- | 6 | бесцветная, крупнозернистая | 96,0 | 0,6 | 0,I | 0,0I23 | 0,2I | 38 |
| -"- | 5 | бурая, мелкозернистая | 97,8 | 0,7 | 0,I | 0,0I54 | 0,26 | 47 |
| -"- | 2 | зернистая, с остатками перистой | 97,2 | 0,9 | 0,6 | 0,0I40 | 0,23 | 4I |
| -"- | -"- | то же | 98,7 | 0,5 | 0,I | 0,0I38 | 0,23 | 42 |
| 5 | I | Фарфоровидная | 97,5 | - | 0,2 | 0,0I60 | 0,27 | 56 |
| 4 | 5 | бесцветная, среднезернистая | 96,9 | I,5 | 0,2 | 0,0I62 | 0,27 | 47 |
| I | 8-й годовой слой | бурая, мелкозернистая | 97,8 | I,4 | - | 0,0I34 | 0,22 | 42 |
| -"- | 6-й годовой слой | то же | 95,6 | 0,2 | 0,3 | 0,0096 | 0,I6 | 34 |



Примечания: I. Бромхлорное отношение галита в начале кристаллизации карналлита равно 0,48.

2. Значения нормального бромхлорного отношения, необходимые для расчета R , найдены по графику зависимости бромхлорного отношения от состава галит-карналлитовых пород.

цей каменной соли достигло 66. О возможных причинах пониженного содержания брома в рассоле к началу кристаллизации сильвина было сказано выше. Во время кристаллизации солей слоя Кр $III^{в}$ режим бассейна был неустойчив. Вероятно, имело место поступление менее концентрированных морских рассолов, так как R зернистой каменной соли ниже, чем для подстилающей каменной соли. Далее до межпластовой соли Кр II – Кр $III^{а}$ значение R увеличивается для всех пород. Для перистой соли это говорит об увеличении концентрации притекавших рассолов, для зернистой соли и сильвинита – об увеличении концентрации солей в рассоле бассейна и содержании в нем брома. Глинистый материал, отложившийся в нижней части пласта Кр $III^{б}$ – Кр $III^{в}$, был принесен континентальными водами, не содержавшими хлорида натрия и не снизившими поэтому бромхлорного отношения рассола бассейна. Последний был источником кристаллизации галита межпластовой соли Кр $III^{б}$ – Кр $III^{в}$ и Кр $III^{а}$ – Кр $III^{б}$, но калийные соли, если они отлагались, не сохранились из-за неблагоприятных климатических условий. Галит пласта Кр II – Кр $III^{а}$ или большая его часть кристаллизовалась из поступавших рассолов, о чем говорит понижение значений R . Это, вероятно, было причиной перерыва отложения калийных солей, однако снижения содержания брома в рассоле бассейна не произошло: на рисунке видно, что значения R для сильвинитов и зернистого галита 7-го слоя пласта Кр II продолжают возрастать.

Породы пласта Кр II наиболее богаты бромом. Средние значения R зернистой каменной соли больше 100, сильвинитов – или больше 100 (слои 7-й и 5-й) или немногим меньше этой величины (слои 3-й и 1-й). К кровле пласта Кр II содержание брома в солях снижается – это видно по значениям R сильвинитов первого слоя, а также по средним значениям R сезонных прослоев зернистой каменной соли.

После кристаллизации солей пласта Кр II были два длительных перерыва в отложении калийных солей, во время которых, иногда продолжительное время, отлагалась только глина. Выше пласта Кр II по разрезу сильвинитовой подзоны значения R не только сильвинитов, но и зернистой каменной соли калийных пластов не достигали 100.

Тот же характер имеет распределение брома и в породах

соликамского разреза.

Расчет (исходя из значений R зернистого галита) показывает, что ко времени кристаллизации солей 7-3 слоев пласта Кр П содержание брома в рассоле Верхнекамского солеродного бассейна было очень близко к теоретическому содержанию его в морской воде, сконцентрированной до начала кристаллизации карналлита, т.е. 0,31%. Приводим рассчитанные содержания брома (вес.%) в рассоле Верхнекамского бассейна (см.таблицу 21).

Таблица 21

Содержание брома в рассоле Верхнекамского бассейна на стадии кристаллизации солей слоя Кр $III^a$ и слоев 7-3 пласта Кр П

| Пласт, слой / Участок бассейна | Кр $III^a$ | Кр П | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 7-й слой | 5-й слой | 3-й слой |
| Северный | 0,18 | 0,26 | 0,24 | 0,28 |
| Центральный | 0,25 | 0,28 | 0,30 | 0,29 |

И все же еще значительное время продолжалась кристаллизация сильвинитов и во всех породах снизилось содержание брома.

Предположим, что при испарении рассола, содержащего 0,29-0,30% брома в поверхностном слое кристаллизовался карналлит, который разлагался донным рассолом, еще не достигшим этой стадии концентрирования. Возможно, что образующийся при этом сильвин обеднен бромом. Но сезонные прослои галита высаливания - обрастания (зернистая каменная соль) должны были отразить закономерное повышение содержания брома в направление карналлитовых пластов. А этого на самом деле нет. В то же время значение R всех карналлитовых пород по обоим разрезам выше 100, что говорит о кристаллизации карналлита из рассолов с содержанием брома, соответствующим этой степени сгущения (см. рис 11 и табл. 22). По-видимому, после отложения солей 3-го слоя пласта Кр П изменился режим питания солеродного бассейна. Наряду со сгущенными рассолами морского происхождения в большей степени чем раньше начали приходить рассолы, образовавшиеся за счет растворения ранее отложенных галита и

сильвина береговых участков. Приток этих рассолов усилился к концу отложения солей I-го слоя. К солям с нормальным содержанием брома присоединилось некоторое количество солей с пониженным его содержанием, что в целом дало породы, обедненные бромом. Приток низкобромных рассолов сократился в период отложения солей пласта А, для которого В.А.Вахрамеева (4) отмечает постепенный переход от типично красных сильвинитов внизу пласта к сильвинитам, приближающимся к пестрым, в верхней его части. После того как прекратился приток десцендентных рассолов и весь галит и сильвин с низким содержанием брома выкристаллизовались, из высококонцентрированного рассола бассейна начал кристаллизоваться карналлит пласта Б с нормальным содержанием брома.

Расчет содержания брома в рассоле, из которого кристаллизовался карналлит (по содержанию брома в карналлите), дает следующие результаты.

Таблица 22

Содержание брома в рассоле Верхнекамского бассейна на стадии кристаллизации карналлитов пластов Б и В

| Пласт | Слой | Содержание брома в рассоле (вес.%) | |
|---|---|---|---|
| | | северная часть бассейна | центральная часть бассейна |
| В | 6 | 0,35-0,37 | 0,34-0,35 |
| -"- | 5 | 0,35-0,36 | 0,34-0,36 |
| -"- | 4 | 0,36-0,37 | 0,35-0,36 |
| -"- | 3 | 0,35 | 0,36 |
| -"- | 2 | 0,34 | 0,37 |
| -"- | I | 0,37 | 0,38-0,40 |
| Б | | 0,32-0,40 | 0,42-0,54 |

Примечание: Использованы результаты анализа пород, содержащих не менее 90% карналлита; весь содержащийся в породе бром отнесен к карналлиту.

Найденное расчетом содержание брома в рассолах, достигших насыщения по карналлиту, хорошо совпадает с тем, которое, по

данным М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной, а также Т.В.Галаховской, должно быть на этой стадии концентрирования рассола, а именно: 0,3I-0,52%.

Десцендентные рассолы уже в меньшем количестве поступали и в период отложения солей карналлитовой подзоны, давая галит с низким содержанием брома, о чем было сказано выше.

Сравнение относительного содержания брома в породах соликамского и березниковского участков показывает, что почти на всем протяжении изученной части разреза месторождения породы березниковского участка богаче бромом. Особенно это относится к зернистой каменной соли. Следовательно, при передвижении рассолов от места их поступления к центральной части бассейна они концентрировались и содержание брома в них повышалось.

Содержание брома в галите подстилающей и межпластовой каменной соли позволяет сделать еще один вывод.

Изучая изменение бромхлорного отношения по разрезу Старобинского месторождения калийных солей, М.Г.Валяшко и У-Би-Хао (2) установили, что развитие Старобинского бассейна шло в несколько циклов. Среди циклов выделены большие и промежуточные. К большим отнесены те, у основания которых галит имеет бромхлорное отношение, равное 0,I или близкое к этой величине. Это означает, что отложение солей предыдущего цикла было прервано в результате глубокого рассолонения. С этой точки зрения развитие Верхнекамского солеродного бассейна от границы между I и II толщами нижней каменной соли представляет собой один большой цикл.

## Выводы

I. Изучено распределение брома в соляных породах Верхнекамского месторождения в интервале от подошвы нижней каменной соли до кровли пласта В по соликамскому и березниковскому участкам.

2. Объектом изучения явился годовой слой и сезонный прослой годового слоя.

3. Для коэффициента распределения брома между жидкой и твердой фазами при кристаллизации хлоридов из растворов, со-

держащих также бром, принято выражение

$$\text{"}\beta\text{"} = \frac{Br^{-}\text{крист.(вес.\%)}}{Br^{-}\text{раствор (вес.\%)}}$$

, предложенное О.Брайтшем и А.Г.Геррманном. Используемые коэффициенты распределения для галита и сильвина в новом выражении имеют значения " $\beta$ "$_{гал.}$ = 0,093 и " $\beta$ "$_{сильв.}$ = 0,63. Для карналлита принято значение " $\beta$ "$_{карн.}$ = 0,52, экспериментально установленное О.Брайтшем и А.Г.Геррманном.

4. Генетическим критерием принято бромхлорное отношение и относительный бромхлорный коэффициент ( R ).

5. Установлено, что для сезонных прослоев каменной соли, пестрой и зернистой, и карналлита содержание брома соответствует условиям кристаллизации в годовом цикле солей, сложивших эти прослои.

6. Содержание брома в сезонных прослоях сильвинитов связано со структурой и окраской минерала. Эту связь можно проследить внутри одного сезонного прослоя.

7. Изучение содержания брома в минеральных составляющих сильвинита показало, что в красных и полосчатых сильвинитах, а также в прослоях красных сильвинитов пластов карналлитовой подзоны более богатой бромом является галитовая составляющая, в пестрых сильвинитах с преобладающей розовой или молочно-белой окраской - относительно богаче бромом сильвиновая составляющая.

8. Характер изменения бромхлорного отношения по разрезу нижней каменной соли не позволяет говорить о равномерном концентрировании рассола бассейна в течение всего времени отложения галита этой толщи. Только после того как в солеродный бассейн сократился приток подготовленных морских (метаморфизованных) рассолов, концентрирование рассола бассейна стало равномерным.

9. У контакта с зоной калийных солей содержание брома в галите не достигло теоретической величины ( R = 66%). Причиной, вероятно, является добавление к рассолу солеродного бассейна некоторого количества низкобромных рассолов, образовавшихся при растворении континентальными водами галита, ранее

отложившегося в береговой части.

I0. После отложения нижней каменной соли содержание брома в породах сильвинитовой подзоны увеличивается по обоим участкам месторождения до середины пласта Кр П (слой 5-3), а затем снижается вверх по разрезу. Значения $\bar{R}$ зернистой каменной соли и сильвинитов пласта Кр П (за исключением сильвинитов верхней части I-го слоя) выше I00% или близки к этой величине. Выше по разрезу сильвинитовой подзоны содержание брома в породах ниже нормального, что объясняется усилившимся поступлением десцендентных рассолов.

II. После сокращения притока десцендентных рассолов и окончания кристаллизации из них солей с низким содержанием брома из высококонцентрированного рассола бассейна кристаллизовался карналлит с нормальным содержанием брома.

I2. Образование пестрых сильвинитов должно было происходить в присутствии рассолов, богатых бромом.

I3. Развитие Верхнекамского солеродного бассейна от границы между первой и второй толщами нижней каменной соли (в пределах периода отложения солей изученного разреза) представляет собой один большой цикл.

Литература


I. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Тр.ВНИИ галургии, в.XXШ, I952.

2. Валяшко М.Г., У-Би-Хао. Бромхлорное отношение в галите Старобинского месторождения как критерий цикличного развития солеродных бассейнов. Литология и полезные ископаемые, № 6, I964.

3. Валяшко М.Г., Шлезингер Н.А. Выщелачивание смешанных кристаллов $NaCl$-$NaBr$ насыщенным раствором $NaCl$. Бюл.ин-та галургии, № 4-5, I939.

4. Вахрамеева В.А. О генезисе пестрых сильвинитов Верхнекамского месторождения. Тр.ВНИИ галургии, в.XXIX, I954.

5. Вахрамеева Б.А. Минералого-петрографическое изучение калийных пород Верхнекамского месторождения. Отчет по теме 67-60, раздел А. Фонд ВНИИ галургии, I964.

6. Вахрамеева В.А., Горкун О.П. Петрографическое описание пород подсолевой толщи и нижней каменной соли Верхнекамского месторождения. Тр.ВНИИ галургии, в.Х , I960.
7. Галаховская Т.В. Распределение бора, лития, стронция и брома в процессе испарения морской воды. Тр.ВНИИ галургии, в. П, I967.
8. Дубинина В.Н. К минералогии и петрографии Верхнекамского месторождения. Тр.ВНИИ галургии, * .XXIX, I954.
9. Ефремов Н.Н., Веселовский А.А. О содержании брома в соликамских карналлитах. Изв.ИФХА, т.IУ, в.2, I930.
I0. Иванов А.А. О пестрых сильвинитах Верхнекамского месторождения калийных солей. Тр.ВСЕГЕИ, новая серия, т.99, I963.
II. Коновалова Г.М., Шуйгина Е.Б. Ритмичность в калийных солях Верхнекамского месторождения. Отчет по теме 67-60. Фонд ВНИИ галургии, I964.
I2. Морачевский Ю.В. Предварительная характеристика химического состава соликамских соляных отложений. Материалы по исследованию Прикамского соляного района.Л., изд.геол.комитета, в.УП, I929.
I3. Морачевский Ю.В. О химическом составе соликамских соляных отложений. Изв.ИФХА, т.IУ, в.2, I930.
I4. Морачевский Ю.В. Акцессорные элементы и нерастворимые остатки соликамского карналлита. Сб."Соликамские карналлиты".М.-Л., ОНТИ , I935.
I5. Морачевский Ю.В. Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений. Тр.ВИГа, в.ХУП, I939.
I6. Морачевский Ю.В. Условия отложения осадков в Соликамском бассейне. Бюл.ин-та галургии, № 6-7, I940.
I7. Морачевский Ю.В., Розенкевич Т.В. Бром в соляной толще Верхнекамского месторождения. Отчет. Фонд ВНИИ галургии, I940.
I8. Морачевский Ю.В., Розенкевич-Мандрыкина Т.В. Бром в соляной толще Верхнекамского месторождения. Отчет. Фонд ВНИИ галургии, I946.
I9. Морачевский Ю.В., Федорова А.Н. Бром в соликамском кар-

наллите. Вестн.Геолкома, № 4, 1928.
20. Морачевский Ю.В., Федорова А.Н. Результаты опробования на бром средних проб солей Соликамского месторождения. Изв.Всесоюзн.геол.-разв.объединения, т.51, в.52, 1932.
21. Мягков В.Ф. Распределение брома в сильвинитах Верхнекамского месторождения. Геохимия, № 8, 1961.
22. Раевский В.И. О происхождении пестрых сильвинитов Верхнекамского месторождения. Геохимия, № 3, 1967.
23. У-Би-Хао. Изучение геохимии брома в Старобинском месторождении. Кандидатская диссертация на соиск.учен.степени канд.геол.-минерал.наук, МГУ, 1963.
24. Фивег М.П. Геологические условия формирования соленосных серий и их калииных горизонтов. Отчет. Фонд ВНИИ галургии, 1960.
25. Ходьков А.Е. О происхождении замещенных зон на Верхнекамском месторождении. Тр.ВНИИ галургии, вып.XXXП, 1956.
26. Чирков С.К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Тр.Уральского филиала АН СССР, вып.У, 1935 г.
27. Чирков С.К. Распределение брома в водно-сильвинитовой системе. Калий, № 10, 1935.
28. Чирков С.К. Содержание брома и иода в соликамских карналлите, сильвините, сильвине и галите. Калий, № 9, 1937.
29. Чирков С.К. Распределение изоморфных солей при кристаллизации их из водных растворов. ЖПХ, т.XI, № 9, 1938.
30. Чирков С.К. Твердые растворы галогенидов калия, натрия и магния. Журнал общей химии, т.XIУ, вып.6, 1944.
31. Чирков С.К., Шнее М.С. К вопросу о влиянии "примесей" на распределение изоморфных веществ при их кристаллизации. Калий, № 9, 1936.
32. Чирков С.К., Шнее М.С. Распределение брома в воднокарналлитовой системе. ЖПХ, т.XП, № 2, 1939.
33. Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П. О выделении смешанных кристаллов хлористого и бромистого натрия из водных растворов и об активности в них бромистого натрия.

Ученые записки Саратовского гос.университета, т.XII, вып.I, 1934.

34. Шлезингер Н.А., Новоженова А.В. О выщелачивании смешанных кристаллов хлористого и бромистого натрия насыщенным раствором поваренной соли. За недра Волго-Прикаспия, в.3, 1937.

35. D'Ans J., Kühn R. Über die Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. Kali, H.4,5,6, 1940.

36. Bloch M.R., Schnerb J. On the Cl/Br-ratio a.the Distribution of Brom ions in Liquids a.solids during evaporation of bromid containing chlorid solution. Bull. of the Research Counsil of Israel, N 1-2, v.III , 1953.

37. Boecke H.E. Über die Kristallisationschema der Chloride, Bromide und Jodide von Na, K, Mg usw. Z.für Kristallogr., XLI, H.4, 1908.

38. Braitsch O., Herrmann A.G. Zur Bromverteilung in salinaren Salzsystemen Bei 25°. Die Naturwissenschaften, N 15, 1962.

39. Braitsch O., Herrmann A.G. Zur Geochemic des Broms in salinaren Selimenten, Tiel I. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.27, N.4, 1963.

40. Braitsch O., Herrmann A.G. Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten, Teil II . Geochimica et Cosmochimica Acta, v.28, N 7, 1964.

41. Kühn R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die gquantitative Ableitung des Bromgehalts nichtprimärer Hartsalze oder Silvinite aus Carnalitit. Kali u. Steinsalz, H.9, 1955.

42. Kühn R. Geochemistry of the German Potach Deposits. Saline Deposits. A Symposium based on Papers from the International Conference on Salin Deposits, Houston, Texas, 1962.

Ю.И.Лупинович, В.З.Кислик, Н.С.Петрова

# О РАСПРЕДЕЛЕНИИ БРОМА В КАЛИЙНЫХ СОЛЯХ БЕЛОРУССИИ

Изучение брома, изоморфно входящего в хлоридные соляные минералы, представляет несомненный интерес для исследования геохимических особенностей формирования соленосных отложений. Бром как геохимический индикатор широко зарекомендовал себя при установлении генезиса и условий формирования соляных залежей, при поисково-разведочных работах на калийные соли.

Настоящая статья является частью многолетних исследований закономерностей распределения брома в соленосных отложениях Белоруссии. Залежи калийных солей Припятской впадины представлены сильвинитовыми и карналлитсодержащими породами и относятся к бессульфатным.

Большинство исследователей, изучавших распределение брома в солях Белоруссии (Е.М.Петрова, 1965; М.Павлюченко с соавт., 1961; Ю.Лупинович, 1965; В.З.Кислик, 1966),[x] отмечают пониженные (по сравнению с нормальными) содержания брома в сильвинитах и иногда в карналлитах. Низкие содержания брома в сильвинитах объясняются исследователями сорбцией части элемента из рассолов глинистым материалом, а также с развитием постседиментационных процессов и образованием разнообразных вторичных структур. Значения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношений для сильвинитовых пород располагаются ниже области нормальных. Причем чем богаче сильвиниты (т.е. чем больше содержание KCl), тем дальше отстоят соответствующие точки от области нормальных значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения.

Изучение соленосной толщи в целом показало закономерное ритмичное изменение по ее разрезу значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения (Валяшко, У-Би-Хао , 1964; Лупинович, 1965; Кислик, 1966).

В распоряжении авторов настоящей статьи имелись результаты химического анализа примерно 350 штуфных проб сильвинитов из четырех горизонтов Старобинского месторождения и примерно 40 проб карналлитов[1].

Как показали химические анализы сильвинитовых прослоев по четырем калийным горизонтам Старобинского месторождения, содер-

1) Химические анализы выполнены в Центральной лаборатории I-го Старобинского калийного комбината (руководитель аналитической группы Е.И.Иванова).

Таблица I

Содержание хлористого калия, брома и нерастворимого остатка в сильвинитах Старобинского месторождения

| Калийный горизонт | К-во анализов | KCl, % | | | $Br^-$, % | | | $\frac{Br}{Cl} \cdot 10^3$ | | | Нерастворимый остаток | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | от | до | средн. | от | до | средн. | от | до | средн. | от | до | средн. |
| I | 79 | 17,39 | 98,20 | 62,55 | 0,032 | 0,198 | 0,087 | 0,41 | 3,29 | 1,70 | 0,01 | 6,44 | 0,87 |
| II I СКК | 64 | 47,50 | 92,94 | 74,86 | 0,018 | 0,051 | 0,032 | 0,36 | 1,04 | 0,61 | не определялся | | |
| II III СКК | 52 | 31,82 | 96,89 | 68,58 | 0,029 | 0,072 | 0,046 | 0,46 | 1,38 | 0,91 | 0,02 | 5,43 | 1,04 |
| III I СКК | 51 | 11,61 | 90,04 | 52,86 | 0,028 | 0,110 | 0,054 | 0,49 | 2,17 | 1,02 | 0,2 | 5,27 | 0,58 |
| III нижний III СКК | 56 | 15,47 | 99,10 | 60,13 | 0,012 | 0,247 | 0,065 | 0,23 | 5,07 | 1,32 | 0,03 | 7,99 | 0,98 |
| силь. пласт | | | | | | | | | | | | | |
| IV | 49 | 21,01 | 99,12 | 79,54 | 0,004 | 0,169 | 0,062 | 0,07 | 8,55 | 1,32 | 0,01 | 4,34 | 0,37 |

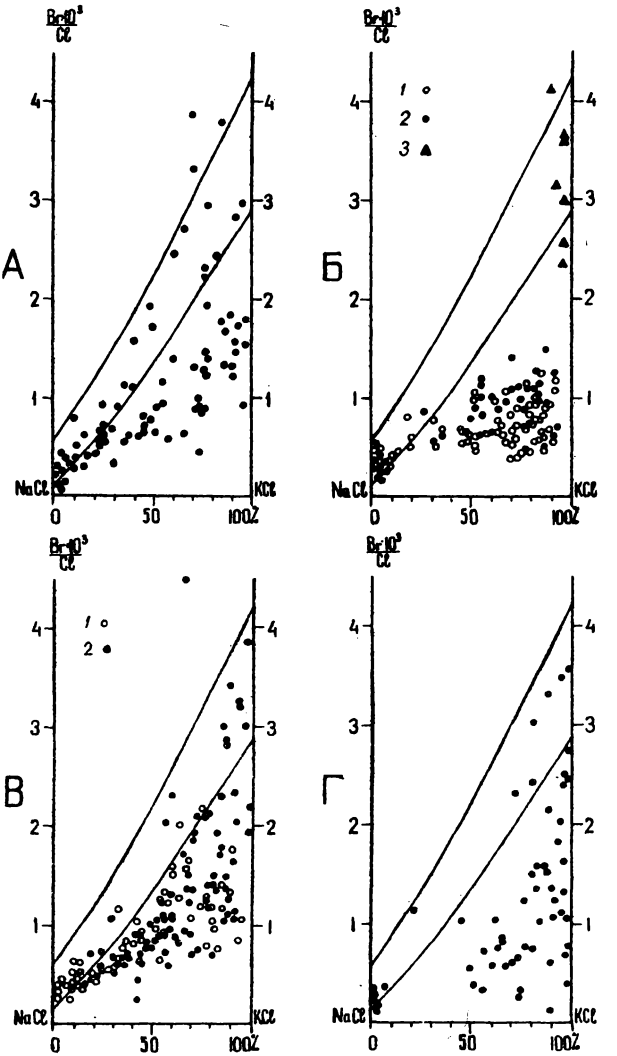



Рис.I. Изменение бромхлорного коэффициента в зависимости от состава сильвинитов Старобинского месторождения. А – I калийный горизонт, Б – II калийный горизонт (I – сильвиниты I шахтного поля, 2 – сильвиниты III шахтного поля, 3 – белый сильвин из гнезд), В – III калийный горизонт (I – сильвиниты I шахтного поля, 2 – сильвиниты III шахтного поля), Г – IУ калийный горизонт

Таблица 2

Химический состав сильвинитов с нормальным бромхлорным коэффициентом

| № пп | Номер пробы | Характеристика | Солевой состав, вес.% | | | | | Нераст-ворим. в воде остаток | Сумма | $Br^-$ | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | KCl | NaCl | $MgCl_2$ | $CaCl_2$ | $CaSO_4$ | | | | |
| | | **I калийный горизонт** | | | | | | | | | |
| I. | 28 | Бледно-оранжевый, мелкозернистый | 94,84 | 4,83 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | - | 99,78 | 0,I42 | 2,96 |
| 2. | 3I | Молочно-белый, среднезернистый | 83,86 | I5,82 | 0,02 | - | 0,I2 | - | 99,82 | 0,I87 | 3,79 |
| 3. | 33 | Розовато-белый, средне- и крупнозернистый | 64,50 | 35,26 | 0,02 | - | 0,22 | - | I00,00 | 0,I48 | 2,85 |
| 4. | 35 | Розоватый, мелкозернистый | 69,86 | 29,60 | - | - | 0,35 | - | 99,8I | 0,I69 | 3,30 |
| 5. | 38 | Розовато-белый, мелкозернистый | 76,40 | 23,I5 | 0,02 | - | 0,24 | - | 99,8I | 0,II2 | 2,23 |
| 6. | 39 | Белый, мелкозернистый | 90,7I | 8,98 | 0,05 | 0,02 | 0,22 | - | 99,99 | 0,I37 | 2,8I |
| 7. | 40 | Розоватый, молочно-белый, микрозернистый | 75,39 | 24,04 | 0,05 | - | 0,33 | - | 99,8I | 0,II6 | 2,3I |
| 8. | 63 | Вишнево-бурый, средне- и крупнозернистый | 8I,62 | I7,29 | 0,07 | - | 0,73 | 0,28 | 99,99 | 0,II9 | 2,42 |
| 9. | 67 | Красный, микро- и мелкозернистый | 77,40 | 22,02 | 0,I0 | - | 0,24 | - | 99,76 | 0,I47 | 2,93 |
| I0. | 68 | Розовый, микрозернистый | 69,I4 | 30,67 | 0,02 | - | 0,I5 | - | 99,98 | 0,I98 | 3,85 |
| | | **II калийный горизонт** | | | | | | | | | |
| II. | А,П-3 | Красный микро- и мелкозернистый | 74,27 | 25,I6 | 0,02 | 0,0I | 0,09 | 0,04 | 99,76 | 0,II0 | 2,I7 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I2. | 6-I09 | Красный, микрозернистый | 97,22 | 2,38 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 99,73 | 0,I84 | 3,86 |
| I3. | 3-I09 | Темно-красный, среднезернистый | 95,88 | 3,58 | 0,08 | - | 0,I6 | 0,I3 | 99,83 | 0,I43 | 3,00 |
| I4. | 9-I04 | Темно-красный, микрозернистый | 88,88 | I0,30 | 0,I0 | - | 0,I4 | - | 99,42 | 0,I66 | 3,4I |
| I5. | I0-I04 | Темно-красный, микрозернистый | 64,82 | 34,45 | 0,09 | - | 0,I3 | 0,I0 | 99,59 | 0,238 | 4,60 |
| I6. | I8-I04 | Темно-красный, микрозернистый | 92,84 | 6,58 | 0,05 | 0,02 | 0,20 | 0,I3 | 99,82 | 0,I56 | 3,23 |
| I7. | 8-94 | Красный, среднезернистый | 83,05 | I6,66 | 0,03 | 0,03 | 0,I7 | 0,I0 | I00,04 | 0,II3 | 2,30 |
| I8. | 6а-9I | Красный, среднезернистый | 85,43 | I3,32 | 0,II | 0,09 | 0,09 | 0,30 | 99,34 | 0,I46 | 3,00 |
| I9. | 2-92 | Вишнево-бурый, микрозернистый | 86,3I | I2,95 | 0,I0 | 0,08 | 0,09 | 0,34 | 99,82 | 0,I39 | 2,84 |
| 20. | 3-89 | Темно-красный, мелкозернистый | 76,82 | 20,39 | 0,22 | 0,08 | 0,32 | I,66 | 99,57 | 0,I04 | 2,I2 |
| | | IУ калийный горизонт | | | | | | | | | |
| 2I. | 30 | Розовый, мелкозернистый | 95,39 | 4,34 | - | 0,02 | 0,07 | 0,03 | 99,85 | 0,I67 | 3,47 |
| 22. | 50 | Розовый с синим галитом | 80,8I | I8,69 | - | - | 0,II | 0,07 | 99,73 | 0,I5I | 3,03 |
| 23. | I0I | Розово-белый, мелко- и среднезернистый | 7I,56 | 28,07 | 0,0I | - | 0,I0 | 0,I7 | 99,90 | 0,II7 | 2,29 |
| 24. | I08 | Молочно-белый, мелкозернистый | 87,68 | II,78 | - | 0,03 | 0,06 | 0,03 | 99,58 | 0,II8 | 2,4I |
| 25. | I25 | Молочно-белый, мелко- и среднезернистый | 98,86 | 0,84 | 0,04 | - | 0,07 | 0,I3 | 99,94 | 0,I69 | 3,5b |
| 26. | I26 | Молочно-белый, мелко- и среднезернистый | 88,38 | II,I7 | 0,0I | - | 0,I0 | 0,22 | 99,86 | 0,I62 | 3,3I |

Таблица 3

Химический состав сильвинитов с низким бромхлорным коэффициентом

| № пп | Номер пробы | Характеристика сильвинита | Солевой состав, вес.% KCl | NaCl | $MgCl_2$ | $CaCl_2$ | $CaSO_4$ | Нераств. в воде остаток | Сумма | $Br^-$ | $\frac{Br.IO^3}{Cl}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I калийный горизонт | | | | | | | | |
| I. | 47 | Темно-красный, микро- и мелкозернистый | 74,60 | 22,87 | 0,I2 | 0,07 | 0,I2 | I,24 | 99,02 | 0,042 | 0,85 |
| 2. | 7I | Темно-красный, микро- и мелкозернистый | 76,I4 | 20,00 | 0,05 | 0,I5 | 0,66 | 2,87 | 99,86 | 0,043 | 0,88 |
| 3. | I06 | Вишнево-бурый, микро- и мелкозернистый | 70,84 | 27,32 | 0,05 | 0,06 | 0,47 | I,09 | 99,83 | 0,050 | 0,99 |
| 4. | II5 | Вишнево-бурый, микрозернистый | 73,79 | 23,27 | 0,05 | 0,06 | 0,58 | 2,20 | 99,95 | 0,022 | 0,45 |
| 5. | II8 | Сургучно-красный, микро- и мелкозернистый | 8I,33 | I6,88 | 0,02 | 0,02 | 0,28 | I,I6 | 99,69 | 0,043 | 0,88 |
| 6. | I33 | Сургучно-красный, микрозернистый | 65,82 | 33,40 | 0,05 | 0,09 | 0,2I | 0,I3 | 99,70 | 0,033 | 0,63 |
| 7. | I46 | Вишнево-бурый, микрозернистый | 95,57 | 3,66 | - | - | 0,I5 | 0,22 | 99,60 | 0,044 | 0,92 |
| | | | II калийный горизонт | | | | | | | | |
| 8. | 3 | Розовато-красный, микро- и мелкозернистый | 76,50 | 2I,48 | 0,03 | 0,07 | 0,25 | I,22 | 99,55 | 0,042 | 0,86 |
| 9. | 8 | Красный, мелко- и среднезернистый | 87,I2 | I2,36 | 0,04 | 0,05 | 0,09 | 0,07 | 99,73 | 0,045 | 0,93 |
| I0. | I6 | Темно-красный, мелко- и среднезернистый | 78,84 | 20,49 | 0,07 | 0,05 | 0,I2 | 0,47 | I00,04 | 0,036 | 0,72 |
| II. | I9 | Темно-красный, мелкозернистый | 83,42 | I6,02 | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,06 | 99,72 | 0,047 | 0,96 |
| I2. | 30 | Темно-красный, мелко- и среднезернистый | 75,6I | 2I,24 | 0,09 | 0,06 | 0,43 | 2,I6 | 99,59 | 0,034 | 0,69 |
| I3. | 38 | Розовато-красный, мелко- и среднезернистый | 92,80 | I,93 | 0,04 | 0,I2 | 0,28 | 4,80 | 99,97 | 0,03I | 0,68 |
| I4. | 40 | Темно-красный, мелко- и среднезернистый | 76,52 | I8,35 | 0,05 | 0,I4 | 0,36 | 4,24 | 99,66 | 0,022 | 0,46 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I5. | 4I | Буровато-красный, мелко- и среднезернистый | 90,66 | 8,8I | 0,03 | 0,06 | 0,I6 | 0,26 | 99,98 | 0,029 | 0,60 |
| I6. | 42 | Буровато-красный, мелко- и среднезернистый | 85,33 | I3,93 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,43 | 99,8I | 0,045 | 0,92 |
| I7. | 50 | Темно-красный, мелко- и среднезернистый | 85,82 | 9,62 | 0,05 | 0,II | 0,60 | 3,48 | 99,68 | 0,023 | 0,49 |
| | | | III калийный горизонт | | | | | | | | |
| I8. | $B_I$IУ-6 | Светло-красный, среднезернистый | 82,06 | I6,29 | 0,04 | 0,02 | 0,38 | 0,96 | 99,75 | 0,042 | 0,86 |
| I9. | $B_I$IУ-4 | Красный, среднезернистый | 88,I2 | 6,60 | 0,07 | 0,I0 | 0,67 | 4,07 | 99,63 | 0,038 | 0,83 |
| 20. | $B_I$-I | Оранжево-красный, микрозернистый | 74,82 | I7,92 | 0,I6 | 0,22 | I,30 | 5,35 | 99,77 | 0,044 | 0,94 |
| 2I. | $B_I$-IУ-8 | Красный, среднезернистый | 73.97 | 22,2I | 0,06 | - | I,07 | 2,28 | 99,59 | 0,038 | 0,78 |
| 22. | 2I-I04 | Сургучно-красный микрозернистый ориентировочной структуры | 73,I4 | 24,55 | 0,I4 | 0,02 | 0,I4 | I,33 | 99,32 | 0,036 | 0,73 |
| 23. | I2-94 | Темно-красный, микрозернистый | 57,76 | 4I,48 | 0,04 | 0,03 | 0,I2 | 0,4I | 99,84 | 0,050 | 0,95 |
| 24. | 3-II7 | Красный, мелкозернистый | 56,4I | 43,I8 | 0,06 | - | 0,I4 | 0,II | 99,90 | 0,038 | 0,72 |
| 25. | 2-I09 | Светло-красный, микро-мелкозернистый | 68,83 | 30,44 | 0,03 | - | 0,30 | 0,28 | 99,88 | 0,046 | 0,89 |
| | | | IУ калийный горизонт | | | | | | | | |
| 26. | 60 | Темно-красный, микрозернистый | 97,50 | I,42 | - | 0,06 | 0,I2 | 0,64 | 99,74 | 0,0I8 | 0,38 |
| 27. | 6I | Сургучно-красный, микрозернистый | 88,97 | 9,62 | - | 0,02 | 0,04 | 0,92 | 99,57 | 0,006 | 0,I2 |
| 28. | 63 | Темно-красный, микрозернистый | 88,70 | I0,68 | - | 0,04 | 0,05 | 0,28 | 99,75 | 0,029 | 0,59 |
| 29. | 64 | Красный, мелкозернистый | 97,40 | 2,I4 | - | 0,04 | 0,I0 | 0,I2 | 99,80 | 0,032 | 0,67 |
| 30. | 66 | Красный, мелкозернистый | 99,I2 | 0,2I | - | 0,04 | 0,08 | 0,24 | 99,69 | 0,036 | 0,76 |
| 3I. | 49 | Сургучно-красный | 73,3I | 24,55 | 0,02 | - | 0,40 | I,I5 | 99,33 | 0,0I2 | 0,24 |
| 32. | 55 | Красный, мелкозернистый | 73,79 | 24,49 | - | - | 0,48 | 0,66 | 99,42 | 0,0I5 | 0,30 |
| 33. | 27 | Красный, мелкозернистый | 80,I9 | I9,42 | 0,0I | 0,08 | 0,I6 | 0,28 | I00;I4 | 0,037 | 0,73 |
| 34. | II7 | Оранжево-розовый | 77,45 | 2I,73 | 0,07 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 99,47 | 0,043 | 0,85 |
| 35. | II8 | Оранжевый с синим галитом | 73,08 | 26,38 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | 0,I6 | 99,78 | 0,035 | 0,65 |

жание брома колеблется от 0,004 до 0,247 вес.%, при колебании KCl от 11,61 до 99,12 вес.%. При этом среднее значение отношения последовательно уменьшается от IУ ко П горизонту и вновь возрастает в I калийном горизонте (таблица I). Для сильвинитов П и Ш калийных горизонтов отдельно приведено содержание брома на шахтных полях I и Ш Солигорских калийных рудников. Обращает на себя внимание, что для обоих горизонтов характерно более высокое содержание брома на шахтном поле Ш рудника.

В детально изученных частях П и Ш горизонтов не наблюдается увеличения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – отношения вверх по разрезу ни в слоях каменной соли, ни в слоях сильвинита, как следовало бы ожидать, поскольку содержание брома в рапе увеличивается по мере ее концентрации (Валяшко, 1961).

Это явление, по всей видимости, следует объяснить постоянным, различным по интенсивности подтоком менее концентрированных вод, снижавших содержание $Br^-$ в рапе солеродного бассейна.

Интересны два обстоятельства. Во-первых, наблюдается увеличение бромхлорного отношения в самых нижних частях слоев каменной соли. Это явление можно было бы объяснить с различных позиций. Однако к настоящему времени мы не располагаем достаточно убедительными доказательствами какой-либо из точек зрения. Во-вторых, следует отметить, что воды, приносившие глинистый материал (период образования базальных слоев многолетних ритмов), не влияли на содержание брома в рапе. После их испарения шла садка каменной соли с таким же содержанием брома, как и в прослоях, образовавшихся до их поступления в бассейн.

На графиках (рис.I) показано положение точек бромхлорного отношения в зависимости от состава сильвинитовых прослоев четырех калийных горизонтов. Основная масса сильвинитов, как видно из рисунка, характеризуется пониженными значениями бромхлорного отношения. Большинство точек располагается ниже области нормальных значений. Точки на графиках в значительной степени разбросаны (особенно для сильвинитов IУ калийного горизонта), что говорит о нарушенной линейной связи между содержанием брома и хлористого калия в сильвинитах.

В таблицах 2 и 3 приведены результаты анализов некоторых прослоев сильвинита, характеризующихся нормальными и редко пони-

женными значениями бромхлорного отношения. Нами не было замечено разницы между содержаниями основных солевых компонентов в пробах двух выбранных групп. Однако следует отметить, что к сильвинитам с нормальными значениями $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – отношения относятся пробы сильвинитов молочно-белого, оранжевого и розового цвета, хотя иногда встречаются и интенсивно окрашенные разности. Сильвиниты с низкими значениями $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – отношения имеют преимущественно интенсивную окраску (темно-красная, вишнево-бурая, буровато-красная, сургучно-красная, красная и т.д.).

Изучение петрографии сильвинитов Старобинского месторождения показало, что окрашенные в красный цвет прослои имеют преимущественно микро- и мелкозернистую, реже среднезернистую структуру. При этом в сильвиновых зернах часто встречаются хорошо выраженные формы скелетно-зональной кристаллизации – "вороночки", "лодочки", "елочки" в виде газово-жидких включений, расположенных по зонам роста. Красящее вещество образует каемки преимущественно по периферии зерен сильвина. Подобного рода сильвин, как ни на каком другом месторождении, сохраняет особенности первичной седиментации (газово-жидкие включения по зонам роста, характер распределения красящего вещества).

Для сильвинитов, не имеющих интенсивной окраски, также характерны структуры от микро- до среднезернистой, хотя встречаются прослои и с крупнозернистой структурой. Зональное строение у зерен сильвина наблюдается значительно реже. Иногда они перекристаллизованы с образованием более крупных зерен. Красящее вещество в сильвине отсутствует или же встречается в виде небольших скоплений неправильной формы, пятен, полосок бурого цвета. Характерна ассоциация подобного сильвина с галитом, окрашенным в голубой или синий цвет, что не типично для сильвинитовых прослоев Старобинского месторождения.

Сильвиниты белой, светло-желтой и светло-оранжевой окраски обычны для Петриковского месторождения. В некоторых интервалах, благодаря неясно слоистой текстуре, присутствию крупных зерен белого сильвина и синего галита, они похожи на пестрые сильвиниты Верхнекамского месторождения.

Как видно из таблицы 4, белые и светлоокрашенные сильвиниты Петриковского месторождения характеризуются более высоким со-

Таблица 4

Содержание хлористого калия, брома и нерастворимого остатка в сильвинитах на площади поисковых работ

| Разновидности сильвинитов | Количество образцов | Содержание (в %) | | | | | | | | | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | KCl | | | нераствор.остаток | | | $Br^-$ | | | | | |
| | | от | до | средн. | от | до | средн. | от | до | средн. | от | до | средн. |
| Белые и светло-окрашенные | 2I | 24,64 | 97,97 | 59,99 | 0,02 | 0,86 | 0,I0 | 0,038 | 0,22II | 0,I23 | 0,74 | 4,65 | 2,39 |
| Красные | 2I | 26,I9 | 96,38 | 62,25 | 0,04 | I7,I | I,42 | 0,008 | 0,083 | 0,039 | 0,I4 | I,46 | 0,7I |

держанием брома при более низком содержании хлористого калия и значительно меньшим содержанием нерастворимого в воде остатка. Нанесение этих данных на график (рис.2) показало, что все точки, соответствующие анализам белых и светлоокрашенных сильвинитов, располагаются в пределах области нормальных значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения и иногда выше ее верхней границы.

Кроме того, белый сильвинит гигантозернистой структуры встречается в виде гнездовидных, явно эпигенетических образований (Кислик, 1966). Химический анализ молочно-белого сильвина из гнезд показал, что KCl в нем содержится от 89,62% до 99,37%, NaCl - от 0,35 до 10,10%, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ - в среднем 0,62 вес.% и 0,03 вес.% (соответственно). Содержание брома изменяется от 0,11 до 0,22%. Согласно этому можно выделить генерации сильвина, кристаллизовавшегося из рассолов с низким, нормальным и даже повышенным содержанием брома. Таким образом, сильвинитовые породы Петриковского месторождения имеют нормальное или даже повышенное содержание брома в отличие от сохранивших гораздо больше черт "первичноседиментационного" характера красных сильвинитов Старобинского участка. Интересно, что подобная связь содержания брома с интенсивностью красной окраски сильвинитов была отмечена в 1965 году Р.Э.Шлеймович при изучении распределения этого элемента в породах Верхнекамского калийного месторождения.

Карналлитовые породы имеют меньшую распространенность среди залежей калийных солей Припятской впадины. На Старобинском месторождении они присутствуют в виде слоев мощностью 30-70 см в средней части Ш калийного горизонта. Кроме того, карналлитовый пласт обнаружен в другом калийном горизонте (С-7), развитом восточнее Старобинского участка. Окраска карналлита обычно сургучно-красная или красновато-бурая. Наиболее распространенные текстуры - брекчиевидная и конгломератовидная, структуры - крупно- и гигантозернистая. Кроме собственно карналлита в породе всегда присутствуют мелкозернистый галит и галопелитовый материал в виде скоплений и тонких прожилков.

В исследованных образцах карналлитовых пород валовое содержание брома колеблется от 0,13 до 0,41 вес.% (значение $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения от 3,38 до 10,77) при содержании собственно карналлита от 81,5 до 97,7% и нерастворимого в воде остатка от 0,56 до

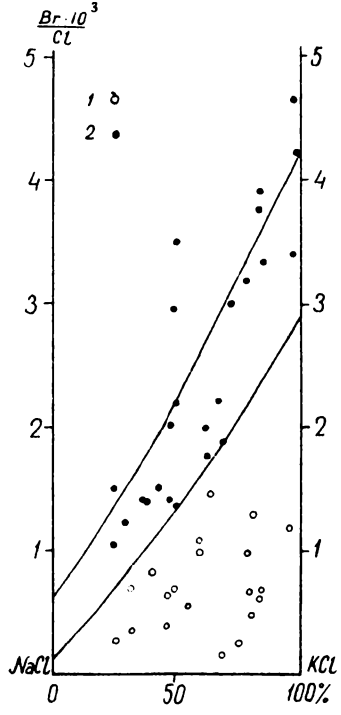



Рис.2. Изменение бромхлорного коэффициента в сильвинитах, обнаруженных поисковыми работами в западной части Припятской впадины. I – красные сильвиниты, 2 – белые сильвиниты (Петриковское месторождение)

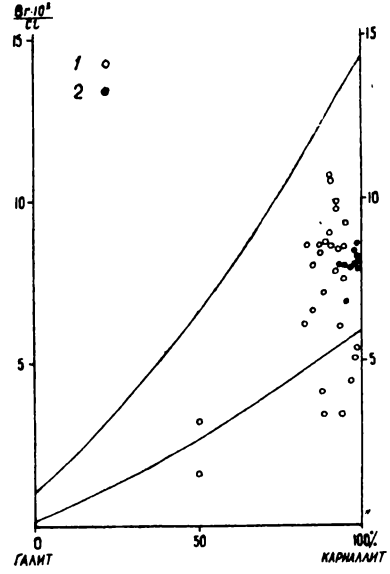



Рис.3. Изменение бромхлорного коэффициента карналлитовых пород: I – карналлиты III калийного горизонта, 2 – карналлиты горизонта 0–7

4,08 вес.%. На рисунке 3 большинство точек располагается в области нормальных содержаний брома. Некоторые точки лежат ниже области нормальных значений. Пониженное содержание брома в этих пробах может быть объяснено несколькими причинами. Брекчиевидная структура карналлитовых пород, оптическая неоднородность многих зерен карналлита, наличие у некоторых из них регенерационных каемок и следов залечивания микротрещин, замещение зерен карналлита по краям микрозернистым галитом (Лупинович, 1965) - все эти петрографические особенности позволяют допускать возможность частичного растворения зерен карналлита при диагенезе. Подобные процессы могли привести к потере брома. Карналлит с пониженным содержанием брома мог возникнуть в результате процесса карналлитизации сильвина. Явления карналлитизации сильвиновых зерен установлены в Ш калийном горизонте.

Таким образом, можно отметить следующие основные особенности распределения брома в калийных солях Припятской впадины.

Содержание брома в сильвинитах Старобинского месторождения, как правило, значительно ниже нормальных величин, которыми характеризуются соли, кристаллизующиеся при сгущении морской воды. Следует отметить также, что чем выше содержание хлористого калия в сильвинитах, тем дальше отстоят соответствующие точки от области нормальных значений.

Некоторые прослои каменной соли в калийных горизонтах обеднены бромом, и это особенно четко проявляется при нанесении их на график нормальных содержаний для галитов различных стадий сгущения. В этом случае они имеют $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ отношения, характерные для стадии садки галита.

Данные, имеющиеся по калийным солям среднедевонской эвапоритовой формации Прери (N.Wardlaw , 1968, 1970; Schwerdtner , 1964), говорят о близких соотношениях и подобных особенностях, наблюдающихся по брому в Старобинском месторождении. Красные сильвиниты чаще всего обеднены бромом ($\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ снижается до 0,25). Белые сильвиниты обладают нормальными и даже повышенными значениями $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения (до 6-6,5). Большинство сильвинитов в эвапоритовой формации Прери имеет содержание брома ниже 0,137% (в расчете на чистый KCl). Карналлиты обладают пониженным содержанием брома по сравнению с первичными образованиями.

Низкое содержание брома в сильвинитах Старобинского месторождения может быть объяснено процессами растворения. Как показали экспериментальные исследования Н.Вардлоу (1968), при растворении карналлитов образуются сильвиниты с 0,5 количества брома исходного карналлита. Таким образом, в процессе растворения карналлита хлоридно-натриевыми рассолами в растворе увеличивается содержание хлор-иона. Количество брома почти не меняется в существенных пределах. Происходит садка галита. В ходе процесса растворения карналлита рассол насыщается по KCl, который затем выделяется в осадок совместно с галитом. (Повышение концентрации $MgCl_2$ ведет к снижению растворимости KCl).

Преобразование залежи на месте - один из возможных вариантов создания геохимической ситуации, характерной для Старобинского месторождения. Однако столь постоянно низкое содержание брома в сильвинитах этого месторождения при наличии ясно выраженной "первичной" слоистости могло возникнуть в результате периодического смешения рассолов выщелачивания калийных солей с водами нормального седиментационного бассейна. Образующиеся смешанные воды будут иметь низкий уровень содержания брома, который и унаследуют выделяющиеся "первичноседиментационные" сильвиниты. Некоторые определенные отклонения в содержаниях брома могут быть связаны с локальными диагенетическими и эпигенетическими процессами преобразования.

Нормальные содержания брома в карналлитовых залежах Припятской впадины могут быть объяснены отсутствием процесса смешения растворов. В этих условиях формирование карналлитов происходит за счет сгущающейся морской воды.

Анализ приведенного выше материала по изучению брома в калийных залежах, развитых в краевых частях единого Припятского солеродного бассейна, дает основание сделать вывод о высокой динамике процессов в период формирования калийных солей, о тесной связи геохимических особенностей соленакопления с конседиментационной тектоникой и палеогеографией водоема. Существенную роль при этом играли процессы растворения ранее отложившихся солей, перемещение рассолов в формирующиеся депрессии и смешение их с водами седиментационного бассейна.

## Литература *)


I. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности образования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ, 1961.

2. Валяшко М.Г., У-Би-Хао. Бромхлорное отношение в галите Старобинского месторождения как критерий цикличного развития солеродных бассейнов. Литология и полезные ископаемые, № 6, 1964.

3. Кислик В.З. Зоны замещения сильвинитов каменной солью на 2- м калийном горизонте Старобинского месторождения и условия их образования. Автореферат канд.диссертации. Минск, 1966.

4. Лупинович Ю.И. Некоторые минералогические особенности карналлита Старобинского месторождения калийных солей. ДАН БССР, т.6, № 4, 1962.

5. Лупинович Ю.И. Геологическое строение, петрография и условия образования 3-го калийного горизонта Старобинского месторождения (БССР). Автореферат канд.диссертации. Минск, 1965.

6. Павлюченко М.М., Медведева А.П., Мазель М.И. Содержание брома в Старобинских калийных солях. В сб.Труды совещания по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии. Минск, Изд-во АН БССР, 1961.

7. Петрова Е.М. Изучение геохимии Старобинского месторождения. В кн."Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири". Новосибирск, 1965.

8. Wardlow N.C. Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan. Geol.Soc. of Amer.Bull.,v.79, 1968.

9. Schwerdtner W.M. Entstehung von Kalisalzgesteinen in der Mitteldevonischen Prairie-Evaporite-Formation von Saskatchewan. Bull. of Amer. tss. Petrol. Geol.,v.48, 1964.


*) В настоящей статье, а также в статьях В.А. Вахрамеевой, Р.Кюна, О. Раупа, В.С. Огиенко, М.Г. Валяшко, Н.Е. Петровой в порядке исключения ссылки на литературу даются по фамилиям авторов.

Р.Кюн

# НАХОЖДЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В СОЛЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СРЕДНЕЙ И ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ И СЕВЕРНОЙ АМЕРИКИ [1)]

Автор благодарен директору исследовательского института "Калий" в Ганновере доктору Г.Аутенриту за постоянную поддержку и внимание к данной области исследований, а также своему сотруднику - аналитику К.Г.Риттеру, выполнившему тысячи анализов на бром в солях.

Научный совет института "Калий" любезно дал согласие на эту публикацию. Автор надеется, что эта статья будет способствовать лучшему пониманию различных теорий формирования соляных месторождений.

## Значение и использование брома

Еще в 1826 году Балард открыл в морской воде бром как самостоятельный химический элемент. Но широкое техническое использование брома (сначала в фармакологии и фотографии, а затем в производстве красок, изготовлении антидетонирующих средств и т.д.) стало возможно лишь после того, как в 1864 году А.Франк начал получать бром из конечных рассолов переработки стассфуртских карналлитов. В связи с увеличивающимся спросом на бром и использованием его в развивающейся химической промышленности в конце прошлого столетия все больше развивался интерес к исследованию нахождения брома в природе. Следует назвать имена Файта (1889) и затем Бёке (1908), которые исследовали основные кристаллохимические свойства брома и установили обогащение им калийных солей. Около 40 лет назад бром стали получать также и из морской воды (содержание брома ~ 0,0065 вес.%).

Факт определенного обогащения бромом калийных солей, а также закономерно увеличивающееся содержание брома в отложениях каменной соли от лежачего к висячему боку и в зависимости от пространственного положения их по отношению к калийным солям позволили использовать бром для поисков калийных солей. На месторождениях каменной соли, где ведутся поиски возможных и почти всегда ограниченных проявлений калийных солей, необходимо проследить, в каком направлении увеличивается содержание брома, и в этом же

1) Перевод с немецкого В.И.Борисенкова и Н.С.Петровой.

направлении искать калийные соли. По той же причине бром может быть использован для стратиграфической характеристики нарушенных пластов каменной соли и ориентации их относительно калийных горизонтов (Баар, 1954; Шульце, 1959, 1960; Лангбейн и Зейдель, 1960; Мангер, 1961; Баар, 1966)[1].

О применении брома в качестве геохимического индикатора при решении генетических вопросов ("бромный метод") речь пойдет ниже на основе результатов многочисленных химикоаналитических и петрографических исследований.

По Бейне (1953), с общей геохимической точки зрения, количественное участие брома соляных месторождений в строении земной коры незначительно. Среднее содержание брома в осадочных породах составляет 0,00039 вес.%, в изверженных – 0,0003 вес.% (Бейне, 1953), содержание брома в океанических соляных месторождениях, по-видимому, составляет величину порядка 0,01 вес.%, в то время как в калийных залежах, в свою очередь незначительно участвующих в формировании океанических соляных месторождений, содержание брома следует принять порядка 0,15 вес.%. Можно сослаться также на некоторые соображения Холсера (1966) по геохимии брома.

## Определение распределения брома между несколькими хлоридами

Когда Бёке в 1908 году начал исследование содержания брома в солях немецкого цехштейна, аналитическое определение было еще довольно сложным (метод дистилляции с $K_2Cr_2O_7$). Тем выше поэтому следует оценить тогдашние достижения: даже для количественной характеристики поведения брома в процессе испарения были получены данные, остающиеся справедливыми до настоящего времени. Но лишь после того как благодаря методу титрования, разработанному Ван дер Мейленом (1931) и существенно улучшенному Д'Ансом и Гёфером (1934), определение брома могло проводиться быстро и легко, содержание его в калийных солях стало изучаться подробнее. Этим был дан существенный импульс развитию учения о соляных месторождениях в Германии, особенно благодаря работам Д'Анса (Д'Анс и

1) Здесь автор совершенно забывает о работах советских исследователей. Это работы М.В.Морачевского и Е.С.Федоровой, В.И.Николаева, Н.А.Шлезингера с сотр., С.К.Чиркова, М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной и др. Все эти работы были выполнены раньше поименованных здесь работ, в основном в тридцатые и сороковые годы (примечание редактора).

Кюн, 1940, 1944). Новым существенным достижением по сравнению с Бёке (1908) являлось то, что был разработан метод, который позволяет определять, в какой мере в соляных породах бром распределяется между несколькими хлоридами.

Таким образом, появилась реальная возможность для сравнения содержания брома в соляных породах, где почти всегда различное содержание хлоридных солей. С тех пор содержание брома приводится нами всегда по отношению к определенному соляному минералу. Например, а вес.% Br/NaCl должно означать, что а вес.% Br содержатся в чистом галите (100% каменная соль). Для облегчения сравнения содержаний брома, приведенных в различных единицах, сообщаются факторы пересчета (табл.I) по Д'Ансу, 1967.

Следует кратко изложить нашу аналитическую методику, несмотря на то, что о ней уже упоминалось в литературе.

Смесь хлоридов, в каждом из которых содержание брома должно быть установлено в отдельности, вначале разделяется посредством фазового анализа, например, гравиметрически[1]. Вследствие взаимного прорастания чистые фазы отсутствуют. Например, сильвин, гравиметрически выделенный из сильвинита, всегда содержит включения галита, а выделенный галит - включения сильвина. Однако эти включения полностью учитываются количественными анализами. Нанося теперь результаты анализов как неразделенного сильвинита, так и разделенных фаз, на диаграмму, можно искомые содержания брома для одного чистого хлорида отсчитать в точке пересечения с левой осью ординат, а для другого - с правой. На оси абсцисс этой диаграммы откладываются составы смесей обоих хлоридов, а на оси ординат - содержания в них брома. Если анализ выполнен верно, то три точки лежат на одной прямой. Таким образом, осуществляется хороший контроль анализа[2]. Если в исследуемой соляной породе три хлорида,

I) Когда происходит разделение в делительной воронке с помощью ацетилентетрабромидтолуоловой смеси (соляную породу для этого предварительно размельчают, зерна < 0,04 мм отсеиваются), фракции должны тщательно промываться чистым толуолом. Это необходимо для устранения всяких следов ацетилентетрабромида. Пытались также получить чистые мономинеральные соляные фракции посредством избирательного растворения. От этого пришлось отказаться из-за возможности мешающих влияний Cl-Br обменного эффекта.

2) Результаты анализов для графической экстраполяции пересчитываются на сумму хлоридов, приравненную к 100%. Соли, в которые не входит бром, например кизерит, не учитываются.

Таблица I

Факторы пересчета содержания брома в различных единицах

| | Соли, включающие бром | | | |
|---|---|---|---|---|
| | NaCl | KCl | $KMgCl_2.6H_2O$ | $MgCl_2.6H_2O$ |
| **Известное:** | | | | |
| Вес.% Br, отнесенные к чистому солевому минералу | a | b | c | d |
| **Искомое:** | | | | |
| Атомы Br / Атомы (Br + Cl) | a | b | c | d |
| вес.% Br $.10^3$ | 136,727 / 2254.a | 107,190 / 2254.b | 86,276 / 2254.c | 78,606 / 2254. |
| вес.% Cl | 136,727–a | 107,190–b | 86,276–c | 78,606–d |
| **Известное:** | | | | |
| Атомы Br / Атомы (Br + Cl) | e | f | g | h |
| **Искомое:** | | | | |
| вес.% Br, отнесенные к чистому солевому минералу | 136,727.e | 107,190.f | 86,276.g | 78,606.h |
| вес.% Br $.10^3$ | 2254.e / I – e | 2254.f / I – f | 2254.g / I – g | 2254.h / I – h |
| вес.% Cl | | | | |
| **Известное:** | | | | |
| вес.% Br $.10^3$ / вес.% Cl | i | k | l | m |
| **Искомое:** | | | | |
| вес.% Br, отнесенные к чистому солевому минералу | 136,727. i / i + 2254 | 107,190.k / k + 2254 | 86,276.l / l + 2254 | 78,606.m / m + 2254 |
| Атомы Br / Атомы (Br + Cl) | i / i + 2254 | k / k + 2254 | l / l + 2254 | m / m + 2254 |

то следует производить два гравиметрических разделения. Благодаря этому получаются три мономинеральные фракции. Первоначальная проба и эти фракции полностью анализируются, результаты анализов пересчитываются только на хлориды, т.е. сумма хлоридов принимается равной 100%. Результаты анализов наносятся на треугольную диаграмму Гиббса с приложенной к ней сбоку ортогональной проекцией. В треугольнике, углы которого представляют чистые соли, находятся фигуративные точки фракций. Относящиеся к ним содержания брома наносятся на ортогональную боковую проекцию. На рис.I использована ортогональная бромная проекция только у одной стороны треугольника, а вышеназванные точки обведены маленькими кружками. Соединяя теперь по две фигуративные точки каждой из фракций и соответствующие им точки содержания брома, можно графически экстраполировать содержания брома, принадлежащие смесям только двух хлоридов, т.е. точке пересечения соединительной линии внутри треугольника с его боковой стороной. Полученные таким образом содержания брома отмечены на рис.I крестиками. Используя их, можно проводить дальнейшие построения уже рассмотренным выше методом для смеси двух солей. Точность его не меньше, чем при выполнении других анализов. Гравиметрическое разделение не вносит в исследование никаких дополнительных ошибок, так как весовые доли фракций не требуются. Мы установили, что с помощью вышеописанного графического метода лучше выравниваются мелкие расхождения, чем в случае, когда определение численных значений производят чисто математически. Обычные ошибки анализов являются причиной некоторых отклонений (от 2 до 3 единиц) в первом знаке после запятой для отношения распределения.

Содержание брома в мельчайших включениях рассола ("горная влажность") в обычной каменной соли, в ангидритсодержащей и полигалитсодержащей каменной соли можно определять аналитически в спиртовой вытяжке тонкорастертой пробы. Чтобы содержание брома в каменной соли было точным, бром, извлеченный из включений рассолов в пробе, вычитается из общего содержания. Это может вносить небольшую ошибку, так как спиртом также растворяется очень незначительное количество бромсодержащей каменной соли. Но учет последнего обстоятельства превышает точность анализов (по Д'Ансу и Кюну, 1944).

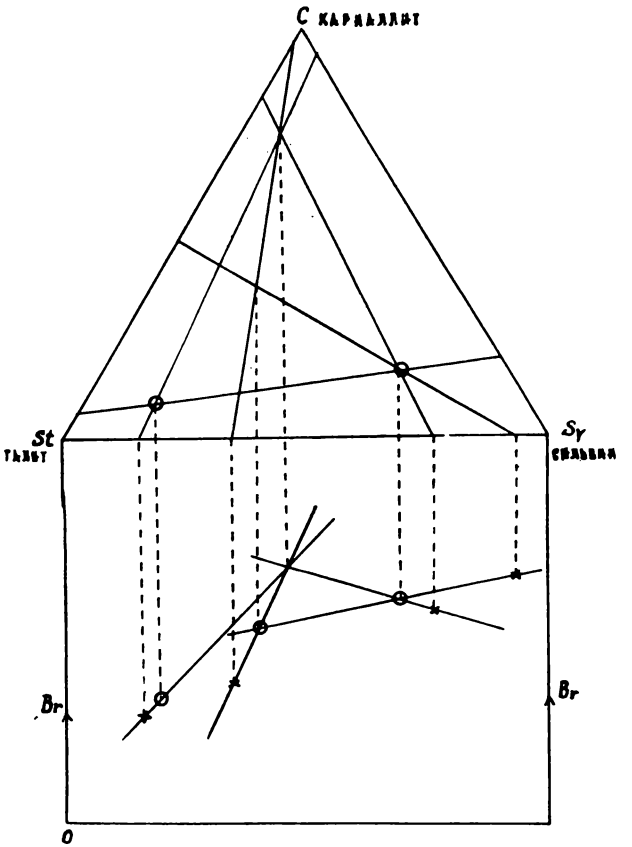



Рис.I. Графическая экстраполяция содержания брома в смеси двух хлоридов по данным содержания брома в смеси трех хлоридов

## Распределение брома между маточным рассолом и кристаллизующейся фазой

Геохимические выводы должны основываться на знании коэффициентов распределения брома между океаническим маточным рассолом и твердыми хлоридными солями. Этими коэффициентами распределения определенным образом описывается равновесие брома между раствором и бромсодержащими хлоридами. Они должны устанавливаться экспериментально. При одновременном выделении нескольких хлоридов из одной и той же маточной рапы получаются строго парагене-

тические соотношения распределения брома между хлоридами. О распределении брома между солью и маточным рассолом имеются экспериментальные данные Бёке (1908), Шоберта (1912), Д'Анса и Кюна (только в каините, 1940), Блоха и Шнерба (1953), Брайтша и Германна (1963/3) и Кюна (с Риттером, 1968)[1]. Принципиально распределение брома является постоянным только внутри определенных областей температуры и концентраций брома.

У рассматриваемых океанических солей при низких концентрациях брома (< 1 вес.% Br ) и в области 25–45°С (по Бёке) или (по Брайтшу и Германну) в области 25–83°С распределение брома следует считать практически постоянным. Исключение составляет галит, который выкристаллизовывается из растворов, не содержащих $MgCl_2$, или бедных $MgCl_2$, с более высоким коэффициентом распределения по сравнению с тем галитом, который кристаллизуется из растворов, обогащенных $MgCl_2$.

От области насыщения по NaCl до примерно полигалитовой зоны коэффициент распределения, выраженный в весовых процентах, изменяется постепенно от

$$\delta = \frac{\text{вес.\% Br}_{\text{галит}}}{\text{вес.\% Br}_{\text{раствора}}} = 0{,}14,$$

снижаясь до $\delta = 0{,}07$, и затем остается практически постоянным. Полученные Бёке в 1908 году коэффициенты распределения брома для галита из не содержащих или бедных $MgCl_2$ растворов при низких концентрациях Br , пожалуй, слишком малы, как установили Брайтш и Германн (1962/3). Последнее возможно также и теоретически, потому что в растворе, обогащенном $MgCl_2$, по представлениям Толлерта (1956), благодаря высокой гидратации $MgCl_2$-комплекса последним связывается Br. Поэтому бром не может входить в кристаллическую решетку галита. У раствора, не содержащего $MgCl_2$, этот эффект отсутствует. Устаревшие в настоящее время данные о парагенетическом распределении брома между каменной солью и карналлитом по Д'Ансу и Кюну (1940), а также Кюну (1955) связаны с таким непостоянным вхождением брома в галит и со слишком

1) Здесь автор опять, к сожалению, совершенно забывает работы советских исследователей В.И.Николаева, Н.А.Шлезингера, Ф.П.Зоркина, Л.В.Новоженова, С.К.Чиркова, М.Г.Валяшко, Е.М.Петровой и Т.В.Мандрыкиной (до 1952 г.) и более поздних М.Г.Валяшко и У-би-Хао и др.

низкими значениями коэффициентов распределения брома для галита по Бёке (1908).

В табл.2а приведены коэффициенты распределения брома, установленные только Брайтшем и Германном в 1962-1963 гг. и справедливые для случая кристаллизации из раствора, не содержащего $MgCl_2$ или бедного $MgCl_2$ при 25°С.

В табл.2в приведены коэффициенты распределения брома, установленные различными авторами, указанными в этой таблице. Эти данные относятся к кристаллизации из океанического богатого магнием рассола. Здесь можно найти также некоторые температурные зависимости. Значения $C_{раствора}/C_{крист.}$ по определению Бёке[1] рассчитаны по аналитическим данным цитируемых авторов.

Приведем еще несколько других способов выражения (по Д'Ансу, 1967):

Это: коэффициент распределения

$$K = \frac{C_{раствора}}{C_{крист.}};$$

фактор распределения

$$F = \frac{Br \text{ в растворе}}{Br \text{ в крист.}} = K \cdot f,$$

где $f$ – $\frac{\text{моли (Br + Cl) раствора}}{\text{моли (Br + Cl) кристаллов}}$.

А также соотношение распределения

$$\beta = \frac{1}{F}$$

Для истинной парагенетической кристаллизации двух хлоридов

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{F_2 \cdot f_1}{F_1 \cdot f_2} = \frac{\beta_1 f_1}{\beta_2 \cdot f_2}.$$

Соотношение $\frac{\text{вес.\% B в хлориде}}{\text{вес.\% B в сухом остатке маточного рассола}}$ (по Чиркову, 1935) постоянно только тогда, когда нет второго хлорида и сухой остаток не содержит примесей (например, глину или кристаллогидраты $MgSO_4$).

---

1) $C_{раствора} = \frac{100 \cdot мол.Br}{мол.Br + мол.Cl}$ в растворе.

$C_{крист.}$ аналогично в кристаллах.

Таблица 2а

Соотношения содержаний брома (строго) парагенетических солей при кристаллизации из раствора, не содержащего $MgCl_2$, до бедного $MgCl_2$ при 25°С

(по Брайтшу и Германну, 1963)

| Соляной минерал | Спутники в растворе | Весовые проценты: соотношение брома соль : раствор = вес.%Br крист. / вес.%Br раствор | соотношение изоморфного содержания брома $Br_m$ в кам. соли | Абсолютное соотношение концентрации брома $\frac{C_{раствора}}{C_{кристал.}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Каменная соль | – | 0,I6±0,0I | | 25±3 |
| Каменная соль | KCl | 0,I4±0,0I | = I (замещ.) | 26±2 |
| Каменная соль (I стадия из морской воды) | 3 вес.% $MgCl_2$ | 0,I4±0,0I | | 26,5±0,5 |
| Каменная соль | II вес.% $MgCl_2$ | 0,088±0,005 | | 4I±4 |
| Каменная соль | I6 вес.% $MgCl_2$ | 0,073±0,004 | | 46±I |
| Сильвин | – | 0,8I±0,05 | | 4,8±0,4 |
| Сильвин | NaCl | 0,80±0,05 | 6±I | 3,5±0,I |
| Сильвин | I0 вес.% $CaCl_2$ | 0,75±0,04 | | 3,4±0,I |
| | I2 вес.% $MgCl_2$ | | | |

Таблица 2в

Соотношение содержания брома (строго парагенетических солей при кристаллизации из океанического соляного раствора, богатого $MgCl_2$

| Соляной минерал | Соотношение брома в вес.% соль : раствор в температура, °C | Соотношение изоморфного содержания брома в вес.% $в : в_{кам.соли}$ | Абсолютное соотношение концентрации брома $T^o$, | $\frac{C_{раствора}}{C_{кристалла}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Каменная соль (по Брайтшу и Германну, 1963) | 25 0,073±0,004/<br>55 0,078±0,004/<br>83 0,079±0,004/ | = I (замещен.) | 25 | 3I–47 среднее значение 40,9 |
| | | | 55 | 35,5 |
| | | | 83 | 34,8 |
| Сильвин (по Брайтшу и Германну, 1963) | 25 0,73±0,04/<br>55 0,77±0,04/<br>83 0,83±0,04/ | I0±I | 25<br>55<br>83 | 3,33<br>2,7<br>2,5 |
| Карналлит (по Брайтшу и Германну, 1963) | 25 0,52±0,03/<br>55 0,56±0,03/<br>83 0,59±0,03/ | 7±I | 25<br>55<br>83 | 3,30<br>2,8<br>2,6 |
| Бишофит (по Брайтшу и Германну, 1963) | 25 0,66±0,03 | 9±I | 25 | 2,0 |
| Каинит (по Д'Ансу и Р.Кюну, 1940) | 0,23±0,04 | 3,2±0,5 | | 3 |
| Тахгидрит (по Бёке, 1908) | 0,29 | 4±I | | 4,8 |
| Риннеит (по Д'Ансу и Фрейнду, 1954) | 0,06±0,0I | 0,9±0,I | | 34,5 |
| Кёненит (по Кюну, 196I) | 0,I3±0,0I | I,04±0,05 | | I4 |
| Д'Ансит[I)] | 0,00II±0,000I | 0,007±0,00I | | 4200 |
| Эритросидерит[2)] | 0,08±0,0I | I,I±0,I | | 33 |
| Эрикаит (по Кюну и Шаакке, 1955) | 0,I5 | 2,I | | 2,4 |

I) При 75°C из свободного от $MgCl_2$ раствора.

2) Новое определение коллекционного материала из луж рапы в Виннфильде Зальт. Доме, Луизиана.

II$^x$ - 1055

## Хлорбромный обменный эффект

Если твердый хлорид контактирует с раствором, насыщенным этим хлоридом, например в процессе инфильтрации, и обе фазы неравновесны только относительно содержания брома, то между солью и раствором происходит хлорбромный обмен в направлении установления равновесия по брому. Это дает достаточно заметный эффект, важный при выяснении генезиса соляных месторождений, что было показано впервые Д'Ансом в 1944 году[1] на примере карналлита (некоторые экспериментальные данные см. у Кюна, 1955). Аналогичный эффект был установлен также Германном в 1958 году в отношении небольшой изоморфной примеси свинца (т.е. это Pb/Na -обмен) в галите. По прежним исследованиям Cl/Br -обмен между карналлитом и маточным рассолом становился заметным аналитически в течение нескольких дней, хотя и через 14 дней равновесие все еще не было достигнуто. Подобные исследования галита и сильвина (Кюн, 1968) показали, что Cl/Br -обмен у этих солей со временем - в течение шести недель - не приходил к равновесию и затем сильно снижался по интенсивности.

Речь идет о поверхностном диффузионном эффекте. Очевидно, для ионов становится все труднее проникать внутрь кристалла сквозь поверхностные зоны, уже находящиеся в состоянии равновесия по брому. Таким образом, за ограниченный отрезок времени при заданной величине зерна, определяющей его поверхность, состояние равновесия достигается, по-видимому, только по отношению к самой внешней зоне кристалла. Но это состояние не соответствует равновесию по брому по отношению ко всему кристаллу в целом. Очевидно, скорость и интенсивность Cl/Br -обмена или ионной диффузии увеличивается в направлении установления равновесия в ряду: галит - сильвин - карналлит.

Исследования в соляных рудниках показали, что невскрытые соляные пласты являются непроницаемыми для насыщенных соляных растворов. Хлорбромный обменный эффект, таким образом, может проявляться только в еще рыхлой соли, т.е. в раннедиагенетическую стадию, или если рассолы смогли проникнуть по тектонически нарушенным зонам.

1) В СССР подобные исследования были выполнены раньше: Н.А.Шлезингером и А.В.Новоженовой (1937) и М.Г.Валяшко и Н.А.Шлезингером (1939), см.стр.57.

## Расчетный метод анализа поведения брома в солеродных процессах и построение теоретических моделей

Основу математического расчета солеродных процессов составляют равновесия в растворах. С их помощью могут быть точно охарактеризованы процессы преобразования солей, а затем и поведение брома в этих процессах. Если теоретически ожидаемые в том или ином процессе содержания брома совпадают с встречающимися на месторождении, то это говорит о том, что процесс действительно, по-видимому, имел место. Если они не совпадают, то намеченный ход процесса не соответствует действительности. Впрочем, можно аналогичным образом использовать и другие микроэлементы, которые изоморфно входят в кристаллическую решетку определенных солей.

Для равновесия между содержанием брома P в растворе и содержанием брома $S$ в хлориде, куда изоморфно входит бром, справедливо равенство $S = \beta p$ . Но так как при солеродных процессах одновременно с растворением и кристаллизацией может иметь место еще испарение, то все это следует учитывать в следующем общем моделируемом процессе. На этом обобщающем примере могут легко уточняться более простые случаи, благодаря тому, что определенные значения можно заменить нулем.

Соляной раствор в количестве $a$ (в граммах) с содержанием брома P (в вес.%) изменяется таким образом, что одновременно растворяется соль в количестве $z$ с содержанием брома $q$ , в то время как другая соль выкристаллизовывается в количестве $a_2$ и с содержанием брома $\beta p$ [1]; одновременно осаждаются еще другие свободные от брома соли в количестве $W_1$ и испаряется вода в количестве $W_2$ .

Изменение количества брома следует, с одной стороны, описать как:

$$d(ap) = (a + da)(p + dp) - ap = p\,da + a\,dp$$

и, с другой стороны, благодаря процессу растворения-осаждения:

$$d(ap) = q \cdot dz - \beta p \cdot da_2 \ .$$

---

1) Причем $\beta$ соответствует табл.2а или 2в.

Приравнивая, получаем

$$p da + a dp = q dz - \beta p da_2 .$$

Далее обозначаем:

$a_0$ – исходное количество раствора (в граммах);

$p_0$ – содержание брома в нем (в вес.%);

$a_1$ – количество раствора непосредственно в конце рассматриваемого процесса (испарение и/или охлаждение и/или высаливание) (в граммах),

$p_1$ – содержание брома в $a_1$ (в вес.%);

$W = W_1 + W_2$ – количество вещества, которое выделяется из раствора, не захватывая брома (в граммах).

Существуют следующие количественные соотношения:

$$a_0 + z - a_2 - W = a ;$$

для $z - a_2 - W = 0$ ; $a = a_0$ и $p = p_0$ ;

для $p = p_1$ $a_0 + z - a_2 - W = a_1$ .

Теперь принимаем, что во время процесса соотношения различных растворяющихся и осаждающихся солей остаются постоянными, т.е. процесс протекает равномерно. Тогда могут быть введены следующие постоянные:

$$\frac{z}{a_2 + W} = f_1 ; \qquad \frac{W}{a_2} = f_2 .$$

После ввода этих значений в подчеркнутое выше исходное уравнение преобразования и интегрирования, получаем:

$$p_1 = \left(p_0 + \frac{q \cdot z}{a_2(1-\beta) + W - z}\right)\left(1 + \frac{z - a_2 - W}{a_0}\right)^{[\beta a_2/(a_2 + W - z)] - 1} - \frac{q \cdot z}{a_2(1-\beta) + W - z} , \qquad (1)$$

тогда $p_1 \cdot \beta$ – содержание брома, изоморфно входящего в соль, кристаллизующуюся в последнюю очередь.

Среднее значение содержания брома в маточной рапе $\bar{p}$ для процесса, в течение которого содержание брома в рассоле изменяется от $P_0$ до $P_I$, находится известным методом пересчета среднего значения функции:

$$\bar{p} = \frac{a_0\left(p_0 + \frac{q \cdot z}{a_2(1-\beta)+W-z}\right)}{a_2 \cdot \beta} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{z - a_2 - W}{a_0}\right)^{\frac{\beta \cdot a_2}{a_2+W-z}}\right] - \frac{q \cdot z}{a_2(1-\beta)+W-z}, \quad (2)$$

тогда $\bar{p} \cdot \beta$ – содержание брома, захваченного выделяющейся солью в среднем во время всего процесса.

Рассмотрим теперь несколько различных солей, изоморфно содержащих бром или захватывающих его. Если они одновременно растворяются или кристаллизуются, то следует рассчитать среднее значение $q$ или среднее значение $\beta$ и подставить их в верхние формулы.

Например, если:

одна растворяющаяся соль в количестве $z'$ имеет содержание брома $q'$;

другая растворяющаяся соль в количестве $z''$ имеет содержание брома $q''$;

одна выкристаллизовывающаяся соль в количестве $a_2'$ (вследствие своих минеральных свойств) имеет содержание брома $\beta'$;

другая выкристаллизовывающаяся соль в количестве $a_2''$ (вследствие своих минеральных свойств) имеет содержание брома $\beta''$,

то в этом случае нужно принимать в расчет $q = \frac{z' \cdot q' + z'' \cdot q''}{z' + z''}$ и $\beta = \frac{a_2' \cdot \beta' + a_2'' \cdot \beta_2''}{a_2' + a_2''}$;

вместо $z$ нужно поставить $z' + z''$, а вместо $a_2$ – $a_2' + a_2''$.

В других случаях поступают аналогично. В частных случаях формулы (1) и (2) могут существенно упрощаться (см. Кюн, 1955).

Когда рассматривается процесс, который из-за появления новых твердых фаз протекает неравномерно, то его нужно разделить на несколько частных процессов, каждый из которых можно рассматривать как равномерно протекающий, с использованием вышеуказанных уравнений. Разумеется, что при этом результаты расчета одного частного процесса должны опираться на результаты расчета предыдущего. Для этого при расчете содержания брома в маточном растворе следует пользоваться уравнением (I): содержание брома в маточном растворе в конце первого частного процесса $P_I$ будет, таким образом, началь-

ным содержанием брома $P_0$ последующего частного процесса и т.д. Примеры полного расчета подобного процесса приведены у Кюна (1955), где, впрочем, для значения $\beta$ пользовались еще старыми данными. Старый метод расчета по Бёке (1908) использован Брайтнем в 1962 году и им подробно изложен. Поэтому здесь он только цитируется. Метод справедлив для случая кристаллизации только одной содержащей бром соли без одновременного растворения других солей.

Обозначим:

$a$ – количество раствора (в граммах),

$p$ – содержание брома в растворе (в вес.%),

$-da$ – суммарное выделение солей и водяных паров (т.е. изменение количества раствора),

$dp$ – увеличение содержания брома в растворе,

$q$ – доля соли, содержащей бром, в общем осадке, т.е.

$$q = \frac{\text{грамм (хлорид)}}{\text{грамм (общий осадок)}} \quad \text{I)},$$

$\beta$ – по табл.2а или 2в.

Тогда в следующем дифференциальном уравнении

$$a \cdot p = (a + da) \cdot (p + dp) - q \cdot \beta \cdot p \cdot da$$

первый член правой части описывает изменение количества раствора и содержания брома в нем, второй – содержания брома в осадке.

После преобразования и интегрирования получается

$$\ln \frac{p_i}{p_{i-1}} = -(1 - q\beta) \cdot \ln \frac{a_i}{a_{i-1}},$$

причем $a_i$ – количество раствора, еще имеющегося в достигнутой стадии сгущения $i$ (после испарения); $p_i$ – содержание брома в растворе, а индекс $i - 1$ обозначает аналогичные значения предшествующей стадии сгущения.

Следует обратить внимание на работу Шульце и Зейферта, 1959, в которой приводятся расчеты повышения содержания брома в каменной соли, вызванного бромхлорным обменным эффектом вследствие инфильтрации растворов с повышенным содержанием брома в раннедиагенетическую стадию.

---

I) $q$ имеет здесь другое значение, чем в вышеприведенных формулах (I) и (2).

## Содержание брома в первых кристаллах галита, выделившихся из морской воды

Если исходить из нормального состава морской воды, т.е. морской воды, не изменявшейся под влиянием значительных континентальных притоков, и статически испарять ее, то содержание брома X (в вес.%) в первых кристаллах галита, используя коэффициент распределения K (по Д'Ансу, 1967), рассчитывается следующим образом:

$$K = \frac{Br}{(Cl+Br)_{раст.}} \cdot \frac{(Br+Cl)_{крист.}}{Br_{крист.}} = \frac{0,015}{0,015+9,988} \cdot \frac{(Br+Cl)_{крист.}}{Br_{крист.}} \quad 1),$$

далее:

$$\frac{Br_{крист.} \cdot 79,909}{(Br + Cl)_{крист.} \cdot 58,447} = \frac{X}{100} \quad 2),$$

Из этих обоих уравнений получается:

$$K \cdot X = 0,20502.$$

Если теперь подставить K = 26,5±0,5 (см.табл.2а), по данным Брайтша и Германна (1963), то X = 0,0077±0,0001 вес.%.

Содержание брома в первых кристаллах галита из современной морской воды в Калифорнийском заливе составляет, по Холсеру (1966), 0,005 вес.%.

В первых кристаллах галита, полученных при испарении 20 л морской воды (27,5°C) из Средиземного моря у Цезареи, Блох и Шнерб (1953) обнаружили 0,0035 вес.% брома (рассчитано на основе определенных ими K = 65 и $C_{р-ра}$ = 0,1675).

Содержание брома в первых кристаллах галита, выпавших из морской воды, приведенное М.Г.Валяшко (1956), составляет 0,0068 вес.%.

Эти отклонения аналитических значений от приведенного выше теоретического еще нуждаются в объяснении. Холсер (1966) предполагает, что либо еще не учитывались компоненты, влияющие на

1) 0,015 - содержание брома в современной морской воде, 9,988 - содержание хлора в современной морской воде в г-ионах на 1000 молей воды.
2) Атомный вес Br = 79,909; молекулярный вес галита, содержащего 0,0075 вес.% брома, равен 58,447.

коэффициент распределения брома, либо - что, пожалуй, правдоподобнее - содержание брома колеблется в зависимости от скорости или других условий кристаллизации. В табл.3 сопоставлены содержания брома самых нижних слоев каменной соли в океанических соляных месторождениях, а также в обособленных сериях этих месторождений.

Так как у преобладающего числа проб (за исключением первых кристаллов галита серий Лейне и Аллер, центральной части бассейна немецкого цехштейна и формаций Кастиль, Заладо, Кольд Лэйк, Лотсберг) содержание брома близко к теоретическому, то, пожалуй, можно предположить, что моря этих формаций (от третичного времени до силура) имели такое же содержание брома, как море в настоящее время. Но, с другой стороны, некоторые содержания брома показывают существенные отклонения от приведенного выше точного теоретического значения. Учитывая, что даже в первичном галите из современной морской воды содержание брома колеблется между 0,0035 и 0,0068% (правда, необходимы еще дополнительные исследования), можно допустить подобные колебания и в природных месторождениях. Однако не хватает отчетливого объяснения довольно больших отклонений от требуемого содержания.

Широчайшим дискуссиям по этому вопросу в последнее время способствовали работы Баара (1963) и Холсера (1966). Баар считает, что слишком низкие содержания брома (например, в каменной соли серии Верра севернее Галле-Хеттштедтского поднятия), по-видимому, объясняются перекристаллизацией в растворах, обедненных бромом и этот процесс, вероятно, происходит в раннюю стадию диагенеза, до уплотнения осажденной соли . Если считать причиной этого процесса воду кристаллогидратов, освободившуюся при раннедиагенетическом переходе гипса в ангидрит (Брайтш, 1962) (и вряд ли имеется другая более вероятная возможность), то возникает вопрос, почему тогда за счет перехода гипс ⟶ ангидрит содержание брома в первых кристаллах каменной соли, часто залегающей на ангидрите, не всегда уменьшается. Относительно редкое появление первой каменной соли с аномально низким содержанием брома говорит о том, что либо в большинстве случаев первичен ангидрит, либо раннедиагенетический переход гипс ⟶ ангидрит происходил перед отложением первой каменной соли. Повышенные содержания брома в первой каменной соли серии Лейне из центральной части

бассейна объясняются по-разному. По Шульце и Зейферту (1959), благодаря раннедиагенетической инфильтрации растворов с высоким содержанием брома[1], мигрировавших из пласта Стассфурт вверх до главного ангидрита, содержание брома в каменной соли непосредственно над главным ангидритом (в области до 0,6 м) повысилось в результате Cl/Br-обменного эффекта. Д'Анс и Кюн (1944) предположили, что в наиболее глубокой части цехштейнового бассейна еще оставались богатые бромом конечные рассолы стассфуртской серии, которые были захвачены серией Лейне. Содержание брома в этих остаточных растворах сказалось на самых нижних слоях каменной соли серии Лейне, прежде чем произошло смешение с разбавленными притоками. Баар допускает обе возможности, причем считает, что растворы, рассмотренные Шульцем и Зейфертом, являются также остаточными растворами стассфуртской серии. Разумеется, это вновь подтверждает представление Д'Анса и Кюна (1944) о том, что в окраинных частях бассейна или в областях порогов не встречаются относительно высокие содержания брома в самых нижних слоях каменной соли серии Лейне. Содержания брома в общем профиле центральной части бассейна (Ганноверская область) лежат существенно выше, чем, например, на окраинах и на "порогах". Для последних областей Шульце в 1960 году приводил низкое содержание брома (выше $\sim$ 0,6 м от главного ангидрита), которое он обозначил как "первичное содержание брома". Подобные низкие значения брома в $\sim$ 0,5 м над главным ангидритом в центральной части бассейна не появляются. Нечто подобное имеет место в начале серии Аллер: содержания брома над пегматитовым ангидритом в центре бассейна относительно высоки, но затем через несколько десятых долей метра вверх по разрезу опускаются до 0,015–0,017 вес.% Br/NaCl. Однако и эти значения все еще слишком высоки для первых кристаллов галита, здесь, по-видимому, все-таки должны были оставаться предварительно сконцентрированные остаточные растворы серии Лейне.

В Нью-Мексико и Техасе пермская каменная соль из низов формации Кастиль и расположенной выше формации Салладо, а также из верхних горизонтов этих формаций, так бедна бромом даже в калиеносных областях, что Холсер предполагает (1966), "что отложения

1) По количественным расчетам Шульце и Зейферта, растворы содержали $\sim$ 0,18–0,19 вес.% Br.

Таблица 3

Содержание брома в первой, т.е. самой нижней, каменной соли различных океанических соляных отложений

| Геологические формация | положение | Наименование и местонахождение | Содержание $Br^-$ в вес.% на 100 NaCl | Авторы |
|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Нижний олигоцен | ~ 25 м под нижней калийной залежью | Каменная соль из самого нижнего проявления скв. Хейтесхейм II у Буддингена | 0,0073 | Гюнцерт 1961 |
| Триас | Кейпер | Каменная соль (*Cheshire*) Англия | 0,009–0,015 | Хаслем, Альбери, Мозес, Холсер 1950 (по 1966) |
| Триас | Средний раковистый известняк; над главным ангидритом | Слоистая базисная соль Хайльбронн | 0,0038 | Шахл 1954 |
| | | Нижняя каменная соль, массивная, крупнокристаллическая, с размытой вертикальной полосчатостью Хайльбронн | 0,0034 | Шахл 1954 |
| | | Нижняя ленточная соль, слоистая, непосредственно над нижней солью Хайльбронн | 0,0045 | Шахл 1954 |
| Триас | Средний раковистый известняк, непосредственно над главным ангидритом | Нижняя каменная соль, массивная, грубокристаллическая, с размытой вертикальной полосчатостью Кохендорф | 0,0027 | Холтенхоф 1963 Дельвиг 1966 |
| | | Нижняя ленточная соль, слоистая, непосредственно над нижней солью; Кохендорф | 0,0035–0,0045 | –"– |
| | | Нижняя ленточная соль непосредственно над I промежуточным ангидритом; Кохендорф | 0,0059 | –"– |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Граница пермь-триас | Благодаря интенсивной тектонике никакого прямого контакта с нижним ангидритом | Серая коренная порода; Ишлерская соляная гора | 0,0040 | Рейнольд I965 |
| | | Кремнеангидритовая коренная порода; Ишлерская соляная гора | 0,0065 | -"- |
| | | Красная коренная порода; Ишлерская соляная гора | 0,0090 | -"- |
| Цехштейн серия Аллер | Непосредственно над пегматитовым ангидритом | Каменная соль, серия Аллер. Шахтное поле Ангерсдорф у Халле | 0,0I27 | Шульце, I960 |
| | | Каменная соль серии Аллер; Дроонсдорф, Северный Гарц | 0,0I5 | -"- |
| | | То же, рудник каменной соли Шенебекк | 0,0I34 | -"- |
| | | То же, шахта Бартенслебен Мария | 0,0I85 | -"- |
| | | То же, Марияглюк, округ Хёфер, Целле | 0,0222 | Кюн, I960 |
| | | То же, Ронненберг/Ганновер | 0,022I | Кюн, I966 |
| | | То же, Глюкауф, Зарштедт/Ганновер | 0,028 | -"- |
| Цехштейн серия Лейне | Непосредственно над главным ангидритом | Каменная соль серии Лейне, Марияглюк, округ Хефер, Целле | 0,0245 | Д'Анс и Кюн, I944 |
| | | То же, Бишоффероде | 0,0082-0,0093 | Баар, I954 |
| | | То же, Зольштедт-Крайя | 0,0083 0,0II7 | -"- |
| | | То же, Гебра-Лора | 0,0092 | -"- |
| | | То же, Фолькенрода | 0,0085-0,0III | -"- |
| | | То же, Зондерсхаузен | 0,008I 0,009I | -"- |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | | Каменная соль серии Лейне, Бернбургская седловина ("первичное содержание брома" около | 0,0I45–0,0274 0,003–0,004) | Шульце, I960 |
| | | То же, Стассфуртская седловина ("первичное содержание брома" около | 0,0I87–0,03I7 0,005–0,006) | –"– |
| | | То же, дислокационная зона Шёнебекка ("первичное содержание брома" около | 0,0I6 0,005–0,006) | –"– |
| | | То же, Верхний Аллерталь ("первичное содержание брома" около | 0,035 0,008–0,009) | –"– |
| | | То же, Кенигсхаль–Хинденбург | 0,0226 | Баар, I963 |
| | | То же, Мариянглик | 0,033 | Кюн, I960 |
| | | То же, Ронненберг | 0,034 | Кюн, I966 |
| | | То же, Глюкауф–Зарштедт | 0,024 | –"– |
| | | То же, Зангерхаузен и Удерслебен | 0,003 | Янковский и Кюнг, I966 |
| Цехштейн серия Стассфурт | Непосредственно над базальным ангидритом | Каменная соль серии Стассфурт, Бишофероде | 0,0052 | Баар, I954 |
| | | То же самое, Блейхероде | 0,0074–0,0086 | –"– |
| | | То же, Зондерхаузен | 0,0068–0,008 | –"– |
| | | То же, Росслебен, Георг–Унштрут | 0,0073 | –"– |
| | | То же, Граслебен/Хельмштедт | 0,0042 | Кюн, I955 |
| | | То же, Бернбургская седловина | около 0,003 | Шульце, I960 |
| | | То же, Стассфуртская седловина | около 0,003 | –"– |
| | | То же, Ашерслебенская седловина | около 0,004 | –"– |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | | То же, Росслебенская седловина | около 0,006 | Шульце, I960 |
| | | То же, Зангерсхойзерская мульда | около 0,006 | -"- |
| | | То же, Верхний Аллерталь | около 0,003 | -"- |
| Цехштейн серия Верра | Непосредственно над Верра-ангидритом | Верра-каменная соль, Захзенвайме, Унтербрейцбах | 0,0075 | Д'Анс и Кюн, I940 |
| | | То же, Хайлигенрода, Шпринген | 0,0073 | -"- |
| | | Каменная соль, скв. Дёрнфельд IУ, Салина Обериль и город Ильм/ Тюрингия (около 4 м над ангидритом) | 0,029 | Кюн, I955 |
| | | Каменная соль серии Верра из I0 скважин между Финне и Бернбургской главной седловиной | 0,002I-0,0045 | Шульце, I960 |
| | | То же, по нормальной бромной кривой области Верра | 0,0075 | Диттрих, I962 |
| Пермь формация Веллингтон | Соль Хутчинсон | Каменная соль из рудника Карей, Канзас | 0,003 | Холсер, I966 |
| Пермь серия Охоа | Формация Саладо | Каменная соль над ангидритом скважины U.S. Borax 64, Нью-Мехико, Eddy County | 0,0037-0,0020 | Холсер, I966 |
| | Формация Кастиль | Каменная соль над ангидритом скв.№ I Sotex Allen, Texas Loving County | 0,0020-0,0023 | -"- |
| Карбон (Миссисипи) Парадоксярус | Формация Хермоза | Каменная соль залежи 2 над ангидритом. Седловина Кэйн Крик, Ута | 0,0I8 | Рауп, I966 |
| | | (около I м над ней | 0,0085) | |
| | | То же, в залежи 3, над ангидритом, там же | 0,0090 | -"- |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | | То же, в залежи 4, над ангидритом, там же | 0,0I25 | Рауп, I966 |
| | | То же, в залежи 5, над ангидритом, там же | 0,0I70 | -"- |
| | | (около I м над этим местом | 0,0II) | -"- |
| Девон | Дуперов | Каменная соль, Альберта | 0,004-0,005 | Холсер, I966 |
| | Эвапоритовая формация Прерий | Самая нижняя каменная соль, 5 определений в области нижних 6 м, керн скважин Макмуррей, Альберта | 0,030-0,0042 | Вардлоу, I964 |
| | | Самая нижняя каменная соль,8 определений в области нижних 0,6 м; керн скважин Саскачеван, Красный Гроун I | 0,0032-0,0057 | -"- |
| | | Самая нижняя каменная соль; 4 определения в области нижних 6 м. Керн скважин Тайд вотер брикл лэйк, Саскачеван | 0,0037-0,0088 | -"- |
| | | Самая нижняя каменная соль, I9 определений в нижних 0,6 м; керн скважин Саскачеван, Винзаль Ослер | 0,0058-0,0083 | -"- |
| Средний девон | Формация Колд Лайк и Лотсберг | Чистая каменная соль, бассейн Эльк-Пойнт, Альберта | 0,00018-0,0004 | Холсер, I966 Вардлоу и Ватсон, I966 |
| Силур | Формация Салина | Каменная соль. *Pure* Скв. № I. Ринехарт, Мичиган | 0,004 | Холсер, I966 |
| | | То же, *Brazas* № I Смит, Мичиган | 0,003 | -"- |
| | | То же, Рудник Оджибвей Мичиган | 0,004 | -"- |

в Карлсбаде (главным образом в начальный период) образовались в результате кристаллизации из новых вод вторичного цикла с низким содержанием Br ". Дальнейшие исследования по этому вопросу продолжаются.

В то время как соль из самых низов эвапоритовой формации Прерия (ср.девон) имеет содержания брома, отвечающие нижнему пределу для солей морского происхождения, то самыми низкими, которые мы знаем, содержаниями брома в морской осадочной серии обладают, пожалуй, галиты формаций Колд-Лейк и Лотсберг (область Эльк-Пойнт) из более глубокого горизонта среднего девона. По Холсеру (1966), а также по Вардлоу и Ватсону (1966), здесь, вероятно, произошло растворение первичных обогащенных бромом солей в пресной воде и затем вторичная кристаллизация. Остаточный раствор при этом ушел. Раствор необходимой концентрации мог возникнуть за счет просачивающейся дождевой воды (грунтовой воды), в то время, когда бассейн структурно залегал глубоко. Последовавшее затем испарение вызвало кристаллизацию. Галит с 0,00016 вес.% Br должен был кристаллизоваться из раствора, полученного в результате растворения галита с 0,0043 вес.% Br в пресной воде (по Вардлоу и Ватсону, 1966). Содержания брома в самых нижних слоях каменной соли 2-й, 4-й и 5-й соляных залежей формации Хермоза (Рауп, 1966) повышены. Последнее обстоятельство, вероятно, можно объяснить подобным же образом, как объясняются повышенные содержания брома в основании серии Лейне, но только в центральной части бассейна: в бассейне оставались концентрированные остаточные растворы из предшествующего соляного цикла. Это не могло иметь места в залежи 3, потому что остаточный раствор соляной залежи 4 не был так сильно сконцентрирован (смотрите бромную кривую по Раупу, 1966). Кроме того, лежащий непосредственно над соляной залежью 3 черный сланец имеет мощность 9,5 м и тем самым указывает на то, что здесь имело место более сильное разбавление, чем под соляной залежью 4 (5,1 м сланцев) и под соляной залежью 2 (7,3 м сланцев).

## Бромные профили и их интерпретация

### Введение

Исследование содержаний брома в профилях, т.е. в сериях проб, стратиграфически точно привязанных и более или менее густо отобранных, способствует пополнению представлений о формировании соляных месторождений. С помощью этих профилей пытаются восстановить: I) изменения концентраций, происходившие в пространстве и во времени, 2) фациальные переходы в пространственно раздельно залегающих одновозрастных профилях, 3) последовательность событий в вертикальном разрезе. В отложениях с одним хлоридом достаточно исследовать только абсолютную величину содержания брома и ее изменение. В отложениях с несколькими хлоридами, и в особенности в калийных областях, в качестве критерия добавляется соотношение распределения брома между несколькими хлоридами. Вообще критерием первичных соляных пород считают парагенетические бромные соотношения между несколькими хлоридами, а критерием вторичных - непарагенетические. Тем не менее первичные соляные породы также обнаруживают непарагенетические бромные соотношения между несколькими хлоридами. Это происходит в случае кристаллизации хлоридов из многослойных различных по концентрации рассолов, не достигших полного выравнивания концентраций вследствие недостаточного перемешивания. С другой стороны, и вторичные соляные породы могут обнаруживать парагенетические бромные соотношения для хлоридов, когда в процессе преобразования все хлориды сообща кристаллизовались заново.

Таким образом, в качестве важного критерия все еще остается абсолютное значение брома, которое необходимо рассматривать по отношению к соответствующему процессу испарения или преобразования. В целом у первичных солей относительно высокое, а у вторичных - относительно низкое содержание брома. Несмотря на это, сложные проблемы все-таки нуждаются в индивидуальном подходе.

Бромные профили изображались так, что мощность наносилась на абсциссу: слева - нижние слои, справа - верхние, а на ординату - содержания брома.

Для правильной интерпретации всегда надо исследовать от-

дельные пробы, отобранные в определенном месте, ни в коем случае не смешанные средние или бороздовые пробы. В последнем случае вновь стерлись бы тонкости, которые мы хотим проследить с помощью брома.

## Бромные профили в отложениях каменной соли

Бааром в 1963 году вновь была подробно освещена важная для практической геологии, горного дела и поисков проблема маркировки определенных стратиграфических горизонтов с помощью брома и были даны практические указания для использования этого метода. Содержание брома в каменной соли в результате его накопления в сгущающемся маточном рассоле является дополнительной чувствительной мерой концентрации: ход бромной кривой в разрезе указывает на изменения концентраций во время отложения пачек каменной соли. Для понимания общих принципов интерпретации следует разъяснить вначале метод Холсера[1] (1966), потому что этот метод трактует проблему в целом. Правда, он касается только одного хлорида (каменной соли) и должен еще поэтому разрабатываться дальше.

Холсер использовал коэффициент распределения

$$K' = \frac{r_к}{r_р} = \frac{Br_к / Cl_к}{Br_р / Cl_к} = \frac{Br / Cl_{крист}}{Br / Cl_{раств}}$$

Если $K = \frac{C_{раств}}{C_{крист}}$ (Бёке, а также Д'Анс), то тогда

$$K' = \frac{\frac{1}{C_{раств}} - \frac{1}{100}}{\frac{1}{C_{крист}} - \frac{1}{100}}$$ 2).

Далее

$m_0$ – общая масса кристаллизата (галит)

$m_c$ – масса кристаллизата к какому-то определенному времени

$r_{c0}$ – бромхлорное отношение в начале кристаллизации

$r_c$ – бромхлорное отношение в какое-то определенное время

} в кристаллизате.

---

1) Поэтому страницы 181 - 183 тесно связаны с изложением метода Холсера (1966).

2) Дается порядок величин только для NaCl

из 3%ного раствора $MgCl_2$ K = 0,025,

из 11%ного-"- $MgCl_2$ K = 0,020,

из 16%ного-"- $MgCl_2$ K = 0,005.

Далее Холсер рассматривает испаряющийся солеродный бассейн, в который поступает приток (свежей) морской воды и одновременно происходит отток концентрированного раствора обратно в море. Учитывая баланс этих обоих процессов, Холсер вводит величину $dW_f$ - так называемый чистый приток.

Далее обозначается:

$A_f$ - концентрация главного компонента (в данном случае NaCl);

$r_f$ - соотношение брома;

$dW_e$ - испарение воды;

$A_1$ - концентрация насыщения для главного компонента (в данном случае NaCl).

Затем вводится фактор притока кристаллизации $g$, который связывает все в единое выражение и обозначает режим чистого притока следующим образом:

$$g = \frac{\text{изменение количества главного компонента А в растворе}}{\text{изменение количества главного компонента А в кристаллах}}$$

Итак, $$g = \frac{A_1 (dW_e + dW_f)}{A_1(dW_e + dW_f) - A_f \cdot dW_f}.$$

Получаем:

$g = 1$ - для обычного простого испарения;

$1 > g > 0$ - для бассейнов, в которых испарение превышает чистый приток;

$g = 0$ - для бассейнов с постоянным объемом раствора (геологически важный случай)[1];

$g > 1$ - для бассейнов, в которых чистый приток превышает испарение.

Общее отношение между вышеупомянутым фактором притока-кристаллизации и содержанием брома в массе кристаллизующейся соли имеет вид

$$\ln \left[ \frac{r_c(K'-g)+(g-1)K' \cdot r_f}{r_{co}(K'-g)+(g-1)K' \cdot r_f} \right] = \frac{K'-g}{g} \cdot \ln \left[ \frac{m_o - g m_c}{m_o} \right].$$

---

I) Это, вероятно, происходит оттого, что количество осадка на дне бассейна по объему невелико по сравнению с запасом рапы или в результате выравнивания благодаря опусканию дна бассейна. (Последнее не признается большинством геологов).

Для случая простого испарения, т.е. без притока и оттока, это отношение имеет следующий вид:

$$\ln\left[\frac{r_c}{r_o}\right] = (K' - 1)\ln\left[\frac{m_o - m_c}{m_o}\right].$$

Для случая постоянного объема раствора

$$\ln\left[\frac{r_c - r_i}{c_{co} - r_i}\right] = -K' \cdot \frac{m_c}{m_o}.$$

Рисунок 2 схематически показывает ход бромной кривой для различных значений $g$, но при постоянном $K_I$ ($K' < 1$). На рис.2 фактор $g$ вводится таким образом, что действие чистого притока на кривых увеличивается сверху вниз (для кривых I′p, Ip, IIp: $1 > g > 0$; для кривой IIz чистый приток настолько компенсирует испарение, что содержание брома в кристаллизате остается постоянным; IIIn, IVn, Vn $> g >$ I).

На основании этих моделей Холсер делает заключение о том, что если режим чистого притока ( $g$ ) и испарение во время садки остаются постоянными, то бромный профиль будет иметь вид логарифмической кривой, т.е. без экстремумов и точек перегиба. Наоборот, экстремумы или перегибы отмечают изменения в режиме чистого притока и испарения в бассейне (без учета геологической обстановки).

Для любого чистого испарения бром накапливается в маточном рассоле, остающемся в бассейне, и является для него постоянным, без учета режима притока и испарения. При постоянном объеме (этот случай изображен на рис.3) мощность соли, по которой проводится бромный профиль, можно легко расширить. Ордината является отношением соответствующей мощности отложившейся соли (на какой-то стадии) к фиктивной глубине маточного рассола; под глубиной в данном случае понимают толщину слоя, которую имел бы маточный рассол, если бы бассейн был цилиндрической формы. Увеличение содержания брома на рис.3 скорректировано согласно тому факту, что коэффициент распределения брома изменяется с увеличением концентрации маточного рассола (см.примечание внизу на стр. 163 или в табл.2а).

Испарение без притока не может привести к образованию промышленных соляных месторождений с калийными солями, так как при

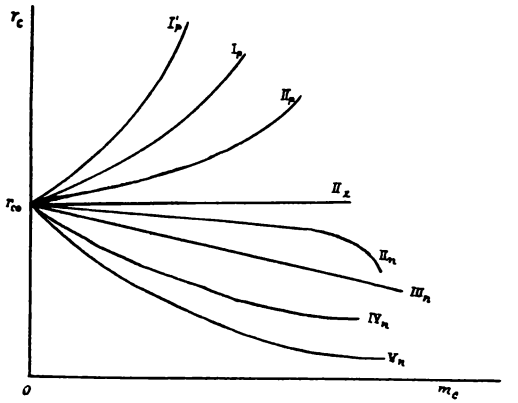



Рис.2. Бромные профили в бассейне с увеличивающимся преобладанием притока над испарением (сверху вниз). По Холсеру, 1966

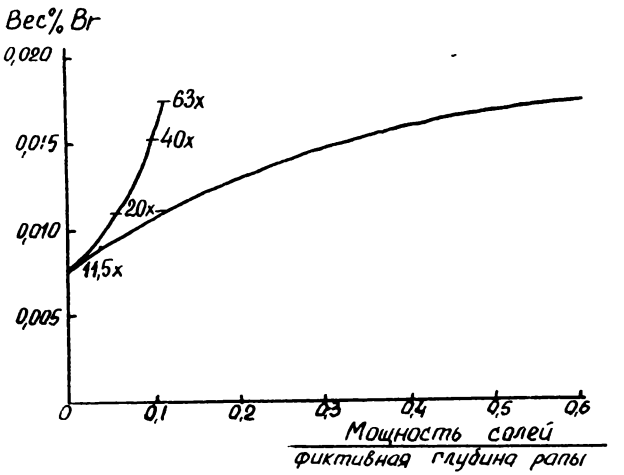



Рис.3. Теоретические бромные профили в каменной соли наряду со значениями фактора концентрирования, корригированные в соответствии с изменением коэффициента распределения брома при изменении концентрации рапы. Верхняя кривая: простое испарение без притока. Нижняя кривая: постоянный объем ( $g = 0$). По Холсеру, 1966

этом не могут возникнуть большие мощности. Поэтому наш метод интерпретации бромного профиля исходил уже из рассмотрения режима притока-оттока. Если допустить, что имеет место отток донного раствора и притом настолько значительный, что захватывает донные растворы всего бассейна, то притоком возмещается кроме испарения и этот стекающий раствор. Но очевидно, что в этом случае не могут возникать высококонцентрированные маточные рассолы, которые необходимы для образования калийных залежей, поскольку как раз донный раствор представляет собой концентрированный маточный рассол с растворенными калийными солями. Если стекает этот раствор, то может осаждаться только гипс или ангидрит и галит, и содержания брома также остаются низкими (до 0,015 вес.%). Последние обстоятельства в самых общих чертах, по-видимому, являются причиной образования многих чисто ангидрит-галитовых месторождений. Что касается формирования интересующих нас разрезов каменной соли, включающих соли калийные, то в этом случае сток, по-видимому, был не столь значительным, иначе бы калийная соль смывалась. Поэтому в этом случае стоком пренебрегают. Количество притока определяется тогда объемом, освободившимся вследствие испарения. Отношение первоначально имевшегося в бассейне раствора к притекавшему рассчитывается следующим образом. Пусть имеется раствор с $L$ вес.% растворенного галита и плотностью $d$ в бассейне с глубиной $T_0$ м, тогда из объема рассола в бассейне (без притока) при постоянном испарении отлагается слой соли мощностью $\frac{T_0 \, d \, L}{2{,}17 \cdot 100}$ м [1]. Если бассейн постепенно полностью заполняется солью, то разница, по сравнению с $T_0$, составляет мощность притока

$$T_0 - \left( \frac{T_0 \, dL}{2.17 \cdot 100} \right) = T_0 \left( 1 - \frac{dL}{2.17 \cdot 100} \right) м.$$

Отношение соли, выделившейся из первоначального объема рассола в бассейне, к соли из притока равно $\frac{dL}{2.17 \cdot 100}$ и является, таким образом, величиной, совершенно не зависящей от глубины бассейна.

Это отношение справедливо поэтому также и для частных про-

1) 2,17 – плотность галита.

филей. Используя средние значения растворимостей галита $L$ и плотностей рассолов $d$, Кюн (1953) получил следующие отношения первоначального объема рассола в бассейне к притоку:

| Соляная зона | $L$, вес.% | $d$, $г/см^3$ | Соль, выделившаяся из первоначального рассола в бассейне, м | Соль, выделившаяся из притока, м | Отношение первоначального объема рассола в бассейне к притоку |
|---|---|---|---|---|---|
| Ангидритовая зона | 22 | I,235 | 0,I252 | 0,8748 | I:7,I |
| Полигалитовая зона | I4 | I,265 | 0,08I6 | 0,9I84 | I:II,2 |
| Кизиритовая зона | 4,9 | I,3I5 | 0,0297 | 0,9703 | I:32,7 |

Чтобы учесть влияние притока на содержание брома во всех отложениях, рассчитываются теоретические бромные кривые для отложений галита из первоначального наполнения бассейна и из притока, каждую из кривой относят к одинаковой общей глубине бассейна или, что то же, к мощности в соответствии с обстановкой в рассматриваемом районе, изображают одну над другой и графически суммируют. Суммарная кривая отвечает фактической бромной кривой в отложениях, причем предполагается, что рассол, первоначально заполнявший бассейн и притекающий, смешивались. Можно привести много подобных примеров.

Сначала рассмотрим разрез каменной соли мощностью I00 м для случая, когда приток был предварительно сконцентрирован до насыщения каменной солью (см.рис.4 и табл.4).

Чтобы получить круто возрастающую бромную кривую, нужно принять приток с увеличивающейся предварительной концентрацией. Предварительная концентрация притока может быть такой, что достигается насыщение по калийным солям. В результате смешения с первоначальным объемом рассола в бассейне, имеющего низкое содержание брома, высокая предварительная концентрация вскоре вновь снижается. Притекающая морская вода принималась предварительно сконцентрированной настолько, что получается крутой

Таблица 4

| Мощность каменной соли, м | Каменная соль из первоначального заполнения бассейна, вес.% | | | Каменная соль из притока | | | Результат, вес.% (суммирование) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | |
| I2,5 | I,6 | 0,0083 | 0,00I06 | I0,9 | 0,008I | 0,007I | 0,008I6 |
| 25 | 3,I | 0,0087 | 0,00I09 | 2I,9 | 0,008I | 0,007I | 0,0082 |
| 56,6 | 7,I | 0,0I04 | 0,00I30 | 49,5 | 0,008I | 0,007I | 0,0084 |
| 87,5 | I0,9 | 0,0I80 | 0,0022 | 76,6 | 0,008I | 0,007I | 0,0093 |
| 90 | II,2 | 0,0I86 | 0,0023 | 78,8 | 0,008I | 0,007I | 0,0094 |
| I00 | I2,5 | 0,0203 | 0,0025 | 87,5 | 0,008I | 0.007I | 0,0096 |

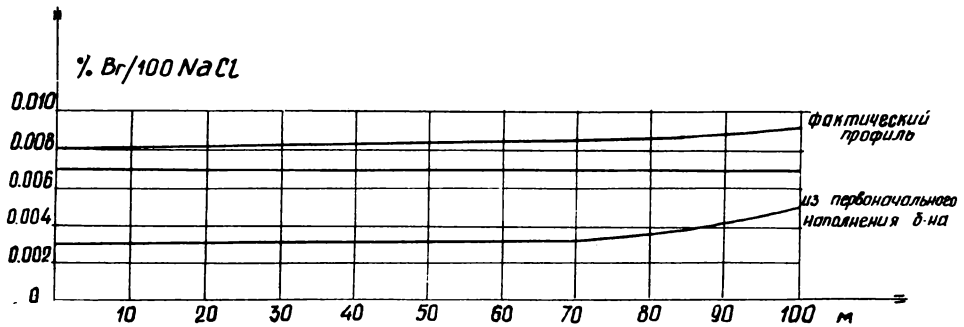



Рис.4. Построение бромного профиля отложений каменной соли, возникших в результате испарения и при подтоке морской воды, предварительно сконцентрированной до насыщения по галиту

Таблица 5

| Мощность каменной соли, м | Каменная соль из первоначального заполнения бассейна, вес.% | | | Каменная соль из притока | | | Результат, вес.% (суммирование) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | доля, м | повышенные содержания брома на 12,5 м | распределение брома в профиле | доля, м | повышенные содержания брома на 87,5 м | распределение брома по профилю | |
| 12,5 | 1,6 | 0,0083 | 0,00106 | 10,9 | 0,0096 | 0,0084 | 0,0095 |
| 25 | 3,1 | 0,0087 | 0,00109 | 21,9 | 0,0124 | 0,0109 | 0,0120 |
| 56,6 | 7,1 | 0,0104 | 0,0013 | 49,5 | 0,0193 | 0,0169 | 0,0182 |
| 87,5 | 10,9 | 0,0180 | 0,0022 | 76,6 | 0,0254 | 0,0222 | 0,0244 |
| 90 | 11,2 | 0,0186 | 0,0023 | 78,8 | 0,0258 | 0,0226 | 0,0249 |
| 100 | 12,5 | 0,0203 | 0,0025 | 87,5 | 0,0280 | 0,0245 | 0,0270 |

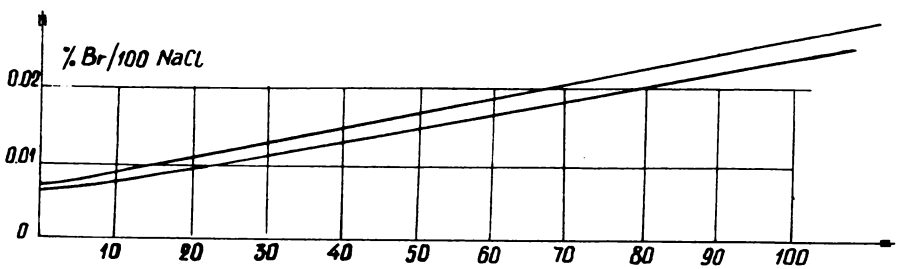



Рис.5. Построение бромного профиля каменной соли, возникшей в результате испарения и при подтоке морской воды со все увеличивающейся концентрацией (пример: быстрое возрастание содержаний брома в нижней каменной соли серии Верра)

Таблица 6

| Мощность каменной соли, м | Каменная соль из первоначального заполнения бассейна, вес.% | | | Каменная соль из притока, вес.% | | | Результат, вес.% (суммирование) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | |
| 83 | I0,4 | 0,0083 | 0,00I06 | 72,6 | 0,0074 | 0,0065 | 0,0076 |
| I66 | 20,7 | 0,0087 | 0,00I09 | I45,3 | 0,0083 | 0,0073 | 0,0084 |
| 376,4 | 47,05 | 0,0I04 | 0,00I3 | 329,35 | 0,0096 | 0,0084 | 0,0097 |
| 582 | 72,7 | 0,0I80 | 0,0022 | 509,3 | 0,0I35 | 0,0II8 | 0,0I40 |
| 598,5 | 74,8 | 0,0I86 | 0,0023 | 523,7 | 0,0I37 | 0,0I20 | 0,0I43 |
| 665 | 83,I | 0,0203 | 0,0025 | 58I,9 | 0,0234 | 0,0205 | 0,0230 |

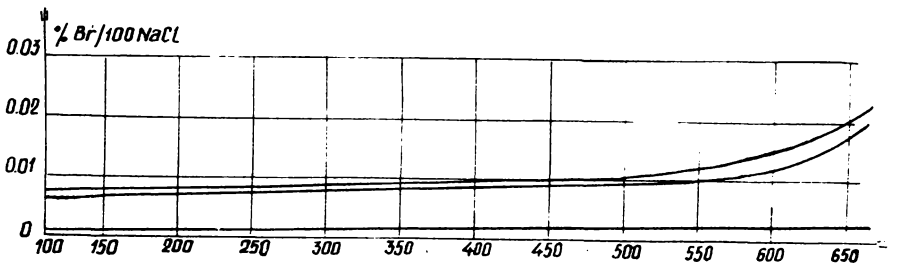



Рис.6. Построение бромного профиля каменной соли, возникшей в результате испарения и при подтоке морской воды со все увеличивающейся концентрацией (пример: постепенное возрастание содержаний брома в каменной соли серии Стассфурт)

подъем бромной кривой, как в случае серии Верра цехштейна под пластом Тюринген, а в следующем примере пологий подъем, как в случае пласта Стассфурт[1] (см.рис.5 и 6; табл.5 и 6). Можно видеть, что для нижних горизонтов серии Верра притоки (т.е. сами соляные растворы) должны были иметь предварительную концентрацию, возрастающую от ~ 0,1 до 0,38% $Br^-$. Для серии Стассфурт соответственно от 0,09 до 0,32% $Br^-$. (Этим самым сводится на нет возражение Брайтша (1962, стр.158 вверху) относительно слишком высокой предварительной концентрации в притоках. Известны более ранние значения (Кюн, 1953), рассчитанные, за неимением более точных данных, с помощью приближенных соотношений распределения брома по Бёке (1908). Предварительно сконцентрированная морская вода получается в результате возрастающего испарения на относительно длинном пути ("сатурационный шельф" по Рихтеру-Бернбургу, 1953) к внутренним частям бассейна, где сначала образуются слои с различной концентрацией, которые затем постепенно смешиваются. Приток разбавленной морской воды (без значительного обратного стока) может лишь временно оказывать свое разбавляющее влияние на уже достигнутый относительно высокий уровень содержаний брома. Это происходит в период более широкого открытия барра или в результате отдельных крупных притоков, которые не успевают предварительно сконцентрироваться. Последнее вызывает встречающееся между отдельными годичными слоями (Кюн, 1953) снижение содержания брома, компенсирующееся вскоре последующим испарением. Если постоянное снижение содержания брома по всей мощности объясняется только разбавляющим влиянием притоков (без одновременных стоков), то приведенный выше случай (рис.5) притока морской воды, предварительно сконцентрированной до стадии выделения галита, указывает на преобладание испарения.

Если происходит приток нормальной морской воды (преимущественно предварительно несконцентрированной) или даже пресной, то начинают действовать десцендентные процессы, которыми объясняется наблюдающееся уменьшение содержания брома по всему профилю (без учета стока). Постепенное уменьшение содержания брома

1) Последний пример уже был изложен Кюном, 1953. Настоящие данные хотя численно несколько иные, но результаты, в основном, не меняются.

Таблица 7

| Мощность каменной соли, м | Каменная соль из первоначального заполнения бассейна, вес.% | | | Каменная соль из притока, вес.% | | | Результат, вес.% (суммирование) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | доля, м | повышенные содержания брома | распределение брома | |
| 52 | 6,5 | 0,0106 | 0,00132 | 42,5 | 0,0296 | 0,0259 | 0,0272 |
| 54,5 | 6,83 | 0,01065 | 0,00133 | 47,67 | 0,0287 | 0,0251 | 0,0264 |
| 57 | 7,13 | 0,01067 | 0,00133 | 49,87 | 0,0278 | 0,0243 | 0,0256 |
| 59,5 | 7,44 | 0,01075 | 0,00134 | 52,06 | 0,0268 | 0,0235 | 0,0248 |
| 62 | 7,75 | 0,0108 | 0,00135 | 54,25 | 0,0258 | 0,02265 | 0,0240 |
| 64 | 8 | 0,01085 | 0,00136 | 56 | 0,0258 | 0,02264 | 0,0240 |

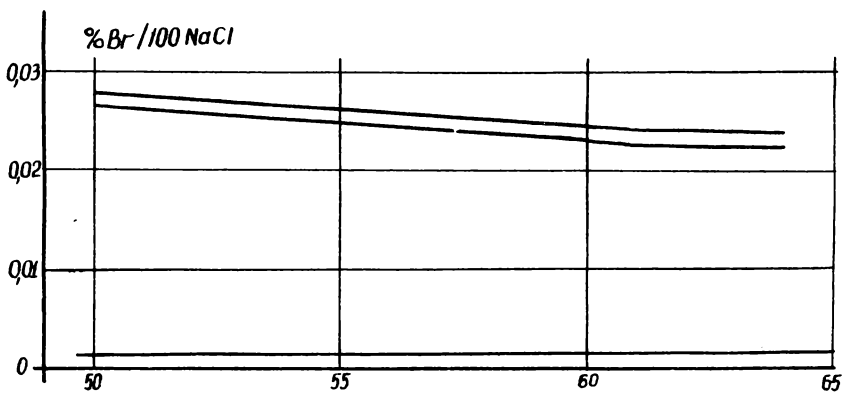



Рис.7. Построение бромного профиля каменной соли, возникшей в результате испарения и при подтоке морской воды с уменьшающейся концентрацией (пример: каменная соль серии Верра в 30–40 м под пластом "Тюринген")

в притоке при десцендентных процессах объясняется следующим образом: морская или пресная вода растворяет соль у берегов и на окраинных частях бассейна, а так как воздействует она сверху вниз, то сначала растворяется богатая бромом соль, а затем все более обедненная бромом.

Чтобы увидеть, как происходит уменьшение содержания брома в притоке, приведем еще один разрез каменной соли мощностью 10 м с понижающимся содержанием брома (см.рис.7 и табл.7). Предполагаемые условия соответствуют примерно условиям в области 30–40 м под пластом Тюринген серии Верра (по нормальному разрезу Диттриха, 1962).

Можно сделать вывод, что содержание брома в поступающем растворе упало от 0,35 до 0,31 вес.% $Br^-$. В расположенном выше 30-метровом горизонте вплоть до пласта Тюринген (см.нормальный разрез Диттриха, 1962) содержание брома остается приблизительно на одном уровне, что объясняется уменьшением разбавления притока и компенсирующим концентрированием в результате испарения. Если не принимать во внимание прогибание дна бассейна с усиленным притоком, то для объяснения остаются только временные климатические изменения (более сильные осадки), которые связаны с десцендентными процессами в краевых частях бассейна. Оттоки отлагают осадки непосредственно под 3–4-метровым калийным пластом Тюринген. Структура калийного пласта Тюринген в карналлитовой части и его относительно высокое содержание рубидия (Кюн, 1963) говорят также о десцендентных влияниях.

Примеры бромных профилей в каменной соли

Содержание брома в профиле солей Салина (*Salina*) в Мичигане и Онтарио (см.рис.8) возрастает во внутренних частях бассейна до значений около 0,02 вес.%, т.е. настолько, что можно было бы местами ожидать калийные соли. Однако в общей массе концентрации брома невелики – около 0,01%, а их колебания незакономерны. Вероятно, как считает Холсер (*Holser*) (1966), здесь, как, впрочем, и в случае с пермскими солями Хачинсона (*Hutchinson*), царили нарушенные условия седиментации, вызванные многократными притоками (и оттоками) морской воды, в процессе которых, по-видимому, частично растворялись и заново переоткладывались ранее

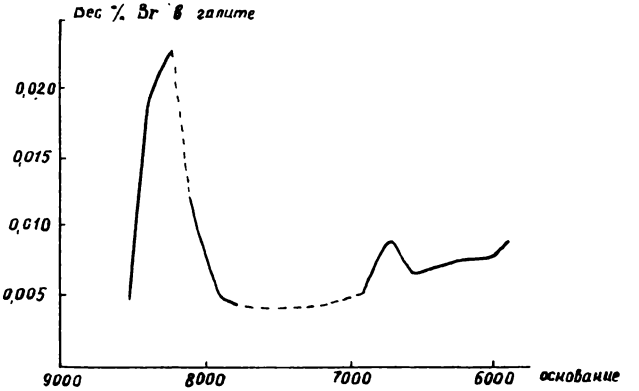



Рис.8. Бромный профиль через соль формации Салина. Скважина ( Pure ) № I. Райнхарт ( Rinehart ), Мичиган. По Холсеру, 1966

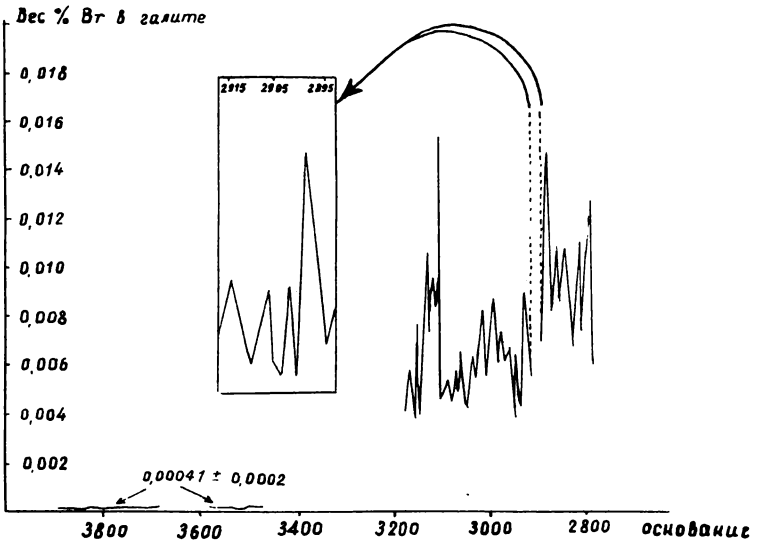



Рис.9. Бромный профиль по нижней формации Эльк-Пойнт (низы) и формации Прери (верхи) Альберта. По Холсеру, 1966

выделившиеся соли, выщелаченный бром выносился из бассейна .

Чрезвычайно низко содержание брома в соляных отложениях Эльк-Пойнт (*Elk-Point*) в Альберте, чтобы получить такие, Холсер (1966) считает необходимыми две или более перекристаллизации в пресной воде. Это наводит на мысль о месторождении типа Плейа (*Playa*), соли которого произошли из переработанных в континентальных условиях эвапоритов ордовикской формации Ред-Ривер на плато Прерие (*Prairia*). Достойны внимания обломки морской фауны в этой соли, вследствие чего она явно не континентального происхождения. Чрезвычайно сильные колебания содержаний брома в эвапоритах формации Прери (рис.9) указывают на значительную флюктуацию состава рапы; это и понятно из-за близкого расположения к краевым частям бассейна, т.е. к областям притоков и оттоков. Исследования этой соляной формации являются многообещающими из-за большого числа горных выработок, сделанных в последнее время в Саскачеване (*Saskatchewan*). Свита Парадокс (*Paradox*) формации Хермоза (*Hermosa*) (рис.10), согласно Раупу (*Raup*) (1966), по содержанию брома имеет отчетливый первично-морской характер. В верхах залежи 5 отложились продуктивные калийные соли, что уже подчеркивается типичным для этого содержанием брома - свыше 0,03 вес.%. Если не учитывать небольших колебаний и аномалий в нижних горизонтах, то именно этот профиль отображает типичное возрастание содержаний брома в процессе испарения вплоть до выделения калийных солей. В висячем боку соляной залежи 2, похоже, имеются следы определенного разбавления морской воды в отличие от условий в верхних слоях 3 и 4 залежей.

Пермская формация Саладо (*Salado*) в Техасе и Нью-Мексике (рис.11) повсеместно обеднена бромом и тем не менее сравнительно богата калийными солями. Холсер в 1966 году отмечал , что калийные соли также обеднены бромом (на что указывал уже Линберг, 1946), но содержат его в почти точных парагенетических соотношениях. Это говорит о том, что месторождение полностью подверглось вторичной (эпигенетической) перекристаллизации, причем даже каменная соль была значительно затронута этим процессом. Линн (*Linn*) и Адамс (*Adams*) (1966) описали в калийных залежах также и разубоженные участки, которые, судя по характеру их распространения и минерализации, могут являться ре-

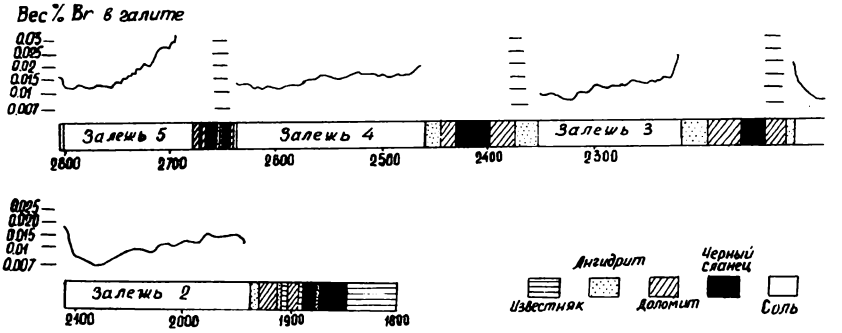



Рис.I0. Бромные профили по соляным залежам 2-3 в серии Парадокс (формация Хермоза). Скважина вблизи гребня антиклинали Кейн Крик (Cane Creek), Гранд Кантри, Юта. По Раупу, 1966

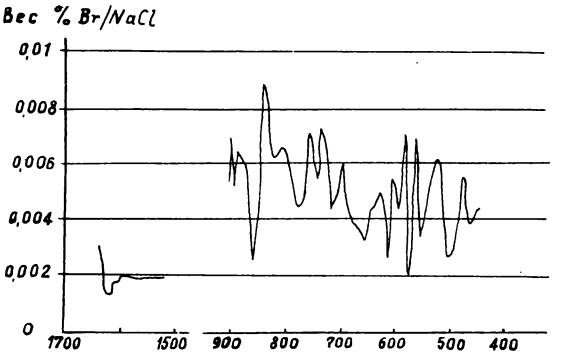



Рис.II. Бромный профиль по формации Салядо, Карлсбад / Нью-Мексико. По Холсеру, 1966

зультатом выщелачивания. Следует с вниманием отнестись к сообщению К.Джонса ( *C Jones* ) (1962) (на Международной конференции по соляным месторождениям, Хьюстон) о маломощных аплитовых жилах, пронизывающих это месторождение, и попытаться выяснить, не было ли связано, что весьма вероятно, поступление разбавленных глубинных растворов с внедрением этих жил.

На рис.12-16 приведены некоторые бромные профили различных серий германского цехштейна. Весьма примечательным является известный уже 29 лет крутой подъем содержаний брома в низах серии Верра, доказывающий, что в то время в бассейн поступали растворы, предварительно сильно сконцентрированные. В период соленакопления между двумя калийными горизонтами, которые естественно отвечают максимумам в бромном профиле, испарение и приток новых порций раствора находятся в относительном равновесии; концентрирование компенсируется поступлением разбавленных растворов, возможно при участии десцендентных солей. Выше верхнего калийного горизонта (пласта Гессен) в содержании брома наблюдаются определенные колебания (изменения режима притока), а затем по направлению к бурой соленосной глине - общее уменьшение его концентрации, соответствующее разбавлению, наступившему в начале формирования серии Стассфурт.

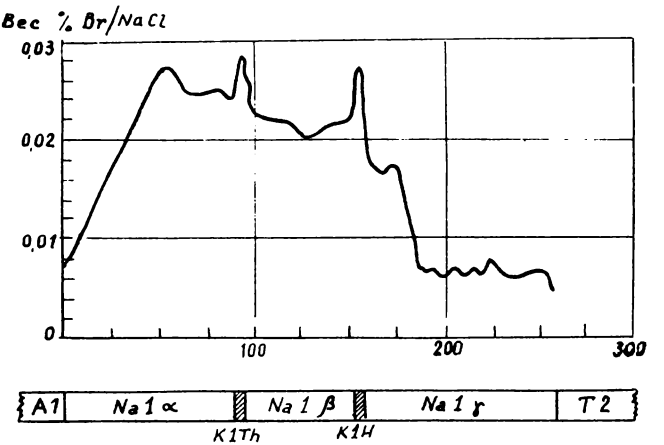



Рис.12. Бромный профиль цехштейновых солей серии Верра. По Дитриху, 1961

В отношении каменной соли серии Верра необходимо пояснить, что бромный профиль, изученный Д'Ансом и Кюном в 1940 году в Тюрингском бассейне (скважина 66, Фолькенрода-Шётен), не позволяет надежно его интерпретировать; этот профиль, как показали более поздние геологические исследования Книига (1958), видимо, нарушен процессами соляной тектоники.

Серия Стассфурт характеризуется относительно постоянным возрастанием содержания брома, что, казалось бы, соответствует идеальной теоретической кривой в условиях постоянного притока новых порций раствора (рис.13). Но на самом деле бромная кривая от годичного кольца к годичному кольцу[1)] подвержена небольшим колебаниям; она отклоняется несколько вверх, что, однако, не находит отражения в выбранном масштабе.

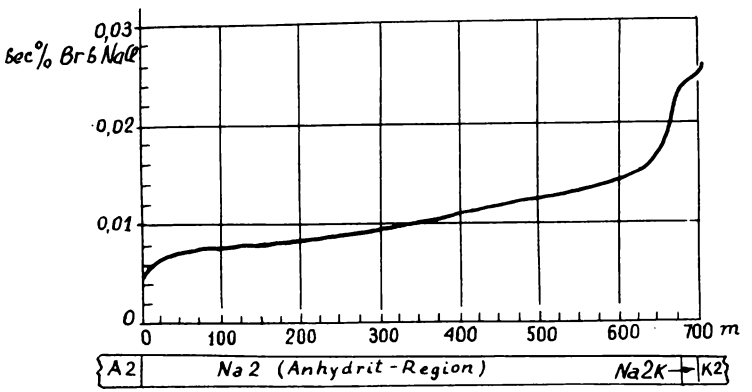



Рис.13. Бромный профиль серии Стассфурт на руднике Берленн-Майбах, Стассфурт. По Шульце, 1960

1) Имеется в виду заметное невооруженным глазом чередование слоев светлой, почти чистой каменной соли и маломощных темных глинисто-ангидритовых и далее вверх полигалитовых и кизеритовых прожилков. Юнг (1968) указывает на наличие между этими маркирующими годичными кольцами тонких ангидритовых "книжечек" (иногда упоминавшихся как "мутные полоски"), которые, согласно Шварцкопфу, различаются лишь в тонких пластинках породы в проходящем свете. По Шварцкопфу (у Юнга, 1968), между двумя маркирующими годичными кольцами располагаются в среднем 10 "книжечек". Такие образования рассматриваются Юнгом как "настоящие" годичные кольца. Это означало бы, что годичная садка каменной соли составляла 0,5-1 см, т.е. для эпейрогенического (синседиментационного) прогибания дна бассейна имелось бы достаточно времени; тогда можно было бы допустить меньшую глубину рапы бассейна, чем предполагалось ранее.

Микростратиграфическое и петрографическое расчленение районов распространения каменной соли серии Стассфурт неодинаково, смотря по тому, расположена ли она вблизи краевых, пороговых или центральных частей бассейна (Симон, 1967; Юнг и Лоренц, 1968). Это же относится и к содержанию брома. Однако для определенного района бассейна, как и в случае более мелкого подразделения, бром является хорошим руководящим элементом (например, по данным Генчеля (*Hentschel*) (1961), на калийном предприятии Кёнигсхаль-Гинденбург). Заслуживают внимания постоянно наблюдающиеся и теоретически ожидаемые резкие возрастания содержаний брома в полигалитовых и кизеритовых регионах, что, по д'Ансу, связано с измененными условиями их формирования, в частности, с преобладанием испарения над притоком (сравнение с теоретическим бромным профилем показано на рис.19).

В каменной соли серии Стассфурт с помощью содержания брома можно выделить границы следующих регионов:

| | | |
|---|---|---|
| Ангидритовый р-н | 0,003–0,017 вес.% | Br/NaCl |
| Полигалитовый р-н | 0,017–0,023 | -"- |
| Кизеритовый р-н | 0,023–0,028 | -"- |
| Карналлитовый р-н | 0,028–0,048 | -"- |

По Шульце, кизеритовый регион может начаться и раньше, при 0,015 вес.% Br/NaCl.

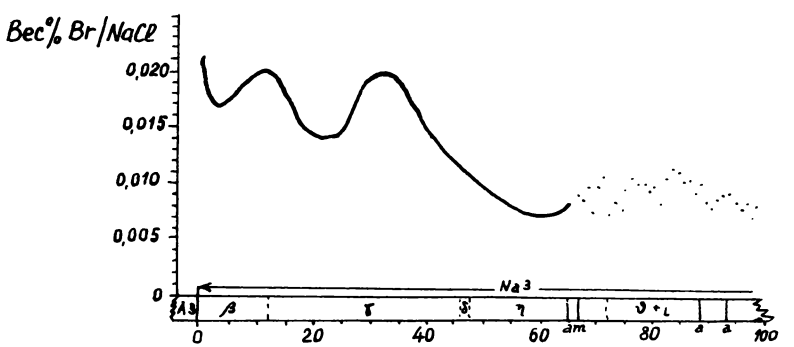



Рис.14. Бромный профиль серии Лейне – на руднике Берленш-Майбах, 3-й горизонт, квершлаг 6. По Шульце, 1960

Профили серий Лейне и Аллер (рис.I4–I6) характеризуются многочисленными колебаниями в содержании брома, что, согласно общим критериям, должно было бы соответствовать флюктуациям в режиме питания. Однако в таком чрезвычайно большом бассейне, как цехштейновый, подобного рода флюктуации должны были бы затухать с удалением от области питания. Кроме того, необычны столь частые поднятия и опускания барра. Поэтому многочисленные колебания содержаний брома и общее понижение его концентрации с переходом к верхним горизонтам прежде всего в серии Аллер, по мнению д'Анса (I947), объясняются десцендентными процессами; другими словами, в выпаривающийся бассейн периодически привносились обедненные бромом соли с краевых частей бассейна и с окружающей суши. Кюн в I966 году для встречающихся здесь содержаний брома ошибочно привел цифру < 0,003 вес.% (экскурсия Ганза/Эмшельде, стр.I39, в середине). Сейчас имеется возможность исправить эту ошибку: наименьшие найденные содержания равны 0,0053 (Мариаглюк) и 0,0060 вес.% Br/NaCl (Ронненберг). Поэтому в бассейн вряд ли привносились совершенно обедненные бромом континентальные соли ("пустынная соль"), но с возможностью переработки на осушенных участках бассейна цехштейновых солей предыдущих серий следует безусловно считаться. Очень интересная дискуссия Барра по этим проблемам появилась в I966 году , но мы не имеем возможности на ней остановиться. Как показывает Баар (I963), десцендентные процессы в комбинации с морским отложением солей диагностируются с трудом, а то и вовсе не диагностируются. По его мнению, существенными доказательствами десцендентных процессов служат часто встречающиеся в рассматриваемых сериях глазковые соли и их горизонты. Весьма примечательно, что рассыпанные по породе круглые до многих сантиметров в диаметре "соляные глазки" отличаются по содержанию брома от основной массы: в большинстве своем обогащены бромом (табл.8).

Швердтнер (I962) всесторонне рассмотрел генезис "соляных глазков" и нашел их типичной соляной галькой. Не останавливаясь на многочисленных петрографических особенностях, Баар (I963) пытается объяснить незакономерные содержания брома в диапирах, глазковой соли и вмещающих их породах ганноверского калийного района бромхлорным обменом с обогащенными бромом растворами

("откатой рапой") в процессе повторной перекристаллизации при подъеме солей (образовании соляного горста). Против этого следует возразить на том основании, что эффект бромхлорного обмена в случае каменной соли незначителен; соль, спрессовываясь при образовании диапиров, почти не оставляет пор; широкое перемещение растворов внутри чистой соли не представляется возможным. Заметные нарушения, такие как трещины и гнезда, связаны в основном с твердыми ангидритами и глинами и, следовательно, имеют локальное значение. Глазковые соли нельзя рассматривать просто как вторичные гнезда, точно так же как значительные колебания в содержании брома не могут быть объяснены просто вторичной инфильтрацией, оказавшей повсюду свое действие. Глазковые соли встречаются и в ненарушенном залегании и не связаны со вторичными процессами (например, с залечиванием трещин). Напротив, вторичные образования, залечивающие трещины, залегают несогласно слоистости и имеют более поздний характер. Отбор проб для нашего бромного профиля происходил с особым учетом геологических и петрографических условий, причем избегались ясно выраженные вторичные скопления солей. Мы убеждены, что благодаря этому наш профиль отображает поведение брома в седиментационную и раннедиагенетическую стадию, при этом мы вообще исключаем из рассмотрения значительную постдиагенетическую миграцию рассолов в затвердевшей породе, в том числе и для серий Лейне и Аллер.

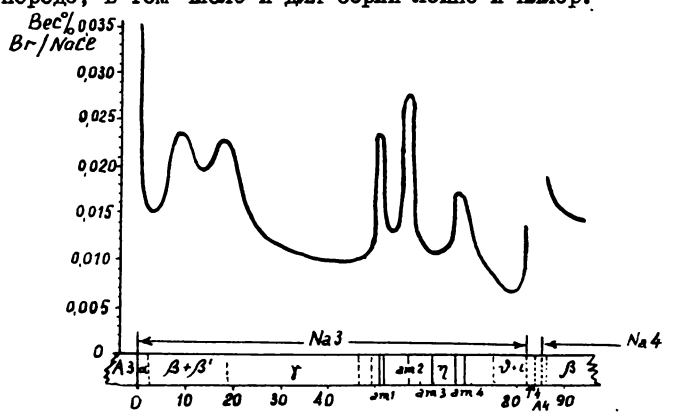



Рис.15. Бромный профиль серий Лейне и Аллер, Бартенслебен-Мари, горизонт 360 м. По Шульце, 1960

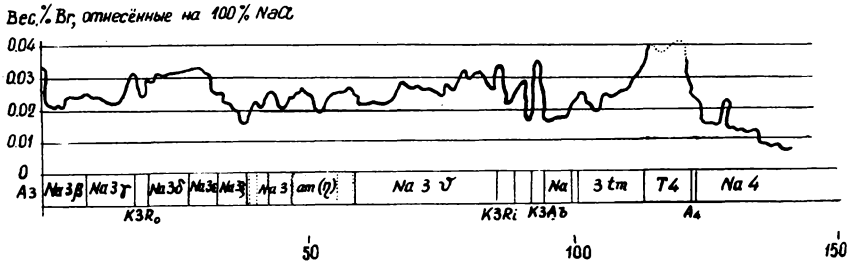



Рис.I6а. Бромный профиль серий Лейне и Аллер на руднике Ронненберг; различные обозначения на горизонте 653 м. Кюн, I966

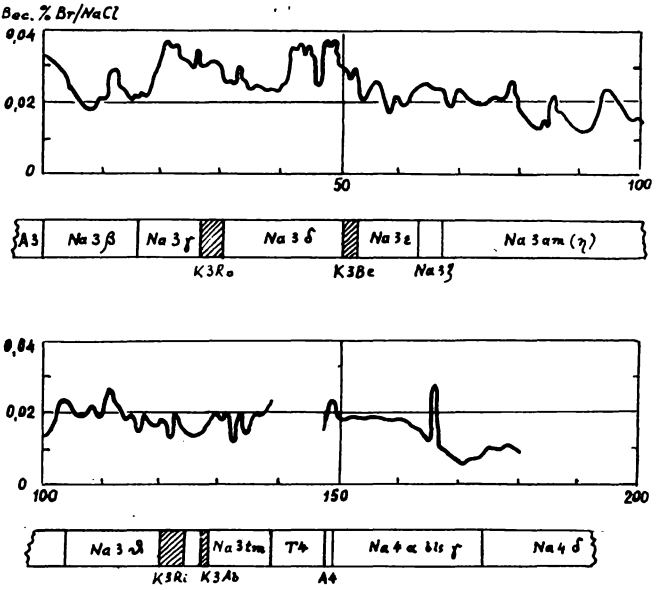



Рис.I6в. Бромный профиль серий Лейне и Аллер на руднике Мариаглюк, Хефер (Ганн). По Кюну и Швердтнеру, I959

Таблица 8

Химические исследования глазковой соли в группе Роненберг (серия Лейне) и в альпийских пластах. Результаты химического анализа глазков соли (а) и непосредственно прилегающей соли (без а)

| Полевой номер пробы | Месторождение | Содержание, вес.% | | |
|---|---|---|---|---|
| | | KCl | NaCl | Br на I00 NaCl |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | I. Рудник Марияглюк, соленой шток фон Хеффер (по Кюну и Швертнеру, 1959) | | | |
| 3 | Низы разреза глазковой соли -полосчатая соль, камера 9/I0 и главный штрек, горизонт - 626 м | 0,56 | 97,70 | 0,0343 |
| 3а | То же | 0,75 | 98,05 | 0,0384 |
| 4 | Второй годовой осадок 3/3а, в остальном то же, что и прежде | 0,54 | 96,04 | 0.0333 |
| 4а | То же | I,I7 | 97,44 | 0,0354 |
| 5 | Первый годовой осадок над 4/4а, в остальном то же, что и прежде | 0,50 | 97,54 | 0,0332 |
| 5а | То же | I,I0 | 97,70 | 0,0362 |
| 6 | Верхняя граница первый годовой осадок над 5/5а, в остальном то же, что и прежде | 0,70 | 96,40 | 0,0327 |
| 6а | То же | I,02 | 97,55 | 0,0423 |
| 7 | Второй годовой осадок над 6/6а, в остальном то же, что и прежде | 0,45 | 97,59 | 0,0324 |
| | | 0,75 | 97,34 | 0,0325 |
| 7а | То же | 0,88 | 98,05 | 0,0444 |
| | | 0,94 | 98,66 | 0,0443 |
| IУ/4 | Низы разреза слоистой соли 3 м над верхней границей пласта Роненберг К 3 Ro , восточный край 4 выработки слоистой соли, горизонт 7I0 м | 2,60 | 93,45 | 0,0249 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 8 | Самая нижняя часть разреза глазковой соли, подстилающей слоистую соль, соединительный штрек между камерой 9/10 и главным штреком, горизонт 626 м | 0,56 | 96,40 | 0,0294 |
| 8а | То же | I,25 | 98,33 | 0,0359 |
| 9 | Первый годовой осадок над 8/8а, в остальном то же, что и прежде | 0,50 | 96,52 | 0,0304 |
| I0 | Второй годовой осадок над 9/9а | 0,58 | 96,85 | 0,0305 |
| I0а | То же | 0,80 | 97,74 | 0,0379 |
| II | Пятый годовой осадок над I0/I0а | 0,67 | 94,67 | 0,0305 |
| IIа | То же | 0,85 | 97,37 | 0,042I |
| I2 | Первый годовой осадок над II/IIа, в остальном то же, что и прежде | 0,64 | 97,47 | 0,0298 |
| I2а | То же | I,I7 | 97,II | 0,0420 |
| I3 | Первый годовой осадок над I2/I2а, то же, что и прежде | 0,58 | 96,90 | 0,0292 |
| I3а | То же | I,25 | 97,I6 | 0,0397 |
| I4. | Четвертый годовой осадок над I3/I3а, восточный подход к 4 выработке слоистой соли. Низы слоистой соли, горизонт 7I0 м | I,I0 | 97,44 | 0,0283 |
| I4а | То же | I,33 | 98,36 | 0,0375 |
| IУ/5 | Низы разреза слоистой соли 4 м над верхней границей пласта Ронненберг К 3 $R_o$, горизонт 7I0 | 0,77 | 95,6I | 0,0274 |
| I | Середина разреза слоистой соли, бетонный штрек к востоку от 3 выработки слоистой соли, горизонт 7I0 м | 0,53 | 98,I5 | 0,0252 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Ia | То же | 0,58 | 98,49 | 0,0300 |
| 2 | То же | 0,70 | 98,7I | 0,0256 |
| 2a | То же | 0,77 | 97,29 | 0,029I |
| | II. Рудник Ронненберг, соляной горст фон Бенте (по Швертнеру, I962) | | | |
| Ia | Верхи разреза над 2 и 2a, полосчатая соль восточное поле, горизонт 653 м, штрека Блиндшахт 23 в направлении Блиндшахт II | 0,I8 | 98,97 | 0,0237 |
| I | То же | 0,I4 | 98,55 | 0,0253 |
| 2a | Низы разреза над I и Ia $\gamma$-полосчатая соль, в остальном то же, что и прежде | 0,I4 | 97,9I | 0,0220 |
| 2 | Нижняя часть разреза под I и Ia, $\gamma$-полосчатая соль, то же, I,Ia,2,2a из одного годового цикла | 0,I4 | 97,6I | 0,0247 |
| 3a | Верхи разреза над 4 и 4a, $\gamma$-полосчатая соль, восточное поле, горизонт 653 м в районе Блиндшахт 23 в | 0,I4 | 98,62 | 0,0I80 |
| 3 | То же | 0,I2 | 96,94 | 0,02I8 |
| 4a | Низы разреза под 3 и 3a, то же | 0,I4 | 98,85 | 0,0227 |
| 4 | То же 3,3a,4,4a из одного годового цикла, но иного чем I,Ia,2,2a | 0,I3 | 98,69 | 0,02I7 |
| 5a | Верхние части разреза над 6 и 6a, $\gamma$-полосчатая соль восточное поле, горизонт 653 м, штрек Блиндшахт 23б по направлению Блиндшахт II | 0,07 | 98,84 | 0,0249 |
| 5 | То же | 0,05 | 98,I5 | 0,0250 |
| 6a | Низы разреза под 5 и 5a, $\gamma$-полосчатая соль, в остальном то же, что и прежде | 0,07 | 99,27 | 0,0263 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 6 | То же 5,5а,6,6а из одного годового цикла, но иного, чем I,Ia,2, 2а,3,3а,4,4а | 0,07 | 97,44 | 0,0249 |
| 7а | Верхи разреза $\gamma$ -полосчатая соль, горизонт 653 м, в остальном поле, штрек Блиншахт 23 по направлению к Блиншахт II. Пробы от 7а до I7а взяты из одной и той же полосы | 0,I5 | 98,92 | 0,0209 |
| 8а | То же | 0,I4 | 98,59 | 0,02I5 |
| 9а | То же | 0,I5 | 97,82 | 0,02I0 |
| I0а | То же | 0,I4 | 98,54 | 0,0I94 |
| IIа | То же | 0,II | 98,30 | 0,020I |
| I2а | То же | 0,I0 | 99,09 | 0,0204 |
| I3а | То же | 0,II | 98,2I | 0,0206 |
| $I4a_1$ | То же | 0,I3 | 98,49 | 0,02I8 |
| $I4a_2$ | То же, проба $I4a_1$ и $I4a_2$ взяты из одного большого глазка | 0,I5 | 98,54 | 0,0207 |
| I5а | То же | 0,I3 | 97,84 | 0,0208 |
| I6а | То же | 0,I3 | 98,94 | 0,0I95 |
| $I7a_1$ | То же | 0,II | 98,2I | 0,0I96 |
| $I7a_2$ | То же, проба $I7a_1$ и $I7a_2$ взяты из одного большого глазка | 0,II | 98,07 | 0,0I98 |
| I8 | Соль, прилегающая к полосе, из которой были взяты пробы от 7а до I7а | 0,45 | 96,48 | 0,02I7 |
| I9 | То же, что и I8, в другом месте полосы | 0,33 | 95,39 | 0,02I6 |
| 20 | То же | 0,28 | 97,54 | 0,02I5 |
| 2I | То же | 0,32 | 97,04 | 0,02I4 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 22 | То же | 0,37 | 97,87 | 0,02I6 |
| 23 | То же | 0,40 | 97,80 | 0,02I4 |
| 24 | То же | 0,33 | 98,20 | 0,02I4 |
| 25 | То же | 0,43 | 97,70 | 0,02I5 |
| 26 | То же | 0,32 | 97,87 | 0,02I6 |
| I40a | Соль на границе красной соленосной глины, шатовая, серый глазок, величиной около 2 см | 0,35 | 92,I0 | 0,0335 |
| I40 | Пограничная соль (прилегающая к I40a) очень глинистая, красноватая | 0,20 | 79,35 | 0,0296 |
| Ia | Глазок в сильвиновом пласте Ронненберг (К 3 $R_o$) поле Бетер, северный квершлаг на горизонте 653 м, соль имееторанжевую окраску | 5,8I | 93,66 | 0,0209 |
| IIa | То же, что Ia, но из другого глазка | 4,43 | 94,66 | 0,02II |
| IIIa | То же | 3,43 | 96,I0 | 0,0222 |
| IУa | То же | 5,02 | 94,43 | 0,0208 |
| I-IУ | Сильвиновый пласт Ронненберг (К 3 $R_o$), в месте отбора проб Ia до IУa в непосредственной близи от этих глазков, соленая порода слабо окрашена в красный цвет | 50,7I | 48,34 | 0,0I86 (Сод. Br на I00 KCI:0,I988) |
| | Ш. Рудник Глюкауф-Зарштедт, соленой горст Зарштедт (по Швертнеру) | | | |
| Ia | Нижняя слоистая соль, темно-серая с бурыми глазками, горизонт 750 м, южный квершлаг, южной крыло кулисы | 1,83 | 95,09 | 0,02I3 |
| I | То же | 1,50 | 88,38 | 0,02I9 |
| 2a | То же | 2,75 | 9I,45 | 0,0208 |
| 3a | То же | 1,50 | 96,0I | 0,0222 |
| 3 | То же | 1,40 | 93,74 | 0,0228 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 4a | То же | I,66 | 93,69 | 0,0209 |
| 4 | То же | I,45 | 92,92 | 0,0229 |
| 5a | То же | I,35 | 95,83 | 0,0225 |
| 5 | То же | I,27 | 91,96 | 0,0229 |
| 6a | То же | I,50 | 92,06 | 0,0208 |
| 6 | То же | 2,77 | 85,03 | 0,0203 |
| 7a | То же | I,89 | 94,96 | 0,02I7 |
| 7 | То же | I,6I | 92,96 | 0,0226 |
| 8a | То же | 2,00 | 94,00 | 0,02I5 |
| 8 | То же | I,57 | 9I,99 | 0,0226 |
| 9a | То же | I,6I | 93,87 | 0,02I8 |
| 9 | То же | I,40 | 94,I0 | 0,0226 |
| I0a | То же | 2,50 | 89,22 | 0,02I2 |
| I0 | То же | I,3I | 93,23 | 0,0229 |
| IIa | Средняя γ -полосчатая соль, светлосерая с слабо красноватыми глазками, горизонт 750 м, южный квершлаг, южное крыло кулисы | 0,50 | 98,54 | 0,0I63 |
| II | То же | 0,57 | 97,I7 | 0,0I93 |
| I2a | То же | 0,63 | 97,8I | 0,0I76 |
| I2 | То же | 0,35 | 98,09 | 0,0I98 |
| I3a | То же | 0,63 | 97,48 | 0,0I8I |
| I3 | То же | 0,50 | 97,45 | 0,0I98 |

IУ. Альпийские пласты Хесель (по Шаубергеру и Кюну, I959, среднее значение по Райнольду, I965)

(если $K_2O = 0$, то < 0,005 вес.%)

| I | Пласты зеленой глины, Хальштат | $K_2O$ | NaCl | Br на 100 NaCl |
|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 95,57 | 0,0I27 |
| Ia | То же | 0,06 | 98,90 | 0,0I45 |
| 2 | То же | 0,28 | 97,03 | 0,0I03 |
| 2a | То же | 0,I9 | 98,49 | 0,0I03 |
| 3 | То же | 0,38 | 96,04 | 0,0I08 |
| 3a | То же | 0,05 | 99,90 | 0,0I29 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 4 | Пласты зеленой глины, Хальштатт | 0,6I | 95,86 | 0,0I05 |
| 4а | То же | 0,06 | 99,37 | 0,0III |
| 5 | Граница между пластами зеленой глины и красной солью, Хальштатт | 0,76 | 95,I0 | 0,0098 |
| 5а | То же | 0,30 | 97,9I | 0,009I |
| 6 | Пласты красной соли, Хальштатт | 0 | 94,70 | 0,0III |
| 6а | То же | 0 | 99,78 | 0,0285 |
| 7 | Красные центральные пласты | 0 | 96,39 | 0,0I07 |
| 7а | То же | 0 | 99,37 | 0,0296 |
| 8 | То же | 0,25 | 96,33 | 0,0I20 |
| 8а | То же | 0,03 | 99,96 | 0,0I98 |
| 9 | То же | 0,47 | 96,45 | 0,0I28 |
| 9а | То же | 0,05 | 99,37 | 0,0I78 |
| I0 | Переходные слои от зеленой глины к красной соли | 0,28 | 97,62 | 0,0I00 |
| I0а | То же | 0,04 | 99,98 | 0,0I27 |
| II | То же | 0 | 99,37 | 0,0I67 |
| IIа | То же | 0 | 99,55 | 0,0328 |
| I2 | Серые центральные пласты Хальштатт | 0 | 96,33 | 0,0I46 |
| I2а | То же | 0 | 99,96 | 0,0279 |
| I3 | Пестрые хазельские пласты | 0,20 | 98,20 | 0,0II2 |
| I3а | То же | 0,09 | 99,02 | 0,0I3I |
| I4 | Пласты красной соли, Альтаусее | 0,23 | 98,03 | 0,0097 |
| I4а | То же | 0,I6 | 99,25 | 0,0II0 |
| I5 | Пласты красной соли, Ишл | 0 | 99,90 | 0,0I02 |
| I5а | То же | 0,0I | 99,99 | 0,0I82 |
| I6 | То же | 0,0I | 98,49 | 0,0II2 |
| I6а | То же | 0,0I | 99,84 | 0,0I39 |
| I7 | Красные центральные пласты, Дюрнберг-Халляйн | 0,5I | 93,99 | 0,0III |
| I7а | То же | 0,08 | 99,96 | 0,0II5 |

Продолжение таблицы 8

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| I8 | Красные центральные пласты, Дюрнберг-Хальйн | 0 | 97,I5 | 0,0II6 |
| I8a | То же | 0 | I00,00 | 0,0I85 |
| Ср.значения по Райнольду, I965 | Альпийские соляные пласты, соль, содержащая глазки | 0,I54 | 99 | 0,0I56 |
| | Альпийские соляные пласты, соль, содержащая соляные глазки | 0,049 | 99,9 | 0,022 |

В противоположность морскому питанию, которое контролируется интенсивностью испарения, поскольку отток рапы из бассейна должен быть невелик, чтобы калийные соли смогли сохраниться, поступление растворов с окружающей суши ничем не ограничено и может преобладать над морским притоком. Растворы с суши могут насыщаться размытой солью и переносить ее в бассейн, затем из них кристаллизуется соль ("десцендентная соль"), обедненная бромом по сравнению с исходной; отдельные богатые бромом гальки сохраняются в виде "глазков". Геологически эти десцендентные процессы доказаны Герде (I952-I953 гг.), Хофрихтером (I960) и Янковским с Юнгом (1966). С другой стороны, существуют возражения, основанные на том, что по данным палеогеографии для такого рода процессов было недостаточно областей, краевых частей бассейна, способных поставлять соли. Однако можно сомневаться в том, что палеогеографические данные являются достоверными для всех частей бассейна, например, на севере - северо-востоке и, наконец, в отношении некоторых областей, откуда соль могла быть вынесена полностью, нельзя утверждать, что солей более древних серий там вообще не существовало. Десцендентный характер далее подтверждается отсутствием соответствующих карбонатов, отсутствием окаменелостей в красной соляной глине и увеличением ее мощности по направлению к суше, что, по Лотце (I938), является признаком континентального сноса. По сравнению с высоким содержанием калия в пласте Ронненберг во всем профиле слишком мало каменной соли; таким образом, в бассейн формирования серии Лейне вероятно привносились и переработанные калийные соли.

По данным Хальтенхофа (1964)[1], содержания брома в среднетриасовых солях месторождений Хайльброн и Кохендорф (рис.17,а и 17,б) показывают, что заметной концентрации рапы здесь достигнуто не было. Во время седиментации, видимо, имели место значительные перемещения растворов в бассейн и из бассейна, а также сильное турбулентное течение. Кроме того, по мнению Шакля (1954), следует предположить интенсивное промывание солей при диагенезе. Указанием на турбулентность во время седиментации служит тот факт, что залегающая в самых низах разреза слоистая каменная соль (базисная соль) почти полностью переработана; ее обломки рассеяны в так называемой нижней соли. Последняя - неслоистая, массивная, с большим количеством глинистых включений. Более подробное генетическое толкование дал Дельвиг в 1966 году. Он рассматривает вертикальную полосчатость в нижней соли как результат стока растворов сразу после отложения соляной пачки и считает, что углубления ("чашечные структуры") возникли лишь после отложения всей соляной свиты.

Бромный профиль нижнеолигоценового месторождения Верхнерейнского грабена приведен на рис.18. Хорошо видно повышение содержания брома к нижнему калийному горизонту и, кроме того, заметно увеличение его концентрации, соответствующее верхнему горизонту. Постепенное уменьшение содержания брома в верхах профиля объясняется трансгрессией, что подтверждается все большим участием в строении профиля нормальных морских осадков (битуминозных мергелей, в том числе и с фауной). Гунцерт в 1961 году по поведению бромной кривой и исходя из стратиграфического чередования глинистых мергелей с каменной солью выделил 13 циклов, из которых нижние 6 относятся к "верхней битуминозной зоне", а с 7-го начинается "пестрый мергель". 2-й цикл включает в себя нижний, а 3-й - верхний калийные горизонты. 4-й и 5-й циклы начинаются с более низких содержаний брома, чем 3-й; 6-й цикл - с более низких содержаний брома, чем 5-й, но внутри него концентрация брома еще возрастает. Начиная с 7-го цикла отмечается общее падение содержания брома, т.е. начинается трансгрессия моря. Для трансгрессии было необходимо значитель-

1) Любезное личное сообщение. Приведено в докладе в Немецком геологическом обществе в Гейдельберге 17.1.1964 г.

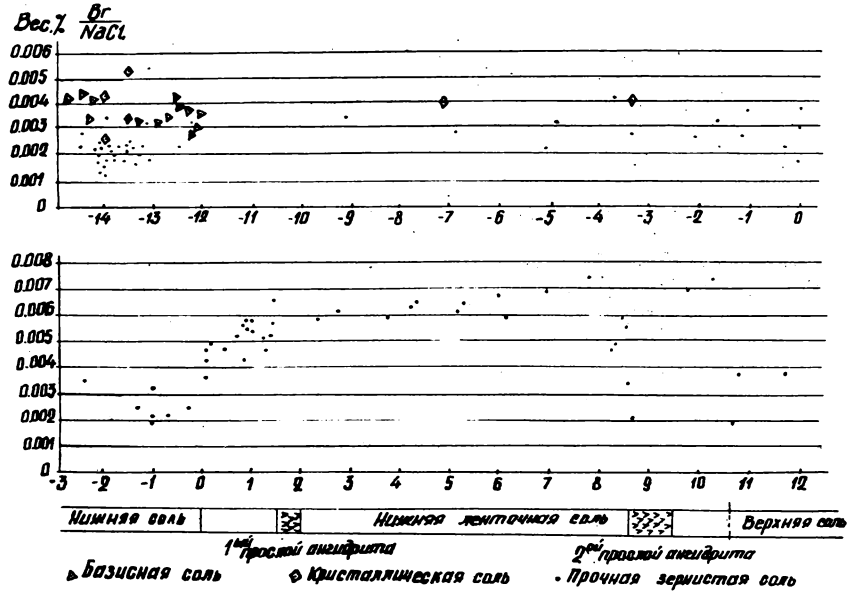



Рис.I7. Бромные профили каменной соли среднего триаса из а) Хайльброна (вверху); в) Фридрихсхалля, Кохендорфа (внизу). По Хальтенхофу, 1964

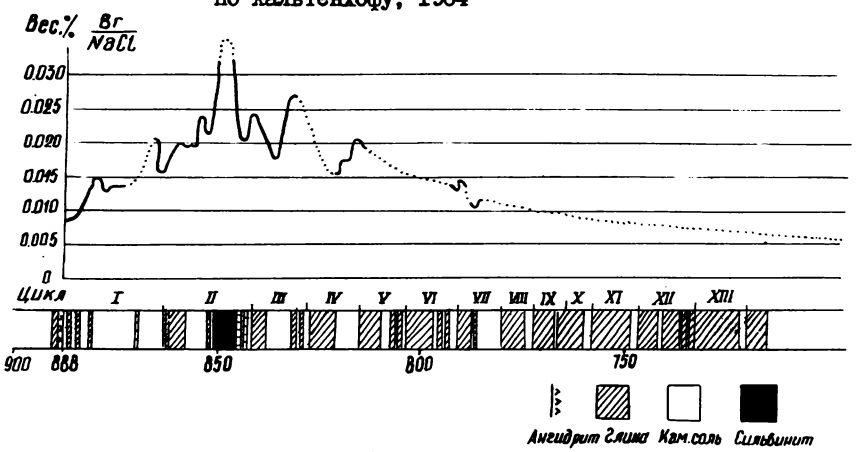



Рис.I8. Бромный профиль скважины Хайтерсхайм II у Буттингена. По Гюнцерту, 1961 и Мангеру, 1961

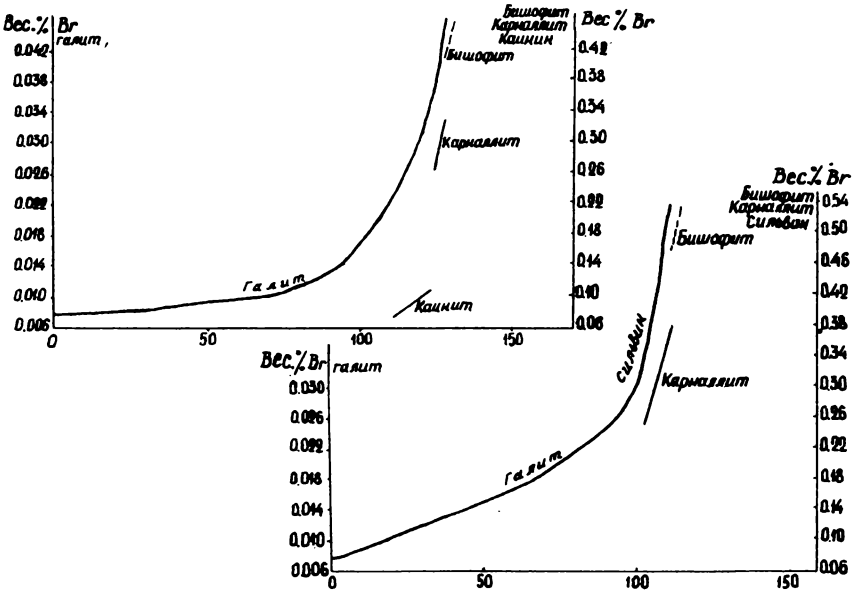
ное прогибание в области барра и по всему бассейну, что, видимо, было возможно здесь, в районе исключительно лабильного грабена. Напротив, в прогрессирующей соленосной области синседиментационное прогибание временами приостанавливалось, и это, между прочим, собственно и являлось предпосылкой для накопления в таких районах калийных солей.

"Солянные глазки" в альпийских породах Хазель Гебирге (см. содержание брома IУ в табл.8), по мнению Шауберга и Кюна (1959) и, кроме того, Райнольда (1965), также являются десцендентными образованиями. Благодаря другому, чем в общей массе, содержанию брома они выделяются как аллотигенные компоненты во вмещающей каменной соли . Следует особенно подчеркнуть, что тонкие туфовые прослои в соляной горе Хальштет не несут следов нарушения. Они были бы непременно разорваны и разбиты, если бы породы Хазель являлись тектонической брекчией.

## Бром в калийных пластах

Содержание брома в первичных парагенетических хлоридах калийных пластов значительно выше, чем в подстилающей каменной соли. Отдельные значения можно получить по двум теоретическим бромным кривым на рис.I9 и 20 (наряду с таблицами 9 и I0), построенным для условий, которые указаны в подписях к рисункам. Коль скоро речь идет о первичных эвапоритах, то в природных калийных солях не должно встречаться значительных отклонений от теоретического возрастания содержаний брома, так как притоки и оттоки рапы не могли быть велики, иначе отложение калийных солей могло бы прерываться, а то и вообще не наступить. Некоторые нарушения этого процесса маркируются, например, прослоями каменной соли внутри калийного пласта. Изучение распределения брома в таких прослоях является своеобразным переходом между анализом поведения брома в каменной соли и анализом его поведения в калийном пласте. Подобные исследования были предприняты д'Ансом и Кюном (I940) в Унструтских слоях пласта Стассфурт и дополнены затем Бааром (I955). Последний приводит следующие данные:

| | | |
|---|---|---|
| в I, 2, 3 унструтских слоях: | 0,0I6–0,022 | вес.% Br /NaCl |
| в 5, 6 | 0,0I8–0,028 | –"– |
| в 7, 8, 9 | 0,020–0,033 | –"– |
| в I0 | 0,022–0,035 | –"– |




Теоретические бромные профили хлоридов, кристаллизующихся из испаряющейся при 25°С морской воды. Профили отнесены к 100-метровому пласту каменной соли в основании. По Брайтшу, 1962

Рис.19 (вверху). Испарение морской воды нормального состава

Рис.20 (внизу справа). Испарение морской воды без сульфатов

Эти значения представляют собой хорошую основу для стратификации отдельных обнажений и буровых кернов. Так как максимальные содержания брома (0,02% в I-м и 0,035% в IO-м Унструтском слое) ненамного отклоняются от равномерного возрастания бромных концентраций, то можно предположить, что в данном случае имел место процесс первичного выпаривания. Возникновение Унструтских слоев (и вообще аналогичных прослоев в калийных пластах),

Таблица 9

Исходные данные для теоретического бромного профиля (рис.19) в хлоридных солях, кристаллизующихся при 25°С из испаряющейся морской воды. Данные отнесены на 100 м подстилающейся каменной соли, по Брайтшу, 1962 г. Цифры в скобках получены путем интерполяции

| Пласт | Мощность, м | Состав, вес.% | | Галит | Содержание Br, вес.% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | каинит | карналлит | бишофит |
| (висячий бок) | | Бишофит | 98,0 | | | | |
| | | Карналлит | 0,5 | | | | |
| E | 38 | Галит | 0,5 | | | | |
| | | Кизерит | I,0 | | – | | 0,4I |
| | | | | 0,046 | | 0,33 | |
| | | Карналлит | 48 | | | | |
| $Д_I$ | 3,6 | Галит | I2 | | | | |
| | | Кизерит | 40 | | – | 0,26 | – |
| | | | | 0,037 | 0,II | | |
| | | Каинит | 85 | | | | |
| $C_3$ | I,7 | Галит | II | | | | |
| | | Кизерит | 4 | | | – | – |
| | | | | (0,034)–(0,I05) | | | |
| | | Каинит | 76 | | | | |
| $C_2$ | 5,7 | Галит | 2I | | | | |
| | | Гексагидрит | 3 | | | – | – |
| | | | | (0,028)–(0,085) | | | |
| | | Каинит | 4I | | | | |
| $C_I$ | 6,3 | Галит | 29 | | | | |
| | | Эпсомит | 30 | | 0,07 | – | – |
| | | | | 0,023 | | | |
| | | Эпсомит | 80 | | | | |
| $B_2$ | 4,5 | Галит | 20 | | – | – | – |
| | | | | (0,020) | | | |
| $B_I$ | 6,3 | Галит | 72 | | | | |
| | | Астраханит | 28 | | – | – | – |
| | | | | (0,0I6) | | | |
| A (лежачий бок) | I00 | Галит | I00 | | | | |
| | | | | 0,0075 | – | – | – |

Таблица I0

Те же исходные данные, что и в таблице 9 (для рис.20), но для морской воды без сульфатов. При метаморфизации морской воды отношение сохраняется постоянным.
По Брайтшу, 1962 г.

| Пласт | Мощность, м | Состав, вес.% | | Содержание Br в вес.% на I00 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | галит | Каинит | Карналлит | Бишофит |
| (Висячий бок) | | Бишофит | 99,I | | | | |
| | | Карналлит | 0,5 | | | | |
| Е | 35,3 | Галит | 0,4 | 0,0536 | – | 0,382 | 0,482 |
| | | Карналлит | 86 | | | | |
| Д | 8,6 | Галит | I4 | 0,0354 | 0,354 | 0,252 | – |
| | | Галит | 56 | | | | |
| С | 2,9 | Сильвин | 44 | 0,0289 | 0,289 | – | – |
| А (лежачий бок) | | Галит | I00 | 0,0075 | – | – | – |

вероятно, объясняется притоком несколько разбавленных растворов (предварительно слабо сконцентрированных). Небольшие отклонения в содержании брома могут частично объясняться неравномерностью поступления в бассейн растворов, содержание брома в которых лишь в небольшой степени могло влиять на содержание брома в концентрированной рапе бассейна. На тех участках залежи, где в эпигенетических условиях образовался хартзальц, содержания брома в Унструтских слоях были, вероятно, несколько изменены благодаря эффекту хлорбромного обмена или, как считает Баар (I955), под влиянием вторичного обмена с мелкими примесями, находившимися первоначально в Унструтских слоях.

Пласт Стассфурт на чисто карналлитовых участках может считаться первичным как по абсолютным содержаниям брома и рубидия, так и по петрографическим особенностям (Готтесманн, I963; Эльрт, I966 и др.) и по своему часто ненарушенному геологическому положению. Сначала, однако, воспринималось как противоречие, что соотношения содержаний брома в галите и карналлите Br/NaCl:Br/

/карналлит очень часто не отвечают парагенетическим (табл.II). Решение этой проблемы тесно связано с ответом на вопрос, каков генетически должен быть средний состав карналлитовой породы. Уже Бёке в 1908 году установил, что карналлитовая порода, сформировавшаяся в процессе простого ненарушенного выпаривания морской воды, должна быть относительно обеднена галитом и обогащена карналлитом; другими словами, пласт Стассфурт содержит галита больше, чем это позволяет простое испарение. Уже в 1908 году Бёке предположил, что избыточный галит обязан своим происхождением небольшим, вероятно, периодическим притокам разбавленных растворов. Таким образом, имели место следующие два процесса испарения и кристаллизации:

а) Выделение солей при изотермическом испарении из высококонцентрированной рапы бассейна ("донная кристаллизация") при 40°С по уравнению

$$1{,}383_{I7}\cdot\left[3{,}8K_2Cl_2 + 82{,}5M\ Cl_2 + 5{,}0MgSO_4 + 2{,}1\ Na_2Cl_2 + 1000H_2O\right] R_{40^\circ} =$$

$$= \left[1{,}2K_2Cl_2 + 106MgCl_2 + 3{,}5MgSO_4 + 0{,}5Na_2Cl_2 + 1000H_2O\right] \Sigma_{40^\circ} +$$

$$+ 4{,}056\ (K_2Cl_2\ 2MgCl_2.12H_2O) + 3{,}416\ (MgSO_4.H_2O) +$$

карналлит, кизерит

$$+ 2{,}404\ Na_2Cl_2 + 331{,}1H_2O\ ;$$

галит

б) Выделение солей из временного поверхностного слоя разбавленных растворов, поступивших в бассейн ("поверхностная кристаллизация")

$$0{,}205_{I4}\left[2{,}1K_2Cl_2 + 14{,}3MgCl_2 + 7{,}1MgSO_4 + 42{,}4\ Na_2Cl_2 + 1000H_2O\right] =$$

$$= 0{,}02\left[1{,}2K_2Cl_2 + 106MgCl_2 + 3{,}5MgSO_4 + 0{,}5\ Na_2Cl_2 + 1000H_2O\right] \Sigma_{40^\circ} +$$

$$+ 0{,}40675(K_2Cl_2.2MgCl_2.12H_2O) + 1{,}3865(MgSO_4.H_2O) +$$

$$+ 8{,}6879\ Na_2Cl_2 + 178{,}872\ H_2O\ .$$

При этом вполне можно себе представить, что кристаллизующиеся из поверхностного разбавленного раствора легко растворимые соли, попадая в нижний основной слой рапы и стремясь к равновесию с ней, корродируются и в таком виде смешиваются с солью,

Таблица II

Распределение брома в карналлитовых породах Штассфурта

| №№ проб | Местонахождение | Весовой % Br на | | Распределение, вес.% |
|---|---|---|---|---|
| | | 100 NaCl | 100KCl. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | Br каменной соли: Br карналлита |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Be 62 | Шахта Берлеш Штассфурт | 0,041 | 0,249 | I:6 |
| 722 | Людвиг II, Штассфурт | 0,047 | 0,344 | I:7,3 |
| 728 | То же, но другой горизонт | 0,041 | 0,354 | I:8,6 |
| 729 | -"- | 0,034 | 0,278 | I:8,2 |
| KT I7 | Кригесхаль, Тойшенталь | 0,0335 (в сильвине (3,8%) предположительно 0,335) (в тахгидрите - 0,182) | 0,437 | I:I3 |
| У 39 | Фолькенрода, штрек А 22, выработка 76 | 0,0207 (в сильвине (I,35) предположительно 0,207) | 0,029I | I:I4 |
| | Томас Мюнцер (Бисмаркскаль) (восточное поле 8, восточный участок, на восток восточная стенка) | 0,030 | 0,293 | I:9,8 |
| | Томас Мюнцер (Бисмаркскаль), штрек А, перед II восточным участком, правая стенка | 0,029 | 0,289 | I:I0 |
| | Ассе, Витмар | 0,043 | 0,38I | I:8,9 |
| 4I5 | Граслебен | 0,040 | 0,364 | I:9,I |
| 4I7 | Граслебен | 0,040 | 0,298 | I:7,5 |
| I8 | Кёнигсхаль-Гинденбург | 0,0355 | 0,263 | I:7,4 |
| 509 | Кёнигсхаль-Гинденбург Главное крыло, горизонт 820 м | 0,036 | 0,307 | I:8,5 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 736 | Кёнигсхаль-Гинденбург, горизонт 740 м, Рихтштрек 8 между МТ 548 и 550 | 0,044 | 0,290 | I:6,6 |
| 737 | То же, но у МТ 552 | 0,044 | 0,298 | I:6,8 |
| 2 | Кёнигсхаль-Гинденбург (горизонт 798 м, восток) | 0,0I5 | 0,3I9 | I:2I,3 |
| 3 | То же, горизонт 820 м, главное крыло, красный карналлит | 0,0I8 (в сильвине (примесь) 0,I8) | 0,29–0,3I | I:I7 |
| 4 | То же, серый карналлит | 0,0I45 (в сильвине (примесь) 0,05I) | 0,295 | I:20,3 |
| | Фюрстенхаль, Арберген, горизонт 400 м | 0,05I | 0,405 | I:7.9 |
| | То же (вблизи от перехода к перекрывающему Хартзальцу) | 0,06 | 0,34I | I:5,7 |
| | Для всех последующих проб местом отбора служит Зальцдетфурт | Весовой % Br на I00 каменной соли | I00 карналлита | |
| 355 | Горизонт 725 м, выработка П, юг, у Блиндшахт II/5 | 0,065 | 0,385 | I:6 |
| 356 | Горизонт 774 м, Рюкграт-штрек западный, квершлаг 0 | 0,040 | 0,458 | I:II,4 |
| П/I | Горизонт 700 м, вентиляционное отверстие Локшнупен, горизонтальная скважина 93/56/700 (нижняя часть залежи) | 0,032I | 0,3072 | I:9,4 |
| П/2 | В I м над П/I | 0,0326 | 0,3045 | I:9,3 |
| П/3 | В I м над П/2 | 0,0242 | 0,3204 | I:I3,2 |
| П/4 | В I м над П/3 | 0,0464 | 0,3466 | I:7,5 |
| П/5 | В I м над П/4 | 0,05 | 0,35 | I:7 |
| П/8 | 6 м над П/5 | 0,05I3 | 0,3939 | I:7,7 |
| П/9 | 2 м над П/8 | 0,0426 | 0,380 | I:8,9 |
| П/I0 | 2 м над П/9 | 0,043I | 0,3927 | I:9,I |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| П/I2 | 4 м над П/I0 | 0,05II | 0,3996 | I:7,8 |
| П/I3 | 2 м над П/I2 | 0,054 | 0,402 | I:7,4 |
| П/I4 | I,8 над П/I3 | 0,0495 | 0,39II | I:7,9 |
| П/I5 | 2,2 м над П/I4 | 0,0444 | 0,382 | I:8,6 |
| П/I6 | Сразу над П/I5 | 0,0489 | 0,3553 | I:7,3 |
| Ш/I | Горизонт 694 м, выработка 5 к югу от шахты I (нижняя граница пласта) | 0,03I3 | 0,323I | I:I0,3 |
| Ш/2 | В I м над Ш/I | 0,0335 | 0,3252 | I:9,7 |
| Ш/3 | I м над Ш/2 | 0,0327 | 0,3433 | I:I0,5 |
| Ш/5 | 2 м над Ш/3 | 0,0376 | 0,3646 | I:9,7 |
| Ш/6 | I м над Ш/5 | 0,0457 | 0,3562 | I:7,8 |
| Ш/7 | I м над Ш/6 | 0,0473 | 0,3732 | I:7,9 |
| Ш/8 | I м над Ш/7 | 0,0456 | 0,3709 | I:8,I |
| Ш/9 | I м над Ш/8 | 0,06II | 0,3766 | I:6,2 |
| Ш/I0 | I м над Ш/9 | 0,0545 | 0,3773 | I:6,9 |
| Ш/II | I м над Ш/I0 | 0,0465 | 0,3866 | I:8,3 |
| Ш/I2 | I м над Ш/II | 0,0442 | 0,3985 | I:9,0 |
| Ш/I3 | I м над Ш/I2 | 0,047I | 0,3980 | I:8,4 |
| Ш/I4 | I м над Ш/I3 | 0,0484 | 0,3908 | I:8,I |
| Ш/I5 | I м над Ш/I4 | 0,0684 | 0,383I | I:5,6 |
| Ш/I6 | I м над Ш/I5 | 0,0530 | 0,3896 | I:7,4 |
| Ш/I7 | I м над Ш/I6 | 0,0666 | 0,3826 | I:5,7 |
| Ш/I8 | I м над Ш/I7 | 0,0690 | 0,390I | I:5,7 |
| Ш/I9 | I м над Ш/I8 | 0,0624 | 0,3929 | I:6,3 |
| Ш/20 | I м над Ш/I9 | 0,0558 | 0,3878 | I:7,0 |
| Ш/2I | I м над Ш/20 | 0,0276 | 0,4049 | I:I4,7 |
| Ш/22 | I м над Ш/2I | 0,0553 | 0,4066 | I:7,4 |
| Ш/23 | I м над Ш/22 | 0,0569 | 0,3992 | I:7,0 |
| Ш/25 | 2 м над Ш/23 | 0,0553 | 0,39II | I:7,I |
| Ш/26 | I м над Ш/25 | 0,0536 | 0,3863 | I:7,2 |
| Ш/27 | I м над Ш/26 | 0,0538 | 0,3894 | I:7,2 |
| Ш/29 | 2 м над Ш/27 | 0,0556 | 0,3785 | I:6,8 |
| Ш/30 | I м над Ш/29 | 0,0640 | 0,3697 | I:5,8 |

| I : | 2 | : 3 : | 4 : | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Ш/3I | I м над Ш/30 | 0,0768 | 0,3805 | I:5 |
| Ш/34 | 3 м над Ш/3I | 0,0434 | 0,3623 | I:8,3 x) |

выделившейся в ходе процесса а). Из комбинации а) и б) возникает

| Количество в г | Карналлит | Кизерит | Галит | Водяной пар | Количество исходного раствора |
|---|---|---|---|---|---|
| а) | 2255,0 | 472,8 | 28I,0 | 5964,6 | 37740,8 |
| б) | 266,7 | I9I,9 | I0I5,6 | 3222,6 | 523I,5 |
| Сумма | 252I,7 | 664,7 | I296,6 | 9I87,2 | 42972,3 |
| Карналлитовая порода | 56,3% | I4,8% | 28,9% | | |

Этот состав очень близок к средним содержаниям главных компонентов в пласте Стассфурт. Содержание брома в галите карналлитовой породы пласта Стассфурт (или аналогичных типов на других месторождениях), возникшей подобным образом, может рассматриваться как смешанная величина, зависящая от временных метеорологических условий. Полного бромного равновесия у галита

x) Можно видеть, что в пласте Стассфурт содержания Br в галите колеблются между 0,0I45 и 0,0768% (правда, наиболее низкое значение получено в той части залежи, где большую роль играли инфильтрационные процессы),

в карналлите между 0,263 и 0,458%, соотношение в распределении брома задается между I:5 и I:2I,3.

Средние значения из всех 64 анализов

| Вес.% брома в галите | Вес.% брома в карналлите | Соотношение Br в % |
|---|---|---|
| 0,045I% | 0,3584% | I:8 |

не достигается, так как эффект хлорбромного обмена в этом случае очень слаб, тем более если он еще более ослабляется присутствием тонких глинистых пленочек.

Таким образом, могут быть получены:

I Средние значения содержания брома, характеризующие смесь из небольшого количества солей донной кристаллизации с относительно высоким содержанием брома и из большого количества солей поверхностной кристаллизации с относительно низким содержанием брома.

Такие средние значения могут привести к соотношениям

$$Br_{галит} : Br_{карналлит} = I:I0 - I:I3.$$

2. Парагенетические значения ($Br_{галит} : Br_{карналлит} = I:7 \pm I$), если во время образования поверхностного слоя и кристаллизации из него волнение было настолько сильным, что привело к перемешиванию обоих растворов, а также если обедненный бромом галит из верхнего слоя в результате механических перемещений находился в более благоприятных условиях для достижения бромного равновесия с донной рапой.

3. Различные значения в результате более позднего вторичного воздействия. Под влиянием насыщенных относительно соляных минералов растворов, внедрившихся в залежь во время тектонических подвижек, а также в результате эффекта бромхлорного обмена отмеченные выше (пункты I, 2) первичные содержания брома могут значительно измениться в зависимости от интенсивности промывания, от содержания брома в растворах и от степени высаливания. Чрезвычайно низкие соотношения ($Br_{галит} : Br_{карналлит}$ - около I:I9), установленные, например, в канадских карналлитовых породах эвапоритовой формации Прерие, указывают на высаливание обедненного бромом галита, которое могло быть как раннедиагенетическим, так и произойти под воздействием внедрившихся разбавленных растворов, на что указывает присутствие сильвина (в виде продукта разложения). Более высокие соотношения, которые, например, приводит Лёффлер (I960) для Ширштедта и Ашерслебена, вероятно, объясняются внедрением остаточных растворов, относительно богатых бромом ("древняя рапа", возможно диагенетическая). При этом возможность одновременного высаливания определяется каждым конкретным случаем.

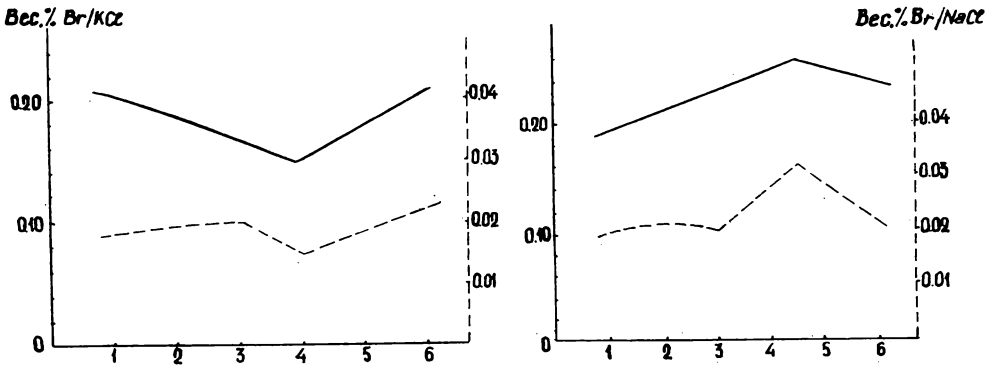



Рис.21. Бромные профили по пласту "Тюринген" в тюрингской части области Верра. Слева – вблизи края бассейна, справа – по центру бассейна. Цифрами от I до 6 обозначены циклы седиментации от лежащего к висячему боку. По Конитцу, Эттелю и Яне, 1968

4. Субсеквентные постседиментационные воздействия: если над карналлитовыми отложениями существовали бишофитовые, которые в рецессивную фазу непосредственно перед отложением серой соляной глины были вновь растворены, то в этом случае было бы возможно проникновение растворов в верхи карналлитового горизонта, благодаря чему мог бы произойти бромхлорный обмен и непарагенетические бромные соотношения, возникшие в силу условий, о которых шла речь в пункте I, изменились бы в сторону парагенетических (I:7). Однако имеющегося к настоящему времени материала недостаточно, чтобы судить, действовала ли в этом процессе материнская рапа или продукты разложения бишофитовых отложений.

Из сказанного вытекает, что при изучении стассфуртских карналлитов и других пород подобного типа следует отдавать предпочтение содержаниям брома в чистом карналлите (например, относительно горизонта), а не содержанию брома в галите или бромным соотношениям.

Следует привести еще некоторые примеры бромных профилей для калийных залежей. Такие профили, в частности, получаются более полными (Кюн, 1965), если одновременно рассматривается содержа-

ние рубидия, однако остановиться на этом не представляется возможным из-за обилия материала и незаконченности его обработки (некоторые данные см.у Кюна, доклад, 1968 г.).

Кониц, Эттель и Янс (1968) приводят данные о 8 хорошо изученных профилях пласта Тюринген серии Верра в Тюрингской части области Верра. Они усреднили данные для профилей в краевых частях бассейна, с одной стороны, и для профилей в центральных частях - с другой, и составили два обобщающих профиля (рис.21). При этой операции были потеряны, конечно, многие детали, но специально интересующиеся могут обратиться и к оригиналам. Очевидно, речь идет о слоистом, первичном, во всяком случае диагенетически несколько измененном хартзальце, поскольку бромные соотношения являются парагенетическими или близки к ним. Из приведенных авторами результатов следует отметить, что бромные кривые на краю бассейна и в центре его имеют взаимообратный характер. Следовательно, концентрация рапы в этих частях бассейна была различной. Авторы предполагают, что в районе современной Тифенортской седловины произошло сингенетическое поднятие, которое сделало возможным отток концентрированных растворов в более глубокий центр бассейна.

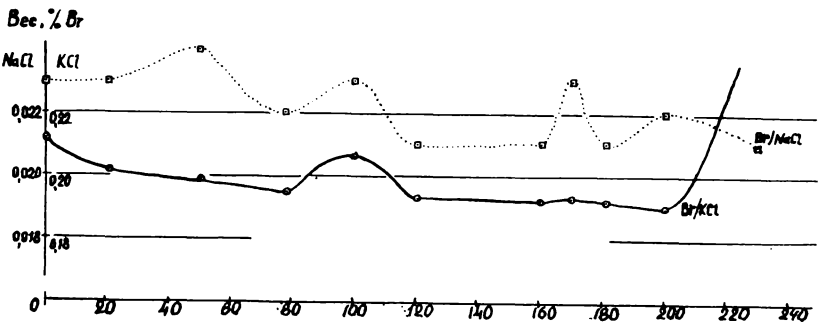



Рис.22. Бромный профиль слоистого хартзальца. Пласт Тюринген. Винтерсхаль, Херинген

Профиль через слоистый хартзальц пласта Тюринген в районе Винтерсхаля (рис.22) также указывает на первичное образование породы, во всяком случае с диагенетическими изменениями. Напротив, сильные колебания содержаний брома, особенно в галите перемытого

слоистого хартзальца пласта Гессен в районе Хаттгорф (рис.23) позволяют сделать вывод о вторичных изменениях. Содержание брома в солях области Фульда изучено Кюном (1957) (разъяснение к экскурсии Нойхоф-Эллерс).

Следует заметить, что в целом содержание брома в висячем боку отложений каменной соли серии Верра под каждым из калийных пластов, а также и в самих пластах ниже по сравнению с серией Стассфурт. Это, как уже было показано в ходе обсуждения профиля каменной соли, объясняется присутствием десцендентных солей: синседиментационной перекристаллизацией и привносом обедненных бромом солей. В пласте Гессен района Герфа/Нойроде был найден кусок угля каменноугольного возраста (Кюн, 1968).

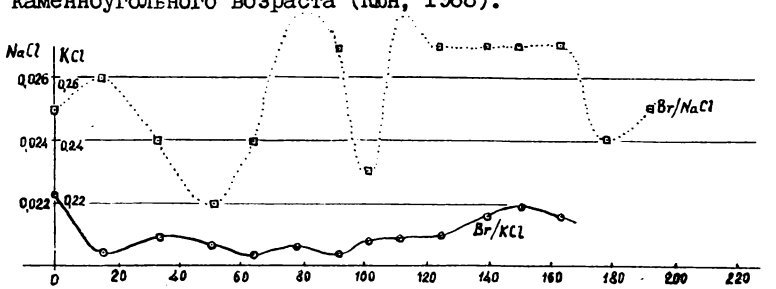



Рис.23. Бромный профиль хартзальца. Пласт Гессен, Хаттфф. Филлипсталь

Очень показательна бромная кривая первичного карналлитового пласта Стассфурт в районе Зальцдетфурта (рис.24); о его генезисе уже говорилось выше. Здесь в карналлите также имеются прослои каменной соли - "внутренние" слои, аналогичные Унструтским. Упомянутой кривой следует противопоставить два бромных профиля пласта Стассфурт района Ганновера на участках, сложенных хартзальцем, который рассматривается как продукт метаморфизма карналлита (см.также у д'Анса, 1967). Первый профиль в районе Зигфрид-Гизен характеризуется слабым изменением, что можно заключить по спокойному поведению бромной кривой; второй в районе Ганзы - интенсивным изменением, предполагаемым на основании сильных колебаний содержания брома. То же устанавливается и петрографически: например, в хартзальце Зигфрида еще содержится мелко

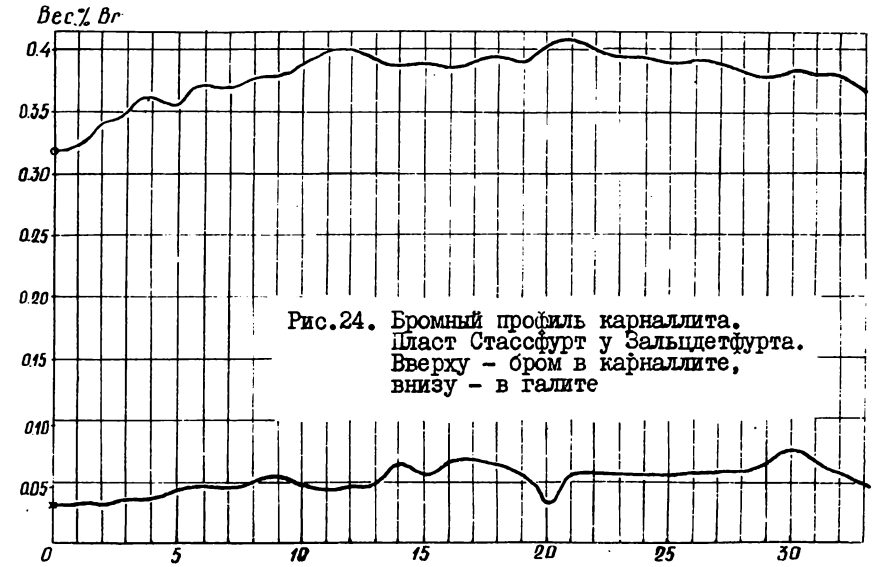



Рис.24. Бромный профиль карналлита. Пласт Стассфурт у Зальцдетфурта. Вверху – бром в карналлите, внизу – в галите

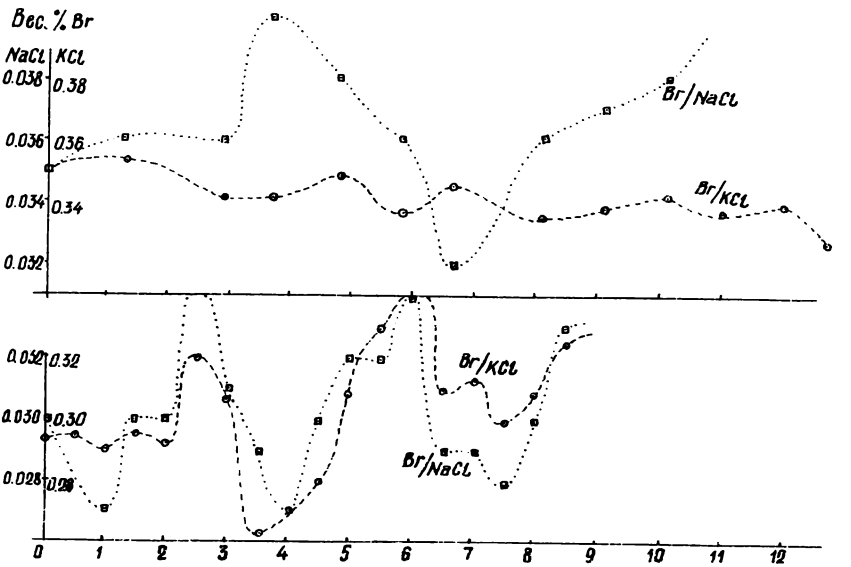



Рис.25. Бромный профиль Хартзальц. Пласт Стассфурт. а) Зигфрид-Гизен (вверху), в) Ганза, Эмпельзе (внизу)

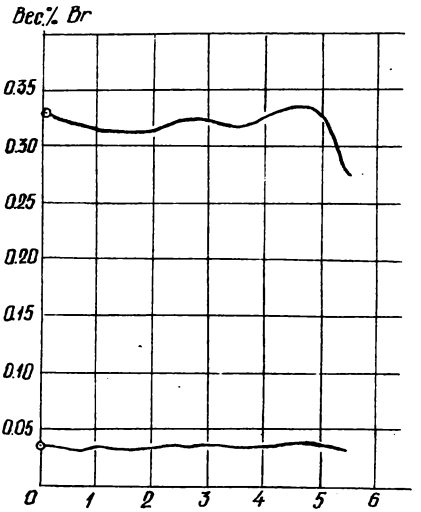



Рис.26. Бромный профиль карналлита ("молодой карналлит"), залегающего непосредственно в основании пласта Ронненберг в Зальцетфурте.
Верхняя кривая: бром в карналлите.
Нижняя кривая: бром в галите.

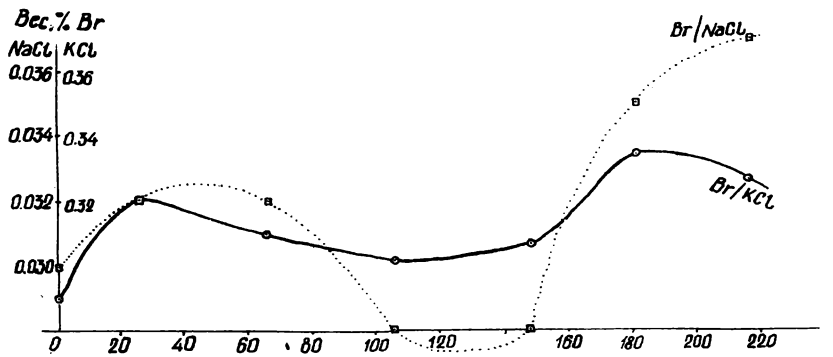



Рис.27. Бромный профиль сильвинитового пласта Ронненберг (серия Лейне), Зигфрид-Гизен

распыленный первичный кененит, которого в хартзальце Ганзы уже нет, вместо кененита здесь появляется ашарит (Кюн, 1966, разъяснения к проведению экскурсий).

Аналогичным является содержание брома в ангидритовом хартзальце (Баар, 1952, и др., "южногарцский тип"). Метаморфизующие растворы, однако, содержали здесь много хлористого кальция, который, видимо, частично был обязан своим происхождением тахгид-

риту, встречающемуся в виде включений в карналлите. Благодаря наличию $CaCl_2$ кизерит почти без остатка был преобразован в ангидрит (Кюн, 1955). Брайтш (1960), кроме того, считает, что в пороговых областях было возможно образование и первичного ангидрита вместо кизерита.

Непосредственно под сильвинитовым пластом Ронненберг в районе Зальцдетфурта залегает чистый массивный карналлит ("ранний карналлит", см.рис.27), который отмечен и в районе Кальвёрде, но в виде слоистого образования[1]. Данные по брому и рубидию в "раннем карналлите" двух упомянутых месторождений хорошо согласуются друг с другом. По-видимому, можно быть уверенным, с одной стороны, на основании широкого распространения отложений, а с другой - на основании относительно повышенного содержания рубидия и неравномерного распределения брома (несмотря на высокое содержание карналлита в карналлитовых прослоях), что в этом случае речь идет не о вторичных образованиях, а о десцендентных солях или по крайней мере об участии десцендентных солей в строении первичной залежи на наиболее глубоких участках бассейна.

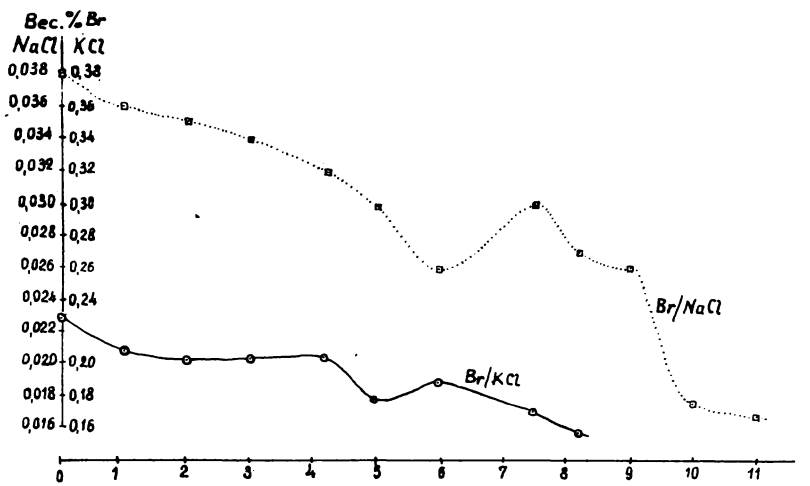



Рис.28. Бромный профиль сильвинитового пласта Ридель (верхи серии Лейне); Ганза, Эмпельде

1) Любезное сообщение гг.д-ра Э.Штолле, дипломированного минералога Г.Бёма и дипломированного геолога Райхенбаза по случаю посещения Зальцдетфурта в феврале 1967 г.

Сильвиниты Ронненберга (пример - рис.28) имеют относительно высокое содержание брома; они образовались в рецессивную фазу развития соленакопления и являются продолжением только что рассмотренных карналлитов, хотя и имеют более широкое региональное распространение. Десцендентные процессы во всяком случае лучше проявились в пониженном содержании брома в пласте Ридель (верхи серии Лейне) (рис.29).

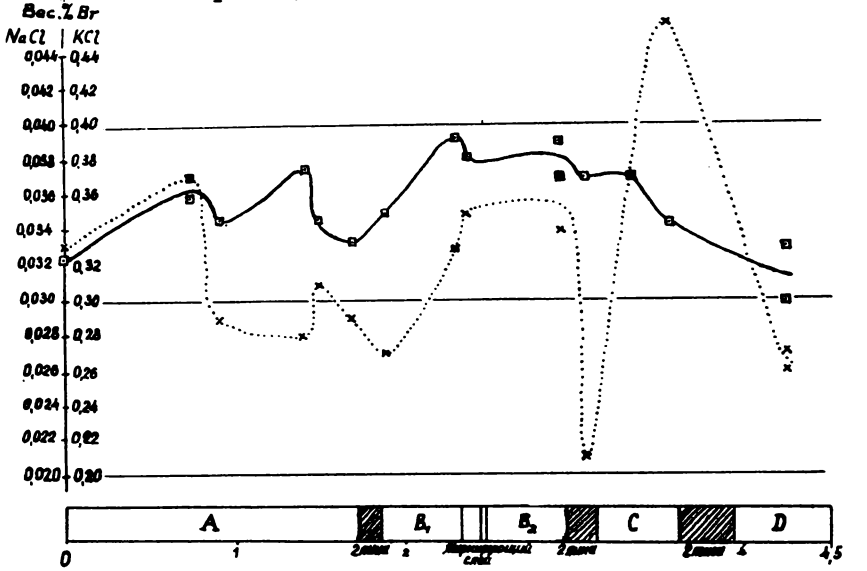



Рис.29. Бромный профиль нижней калийной залежи (сильвинит) Буттингена, Зюдбаден. Сплошная кривая - бром в сильвине, пунктирная - бром в галите. По Баару и Кюну, 1962

Содержание брома в нижней залежи Буттингена (по Баару и Кюну, 1962, рис.30) соответствует ожидавшимся первичным концентрациям. Включенные в залежь прослои мергеля обязаны своим происхождением поступлениям с пресной водой, что отмечают также Гиллер и Келлер (1965); притоки разбавленных морских растворов, соответствующие "фации соляной глины", значительно понизили бы содержание брома. Бромные соотношения не всегда парагенетические, так как минералы поверхностной кристаллизации и донной кристаллизации произошли из разных слоев рапы с различным содер-

жанием брома. Если исходить из предпосылки, что сильвинит Буггингена возник в ходе гидрометаморфизма карналлита, то расчет содержания брома в таком сильвините приводит к более низким цифрам, чем есть на самом деле. Возможно, что только самый верхний горизонт залежи был сложен карналлитом, который местами встречается на этом уровне в руднике Амелис, а на других участках был растворен еще в седиментационную стадию. То же подтверждается и рубидиевым профилем (Кюн, 1965, 1968). Брайтш также придерживался этих представлений (Брайтш, 1966, 1967).

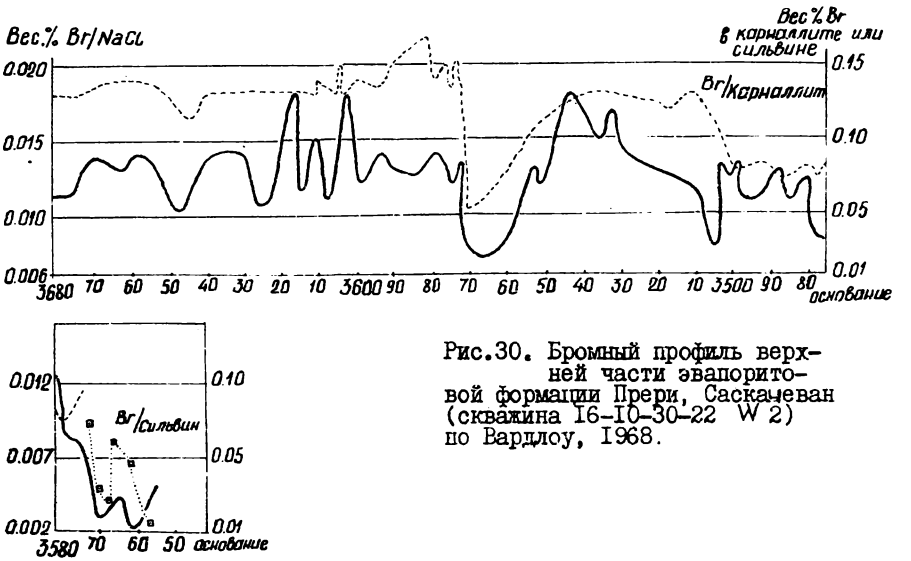



Рис.30. Бромный профиль верхней части эвапоритовой формации Прери, Саскачеван (скважина I6-I0-30-22 W 2) по Вардлоу, I968.

В заключение еще следует привести один из многих бромных (и рубидиевых) профилей, опубликованных в I968 году Вардлоу ( Wardlou ) для эвапоритовой формации Прерие, Канада (рис.3I). Вардлоу (так же как и Швердтнер, I964) приходит к следующим выводам. Сильвинит перекрывает карналлит, т.е. последовательность отложения обратна нормальной. Распределение брома (и рубидия) в хлоридах (соответственно - в калийных солях) показывает, что красный сильвин образовался в результате выщелачивания $MgCl_2$ из карналлита. Это заключение подтверждалось и текстурными наблюде-

ниями на контакте сильвина с карналлитом, где красный сильвин корродировал карналлит и унаследовал его включения окислов железа. Определение абсолютного возраста K-Ar методом показало, что превращение карналлита в сильвин проходило одновременно с седиментацией или сразу после нее.

Содержания брома в некоторых отдельных солях
(выборочно)

Содержания брома в отдельных солях, пересчитанные на чистые минералы, приведены Кюном (1956) в общем обзоре по данным, имевшимся до 1955 года. Необходимо сослаться на этот обзор, так как здесь не все может быть повторено. Содержание брома в некоторых изученных с тех пор солях приведены в табл.12, однако последняя не претендует на полноту. Содержания и распределение брома в нормальных сериях каменной соли и в калийных пластах могут быть получены либо из приведенных профилей, либо в цитированной литературе.

Таблица 12

| Вид пробы, место отбора | Содержание Br вес.% на чистый соляной минерал |
|---|---|
| 1 | 2 |
| Каменная соль | |
| Бромный профиль годовых циклов; эвапоритовая формация Прерий (по Вардлоу и Швертнеру, 1966) | NaCl |
| а) Соль структуры Трессен (по аналогии к Дельвигу, 1953; рассматривалась в качестве первичной, но в Верхнерейнских месторождениях по Хиллеру и Келлеру, 1965 эти соли не первичны, во всяком случае диагенетически) | 0,004-0,012 Колебания небольшие, явное возрастание Br от лежачего к висячему боку |
| в) Прозрачная, крупношпатовая соль (Валдлоу и Швертнером рассматривается как ранее перекристаллизованная) | 0,001-0,024, от пласта к пласту сильно колеблется |

Продолжение таблицы I2

| I | : 2 |
|---|---|
| Каменная соль в центре главного ангидрита ($A_3$ цехштейнового профиля. Ронненберг (Ганновер, главный квершлаг, горизонт 850 м; то же самое в висячем боку. Ронненберг, квершлаг у Блинд-шахты $23^B$, горизонт 750 м). | 0,0319<br>0,0285 |
| Каменная соль в покровном ангидрите (висячий бок главного ангидрита) Ронненберг/Ганновер, квершлаг, горизонт 850 м. | 0,0439 |
| Гнездо каменной соли в висячем боку главного ангидрита Зигмундсхаль, Бокело, главный выработочный штрек, горизонт 500 м. | 0,0334 |
| Каменная соль, скважина Реден$^{20}$, в I0 км к востоку от Дипхольтца, глубина 2381,7 м (Кюн, Рёзе, Гертнер, 1962). | 0,0075 |
| Каменная соль, крупношпатовая, из локальной зоны разубоживания с кристаллами пирита, величиной до см. Нойхоф, округ Фульда, верхняя залежь (Гессен), 5 северный участок, квершлаг 99 на восток из главного штрека Восток 2. | 0,0103–0,0112 |
| Волокнистая каменная соль в тонких трещинках галитового ангидрита; висячая область средней ангидритовой зоны вблизи местонахождения больших боратитовых кристаллов (Кюн и Шаake, 1955), соединительный штрек Нидерзаксен по направлению к Риделю. Проба содержит также сильвин: 0,111 Br/KCl. Непарагенетическое соотношение в распределении брома указывает на неравномерный привнос вещества. | 0,0165 |
| Небольшой слоистый слой каменной соли мощностью в I м на западной стенке Утчнайдер-Зинкверк, соляной рудник Халь/Тироль (среднее значение из I6 проб). | 0,0125–0,0153<br>(0,0138) |
| Взятая оттуда же каменная соль плотно сросшаяся с лангбейнитом | |
| а) белая каменная соль | 0,0087 |
| в) желтая каменная соль | 0,0142 |
| с) коричневая каменная соль | 0,0129 |
| d) кирпично-красная каменная соль | 0,0163 |
| Каменная соль рядом с розовым лангбейнитом Хальштат. | 0,0288 |
| Каменная соль октаэдрической формы, из современных выходов рапы со следами ангидрита. | 0,0067 |

Продолжение таблицы I2

| I | : | 2 |
|---|---|---|

Соляной рудник, шахта Кюниг Вильгельм II, Кохендорф, вентиляционный штрек перед ортом; в растворе 0,2259% брома

Таким образом, $\frac{\text{Весовой \% Br кристалла}}{\text{Весовому \% Br раствора}} = 0{,}029$,

т.е. в октаэдрический кристалл брома переходит меньше, чем в кубический.

Волокнистая каменная соль по Геррманну, I964, из трещины соляного мергеля (пласт РТ по Штурмфельсу, I943), Мария-Луиза/Эльзас. Волокна примерно перпендикулярны к стенкам трещины. Расположение проб по отношению к стенкам трещины:

| | I серия | 2 серия |
|---|---|---|
| вблизи стенки трещины | 0,0265 | 0,0270 |
| между стенкой трещины и центром | 0,026I | 0,0253 |
| в области центра | 0,025I | 0,0248 |
| по другую сторону центра | 0,0260 | 0,0257 |

По Шмидту, I9II, рост происходит от стенки трещины, поэтому наиболее поздняя материнская рапа находится в области центра. Можно наблюдать увеличивающуюся концентрацию рапы.

Черные кубические кристаллы боранита вместе с пиритом в белой крупношпатовой каменной соли рядом со среднекристаллической желтой солью. Бисмаркскаль (Томас Мюнцер) Бишофероде, северное поле. Северный штрек I3 на запад в нескольких метрах над пластом Стассфурт:

| | |
|---|---|
| белая крупношпатовая каменная соль | 0,0I7I |
| желтая среднекристаллическая каменная соль | 0,0220 |

Обедненная зона Сильвиниты с содержанием KCl меньше I5%, с неравномерной площадью от I,9 до I9 м² внутри нормальной калийной залежи Эстерхази, Саскочеван/Канада, по Макинтош и Вардлоу, I968: KCl

| | |
|---|---|
| среднее содержание Br в галите 0,0I02% | 0,I47 |

(по сравнению с нормальной калийной залежью с 30–45% KCl с содержанием брома в галите = 0,008I%). 0,I02)

Выщелачивание разбавленными, но относительно богатыми бромом растворами (по Мак Итону и Вардлоу).

Продолжение таблицы I2

| I | : 2 |
|---|---|
| Сильвиниты из верхней калийной залежи. Солегорск у Слуцка СССР ; в галите 0,025% Br Низкие содержания брома и коэффициент распределения брома, а также наличие синей каменной соли указывают на сильные вторичные процессы. | 0,062 |
| Кристаллический сильвин из гнезд в серой соленосной глине вблизи от включений кёненита (Кюн, I96I). Беркмансгеген/Лерте у Ганновера | |
| Серо-голубой сильвин, горизонт 400 м | 0,2597 |
| белый сильвин, горизонт 400 м | 0,2670 |
| светло-серый сильвин, горизонт 400 м | 0,2445 |
| серо-голубой сильвин, горизонт 580 м | 0,2552 |
| Серый сильвин из гнезд рядом с реннитом (см.ниже). Фюрстенгаль, Арберген . | 0,3297 |
| Белый сильвин с небольшим количеством каменной соли из центра конкреции стассфуртита диаметром около 20 см в кизеритовом хартзальце. Пласт Стассфурт, Беркманзеген, Лерте (содержание Br в NaCl 0,36%) | 0,36I |
| сильвин 97,04 | |
| галит I,55 | |
| Сильвинит, Хар Сдом (Содом) Израиль в NaCl 0,0I6% Br | 0,23I |
| Соотношение $Br_{NaCl} : Br_{KCl}$ непарагенетическое . | |
| Содержание брома из продуктов переработки сильвинита. | |
| Аналитическое содержание KCl (Мерк, Дармштадт) | 0,09I |
| 63 хористый калий (Винтерсхаль, Херинген) | 0,022 |
| Карналлитовые породы | $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ |
| Чистые кизеритовые карналлитовые породы, Кенигсхаль-Хинденбург, середина пласта Стассфурта, штрек 3 между С I8 и С I9. Бром в галите 0,042% | 0,364 |
| Отношение $Br_{NaCl} : Br_{карналлита} = I:6,8$ | |
| Кизерит ангидритовый карналлитит, Кенигсхаль-Хинденбург, пласт Стассфурт, горизонт 740 м, штрек 8 между МТ 548 и МТ 550, содержит 66,83 карналлита, I4,63 кизерита, 9,64 ангидрита, | |

Продолжение таблицы I2

| I | : 2 |
|---|---|
| 7,25 каменной соли. Br в NaCI 0,044%<br>$Br_{галита} : Br_{карналлита} = I:6,8$ . | 0,2290 |
| Там же у М.Т. 552 (конкреции стассфурта) содержит 57,44 карналлита, I0,9I кизерита, 3,2I ангидрита, 27,09 галита.<br>Br в галите - 0,044%<br>$Br_{галита} : Br_{карналлита} = I:6,8$ | 0,2980 |
| Ангидритовый карналлит, горизонт 798 м вблизи от перехода к ангидритовому Хартзальцу, содержит 6,5% ангидрита, без кизерита.<br>Бром в галите - 0,0I5%<br>Бром в сильвине - 0,II0%<br>$Br_{NaCI} : Br_{KCI} : Br_{карналлита} = I:7,3:2I$ . | 0,3I9 |
| То же самое с горизонта 820 м.<br>Br в NaCI / Br в KCI<br>красная разновидность 0,0I8 / 0,I80<br>серая разновидность 0,0I45 / 0,05I | 0,29–0,3I<br>0,295 |
| Кизеритовый, а также кизеритангидритовый карналлит первичный; но вблизи перехода к Хартзальцу несколько изменен (высаливание бедного бромом галита). | |
| Чистый карналлит (гнездо) серо-желтый, взятый из прослоя каменной соли мощностью 4 м внутри пласта Стассфурт. Крюгерсхаль Тойшенталь горизонт 7I3 м, выработка 402. | 0,38I6 |
| Карналлит рядом с тахгидритом и кизеритом (небольшой образец) Нойстассфурт УI/УII; пласт Стассфурт ненарушенный в I м над маркирующим горизонтом М. | |
| Каменная соль 0,042% Br ; карналлит от розового до светло-серого | 0,425 |
| Каменная соль 0,04I% Br ; карналлит красновато-темнооранжевый | 0,4I2 |
| карналлит красный в кизерите . | 0,443 |
| Карналлит внутри конкреции стассфуртита. | |
| Ахенбах Стассфурт, красный карналлит | 0,363 |
| Серый карналлит (пласт Стассфурт) вне конкреции. Br в галите 0,056. | 0,375 |

Продолжение таблицы I2

| I | 2 |
|---|---|
| $Br_{галита}$ : $Br_{карналлита}$ = I:6,7 (парагенетическое) | |
| Красный карналлит внутри конкреции стассфурта, Стассфурт. | 0,3624 |
| Красный карналлит верхи разреза серии Лейне Зигмундсхаль, Бокело, горизонт 500 м вблизи от шахты. В галите – 0,033% Br ; в сильвине – 0,I70% Br. | 0,267 |
| $Br_{галита}$ : $Br_{сильвина}$ : $Br_{карналлита}$ = I:5,2:8,I . Сильвин не парагенетический. | |
| Что и прежде, но в области пласта Ридель. Br в галите – 0,024% | 0,I9I |
| $Br_{галита}$ : $Br_{карналлита}$ = I:8 . | |
| Карналлитовая разновидность пласта Ридель верхняя часть. Нидерзаксен/Ватлинген, горизонт 675 м, выработка II. В галите – 0,022% Br | 0,I72 |
| $Br_{галита}$ : $Br_{карналлита}$ = I:7,8 (первичная см. Кюн, I966) | |
| Карналлит вторичный из трещин и гнезд верхней части серой соленосной глины. Нидерсаксен/ Ватлинген, горизонт 675 м, восточный квершлаг I. | 0,230 |
| Оранжево-желтый карналлит, рудник Цолфо де Боско Кальтонисето/Сицилия. В галите – 0,054% Br | 0,294 |
| $Br_{галита}$ : $Br_{карналлита}$ = I:5,4 (вероятно первичный) | |
| Карналлит, скв.Монтедоро I, Сицилия, глубина 790,34–790,53 м. Содержание 32,74% карналлита, 60,60% галита. В галите – 0,034% Br | 0,3I4 |
| $Br_{галита}$ : $Br_{карналлита}$ = I:9,2 . | |

Карналлит из верхнего маркирующего горизонта нижней залежи (E ℓ по Штурмфельсу, I943) Амели/Эльзас (по Брайтшу и Германну, I964).

| | $Br_{галит}$ | $Br_{сильвин}$ | $Br_{NaCl}$ : | $Br_{KCl}$ : | $Br_{карналлит}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2–4 см над базисом | 0,038 | 0,332 | I : 9 | : 7 | | 0,283 |

Продолжение таблицы I2

| I | | | | | : | 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7–8,5 см над базисом | 0,038 | 0,347 | I | : 9 : 8 | | 0,286 |
| 8,5–I0 см над базисом | 0,040 | 0,348 | I | : 8 : 6 | | 0,273 |

практически парагенетические бромные соотношения.

Каинитовые породы $KMgCl SO_4 \cdot 2{,}75 H_2O$

Вторичный сильвинит с синей каменной солью и белым тонкозернистым каинитом Хатторф/Филипсталь перекресток главного штрека на север с главного штрека на восток сопровождающий пласт пласта Гессен.

Br в галите – 0,0I22%; Br в сильвине – 0,I54% 0,07I

$Br_{галита} : Br_{каинита} : Br_{сильвина} = I:5,8:I2,6$

непарагенетическое соотношение.

Зона вторичного изменения под воздействием базальтов или вблизи трещин. Нойхоф-Эллерс округ Фульда, верхний горизонт (пласт Гессен)
Бром в галите – 0,0I4–0,024%. 0,037–0,085

Ср. из 8 проб – 0,0I9%. 0,055

Там же вторичные изменения в области размыва соляной залежи (пласт Гессен)
В галите 0,0I7–0,048% Br ; среднее из 9 проб – 0,0253% 0,026–0,I00
В галите 0,0253% Br 0,060I

$Br_{галита} : Br_{каинита} = I:2,4$ .

По-видимому, Br в каините в обеих измененных зонах является не столь характерным, как Br в каменной соли.

Серый каинит (вместе с каменной солью и карналлитом). Рудник Цолфо де Боско у Кальтанисетта, Сицилия
В галите – 0,028% Br ; в карналлите – 0,298% Br 0,II0

$Br_{галита} : Br_{каинита} : Br_{карналлита} = I:3,9:I0,6$.
Только в каините примерно парагенетическое распределение Br.

Каинитовая порода из скв. Монтедоро I, Сицилия, глубина 890,07–890,2 м. 69,87% галита, 29,29% каинита.
В галите – 0,0I9% Br. 0,I08

Продолжение таблицы I2

| I | : 2 |
|---|---|
| $Br_{галита} : Br_{каинита} = I:5,7.$ | |
| Там же, глубина 872,67–872,94 м. I4,58% галита, 84,22% каинита. В галите – 0,028% Br | 0,I07 |
| $Br_{галита} : Br_{каинита} = I:3,8.$ | |
| Там же, глубина 872,94–8I3,I3 м. 27,79% галита, 68,40% каинита. В галите – 0,035% Br | 0,I04 |
| $Br_{галита} : Br_{каинита} = I:3,0.$ | |
| Там же, глубина 829,69–829,85. 49,65% галита, 46,89% каинита. В галите – 0,02I% Br. | 0,II7 |
| Породы с кёненитом $2(Na_2Ca)_2Cl_2 \cdot (4MgCa)Cl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot HAl(OH)_3$ | |
| Мелко дисперсный кёненит серый в кизеритовом Хартзальце. Содержание кёненита около I%. Пласт Стассфурт Зигфрит–Зизен/Тановер. В галите – 0,043% Br. | 0,065 |
| Медово–желтый крупнопластинчатый кёненит из гнезд в серой соленосной глине вместе с сильвином; Беркманзеген, Лерте, горизонт 400 м. | 0,0492 |
| Массивный непластинчатый темно–бурого цвета кёненит из гнезд в серой соленосной глине; Беркманзеген, Лерте, горизонт 720 м. | 0,0305 |
| Породы с ринеитом $K_3NaFeCl_6$ | |
| Ринеит вместе с сильвином в гнездах в Хартзальце, пласт Стассфурт, Зигфрит–Гизен, поле Фюрстенхаль, горизонт 550 м (Кюн, I966). Белый сильвин. В сильвине – 0,3297% Br | 0,0582 |
| $Br_{сильвина} : Br_{ринеита} = I0:I,77$ Распределение брома непарагенетическое (парагенетическое было бы I0:0,9). | |
| Породы с тахгидритом $CaMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ | |
| Чистый медово–желтый тахгидрит из гнезд в карналлитовой ненарушенной части пласта Стассфурт. Нойстассфурт УI/УП, 0,5 м над маркирующим горизонтом М. Содержание Br в галите – 0,04I%. | 0,I64 |

Продолжение таблицы I2

| I | : 2 |
|---|---|
| $Br_{галита} : Br_{тахгидрита} = I:4$ (непарагенетическое распределение брома) | |
| Бром в карналлите см.выше. | |
| Породы с эритросидеритом $K_2(FeCl_2 \cdot H_2O)$ | |
| Чистые красные кристаллы, выпавшие из рапы на руднике Каррей-Бергвей Винфельд. Солт Дом, Луизиана | |
| В галите - 0,0069% Br | 0,077 |
| $Br_{галита} : Br_{эритросидерита} = I:I,I$. | |
| Породы с боратитом $(Mg\ Fe\ Mn)_3Cl\ B_7O_{13}$ | |
| Светло-серый до белого боратит, Люнебург, Калькберг (Кюн, I964). | 0,0054 |
| Желтый чувствительный к свету боратит на рассеянном дневном свету через 2 часа становится бесцветным. Хуго-Беркмансзеген, Лерте | |
| Fe : Mg = I:508 (атомарные величины). | 0,0I3 |
| Серо-черный до слаботемнофиолетового боратит Кенигсхаль-Гинденбург, горизонт 820 м, рядом с трещиной под разубоженной залежью | 0,022 |
| Mn : Fe : Mg = I:58:74 (атомарные величины). | |

## Бром в качестве вспомогательного элемента для определения степени накопления несвязанного элемента в процессе отложения солей

Степень накопления элемента, сохраняющегося во время испарения морской воды в материнской рапе, можно теоретически рассчитать исходя из равновесий в растворе для изотермических условий. Но полученные подобным образом данные не соответствуют действительно существовавшим условиям, поскольку испаряющаяся морская вода претерпевала изменения в результате колебания режима питания. Зачастую это, по-видимому, не играет существенной роли в начальной стадии испарения, когда еще не достигнуто насыщения относительно галита. Теоретически можно рассчитать (по содержанию

брома в первых порциях кристаллизующегося галита), что до наступления насыщения по галиту происходит девятикратное накопление несвязанного элемента в материнской рапе. Тогда в соответствии с таким накоплением можно было бы предвидеть содержания несвязанного элемента в мелких включениях рапы ("горной влажности") в самых нижних горизонтах каменной соли. Начиная с этой стадии, т.е. с появления галита, искомая степень обогащения может быть найдена по содержанию брома в реальном месторождении, например, серии Стассфурт лишь на основе фиктивного предположения, что аналитически определенное в каменной соли количество брома не переходило в твердую фазу, а оставалось в растворе. Рассчитанное таким образом фиктивное накопление для брома соответствовало бы накоплению другого имеющегося в морской воде элемента, не связанного с осадком. Связывать такой расчет с бромом рекомендуется потому, что распределение последнего в солях по большей части хорошо изучено, и его практически чисто морское происхождение гарантируется во всех формациях. При расчете исходят из модели, что испаряющийся раствор дополняется морской водой в объеме, компенсирующем потерю воды при испарении. Во всяком случае, для того чтобы получить те относительно высокие содержания брома, которые наблюдаются в действительности, следует предположить, что новые порции раствора на подступах к карналлитовому региону были предварительно сконцентрированы. Наибольшие мощности каменной соли соответствуют центральным частям бассейна; необходимые исходные данные и результаты приведены в табл.13.

Мощности с помощью известных плотностей пересчитываются в граммы на единицу поверхности. Количество раствора $Z$ после отложения определенного соляного горизонта находится по глубине, оставшейся от 800 м – (вероятно) первоначальной глубины бассейна, – учитывая, что верхний уровень все время поддерживается притоком, и по плотности, которой достиг к этому моменту раствор. Тогда фиктивное содержание брома $X$ в растворе в конце формирования горизонта равно

$$X = P_1 + \frac{\bar{\rho} \cdot b \cdot a_2}{L},$$

где: $P_1$ – верхнее значение содержания брома в растворе, из которого формировался данный горизонт;

Таблица I3

Расчет накопления элемента, не выпадающего в осадок в ходе последовательного испарения океанической воды с подтоком типа Стассфуртской серии немецкого Цехштейна. Начальная глубина раствора перед началом отложения каменной соли предполагается равной 800 м (по Кюну, 1953 г.)

Коэффициент распределения $Br$ в $= \frac{Br_{галит}}{Br_{раствор}} = 0,I$ для ангидритового горизонта, $= 0,07$ для полигалитового и кизеритового горизонта

| Горизонт | Содержание Br в галите (вес.%) в нижней и верхней части разреза (ср.значение) | Содержание Br (вес.%) в равновесных растворах $P_0$-$P_I$ (ср.значение) | Количество выпавшей каменной соли в $a_2$ | | Плотность раствора (среднее) | Количество раствора = остаточной глубине (от исх.800 м) х на плотность, $г/см^2$ | Вес.% фиктивно рассчитанного (см.текст) содержания Br в растворе в конце отложения каждого из рассматриваемых горизонтов | Накопление в растворе одного из элементов, не выпадающего в осадок | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | м | $г/см^2$ | | | | в отношении только на соответствующий горизонт | в отношении на морскую воду с содерж.Br 0,0065% в конце отложения соответст. горизонта |
| Ангидритовый горизонт | 0,004-0,0I7 (0,0II) | 0,04-0,I7 (0,II) | 650 | I4I050 | I,229-I,244 (I,235) | I5000.I,244 = I8660 | 0,253 | 6,30 х | 39 х |
| Полигалитовый горизонт | 0,0I7-0,023 (0,02) | 0,243-0,328 (0,285) | I5 | 3255 | I,244 I,306 (I,265) | I3500.I,306 = I763I | 0,33I | I,36 х | 5I х |
| Кизеритовый горизонт | 0,023-0,028 (0,025) | 0,328 0,400 (0,364) | 35 | 7595 | I,306-I,325 | I0000.I,325 = I3250 | 0,4I4 | I,26 х | 64 х |

$\rho$ – среднее значение содержания брома в том же растворе;

$a_2$ – выделившаяся каменная соль;

$\beta$ – 0,I для ангидритового горизонта (среднее значение по табл.2а);

$\beta$ – 0,07 для полигалитового и кизеритового горизонта (по табл.2б).

Степень накопления несвязанного элемента выражается в виде отношения найденного фиктивного содержания брома к первоначальному содержанию брома в 0,0065%. Результаты приведены в табл.I3 (правая колонка).

Вычисление степени накопления в карналлитовом горизонте цехштейна 2 (пласт Стассфурт) подобным способом не производилось, так как здесь бром распределен между многими хлоридами, причем в каждом из них довольно неравномерно, что очень затрудняет интерпретацию данных. Здесь гораздо лучше использовать данные по составу первичной карналлитовой породы в соответствии с учением о равновесии в растворах и нашими теоретическими представлениями (см.раздел "Бром в калийных пластах"). Тогда степень накопления во время отложения карналлитового горизонта задается просто через степень концентрирования раствора. Количество исходного раствора равно 42972,3 г, остаточного – 29302,I г, следовательно, произошло обогащение в

$$\frac{42972,3}{29302,I} = I,47 \text{ раза.}$$

Для нахождения степени обогащения по отношению к первоначальной морской воде комбинируются степени обогащения на двух этапах подготовки раствора к садке карналлита:

$$\frac{37740,8.64 + 5231,5.39}{42972,3} = 6I \text{ раз.}$$

Таким образом, после отложения карналлитового горизонта по отношению к первоначальной морской воде произошло обогащение в

$$6I \cdot I,47 = 90 \text{ раз.}$$

Это значение, по-видимому, является максимальным. Оно несколько уменьшится в результате того, что часть раствора попадает в поровое пространство соляных отложений и захватывается солями в виде включений.

Таблица I4

Расчет накопления элемента, не выпадающего в осадок в ходе последовательного испарения океанической воды с подтоком типа нижней каменной соли серии Верра Цехштейна. Первоначальная глубина раствора перед отложением каменной соли предполагается равной примерно 300 м (по Кюну, I953 г.)

Коэффициент распределения Br см. таблицу 2

| Части профиля (профиль по Дитриху, I962 г.) | Содержание Br (вес.%) в галите нижней и верхней части разреза (ср. значение) | Содержание Br (вес.%) в равновесных растворах $P_o$-$P_I$ | $a_2$ Количество выпавшей каменной соли | | Плотность раствора | Кол-во раствора = остаточной глубине (от 300 м) на плотность | Вес.% фактивно рассчитанного содержания Br в материнской растворе соответствующего горизонта | Накопление, отнесенное | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | м | г/см$^2$ | | | | только к соответствующему горизонту | к первоначальной морской воде |
| Соответствует ангидритовому горизонту | 0,007-0,027 (0,0I7) | 0,07-0,27 (0,I7) | 62 | I3454 | I,229-I,244 (I,235) | 23800.I,244 = 29607 | 0,278 | 4 x | 42,8 x |
| Соответствует полигалитовому-кизеритовому горизонтам | 0,027-0,024 (0,0255) | 0,386-0,343 (0,354) | 30 | 65I0 | I,244-I,325 (I,285) | 20800.I,325 = 27560 | 0,349 | I x | 54 x |

Аналогичный расчет для нижней каменной соли серии Верра (цехштейн I) дал степень обогащения того же порядка (табл.I4).

Расчет степени накопления несвязанного элемента на примере солей Верхнерейнского месторождения (часть бассейна Буттинген), проведенный Бааром и Кюном в I962 году, дал I05-кратное обогащение, т.е. близкое к таковому в цехштейне 2. Эта разница лежит уже вероятно в пределах ошибки метода (±I0%).

Рассчитанные степени обогащения относятся, разумеется, только к соляной составляющей породы. При геохимических расчетах, когда полученные таким образом данные надо сравнивать с усредненным анализом солей, содержащих много глины, необходимо принимать во внимание отдельные "разбавления" или адсорбцию на глинистом материале, привнесенном в верхнепермские соляные лагуны преимущественно пресными водами.

Таким образом, установлено, что при образовании реального океанического месторождения калийных солей к концу отложения калийного горизонта достигается примерно I00-кратное накопление сохраняющегося в растворе элемента; другими словами, элемент, который не связывается каким-либо образом кристаллами или глинистым веществом, должен накапливаться в мелких жидких включениях верхних участков первичного калийного горизонта в I00 раз по сравнению со своим первичным содержанием в морской воде.

## Оценка глубины материнской рапы с помощью содержания брома

Метод оценки глубины материнской рапы в испаряющемся морском бассейне по содержанию брома, разработанный Кюном в I952 году, был интерпретирован Валяшко (I962, стр.329-33I). Хотя автор отдавал и отдает себе отчет в том, что этот метод является своего рода приближением или, точнее говоря, попыткой, о нем следует упомянуть, чтобы в связи с этим обсудить несколько иную оценку глубины по содержанию брома, проведенную Холсером в I966 году.

Поскольку запас раствора в бассейне существенно определяется глубиной бассейна, то такого рода попытки представляются правомочными.

Точки зрения геологов на степень прогибания дна бассейна во время седиментации подразделяются следующим образом: с одной сто-

роны, предполагают настолько быструю седиментацию солей, которая не оставляет времени для эпейрогенического прогибания (например, Рихтер-Бернбург); с другой стороны, геохимикам-соленикам (например, Валяшко) требуемые геологами глубины бассейна кажутся слишком большими, причем эти глубины сами по себе задаются просто мощностью соляных отложений.

Однако в настоящее время появилась ясность в этом вопросе. Так, Юнг (1968) указывает на то, что скорость седиментации соленосной серии Стассфурт до сих пор предполагалась слишком высокой (см.также сноску на стр.197). Если, кроме того, - вспомнить, что в общем каждая соленосная серия начинается соляной глиной, для отложения которой необходимо, по-видимому, значительно больше времени, чем для такого же по мощности соляного пласта, то тем самым предоставляется возможность во времени для эпейрогенических прогибаний. В таком случае , в соответствии с представлениями Валяшко и др. . глубина материнской рапы могла быть сравнительно небольшой.

Рассчитанная по методу Кюна (1953) глубина рапы бассейна в процессе формирования соляной серии постоянно уменьшается по мере приближения к этапу отложения калийных солей. Основанная на этом линейная экстраполяция к глубине бассейна в начале садки галита справедлива, конечно, лишь в том случае, если в процессе соленакопления не происходило прогибания дна бассейна. Если прогибание имело место, экстраполяцию подобным образом делать нельзя.

Касаясь прежних результатов, необходимо напомнить, что глубины бассейнов формирования различных серий отличались друг от друга. Были получены следующие данные (Кюн, 1953).

Таблица I5

| Геологическое положение | Местонахождение | Глубина, м |
|---|---|---|
| I | 2 | 3 |
| | Цехштейн | |
| | Серия Верра | |
| Нижняя каменная соль, около 63 м под пластом Тюринген | Заксен-Веймар Унтер-Брайцбах | 264 |

Продолжение таблицы I5

| I | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Нижняя каменная соль около 32 м под пластом Тюринген | Заксен-Веймар Унтер-Брайцбах | I86 |
| Нижняя каменная соль, I,3 м под пластом Тюринген | Винтерсхаль Геринген | между I0 и I33 м, среднее из I6 значений - 56 |
| Средняя каменная соль, около 3I,3 м под пластом Гессен | Заксен-Веймар Унтер-Брайцбах | I29 |
| Экстраполированная глубина рапы к началу садки нижней каменной соли | серия Верра | 325 |
| | Серия Стассфурт | |
| Стассфуртская каменная соль, около 40 м под пластом Стассфурт | Зальцдетфурт Бад Зальцдетфурт | от 2 до I0,I м; среднее из 6 значений - 5 м |
| Там же, около I0 м под пластом Стассфурт | Зигмундсхаль Бокелох | от 5,8 до 3I,6 м; среднее из 4 значений - I8 |
| Там же, в области I3-24,5 м ниже границы полигалитового и ангидритового горизонтов | Шахта Берлепш, Стассфурт | 285 |
| Там же, в 0-I,4 м над границей полигалитового и ангидритового горизонтов | там же | I4,8 |
| Экстраполировачная глубина рапы к началу садки стассфуртской каменной соли | там же | 859 |
| | Серия Лейне | |
| Полосчатая соль, в средних частях (точное положение не дается вследствие сильной тектоники) | Ганза, Эмпельде, горизонт - 801 м | от I5,3 до 94,7 м; среднее из 6 значений - 46 м |
| | Олигоцен, бассейн Буггинген (по Баару и Кюну, I962) | |
| Каменная соль, 2I-22 м под нижним калийным пластом | Буггинген | 94 |

I6[X] - I055

Продолжение таблицы I5

| I | : 2 | : 3 |
|---|---|---|
| Каменная соль, I8,2–I9,2 м под нижним калийным пластом | Буггинген | 85 |
| Там же, 5,5–6,3 м под нижним калийным пластом | –"– | 87 |
| Там же, 4,3–5,5 м, под нижним калийным пластом | –"– | 4I |
| Экстраполированная глубина рапы к началу садки базисной каменной соли | –"– | 200 |

Холсер в I966 году дифференцирует свое уравнение, учитывающее чистый приток растворов в бассейн, и, задаваясь условиями, существовавшими к началу садки галита, т.е. при $m_c = 0$, получает следующее выражение для угла наклона кривой содержания брома в отложившихся солях: $\left(\frac{dr_c}{dm_c}\right)_{m_c=0} = \frac{(g-k')V_{co} + (1-g)k'r_f}{m_c}$.

Чтобы использовать это уравнение для оценки глубины рапы в нашем случае, т.е. с начала садки галита, необходимо допустить, что как до и после, так и в течение периода, который предполагается для начального наклона бромной кривой, режим питания и испарения был постоянным ("согласованный чистый приток"). При таких условиях бромное отношение одинаково в притоке, пункте кристаллизации и стоке и равно

$$r_f = r_{co}/k'.$$

Не имеет значения, какие существуют условия ( $g$ ) до тех пор, пока они непосредственно <u>после</u> начала кристаллизации солей в бассейне остаются такими же, как и <u>перед</u> началом кристаллизации. Позднее, когда материнская рапа заметно обогатится бромом, указанное выражение может уже и не отвечать действительности. Тогда более справедливо:

$$r_f < r_{co}/k'.$$

Подставив равенство в вышеприведенное дифференциальное уравне-

ние, получим $\left(\frac{dr_c}{dm_c}\right)_{m_c=0} = \frac{(1-K')r_{co}}{m_c}$.

Отсюда глубину рапы к началу садки галита можно рассчитать следующим образом:

$$\text{глубина в м} = \frac{4{,}8^{x)} \cdot \text{начальное содержание Br}}{\text{начальный наклон бромной кривой}^{xx)}}$$

Таблица I6

Оценки глубины к началу садки каменной соли соответствующей формации (по Холсеру, I966) с помощью этого отношения

| Формация | Местоположение, скважина | Содержание брома в основании, вес.% | Начальный наклон бромной кривой, вес.%/м | Глубина, м |
|---|---|---|---|---|
| Кастиль | Сотекс № I Аллен | 0,0024 | 0,000I6 | 80 |
| Цехштейн Стассфуртская серия | Ширштедт I/55 (по Шульце, I960) | 0,0030 | 0,00067 | 20 |
| То же | Ширштедт 2/55 | 0,0025 | 0,00053 | 25 |
| -"- | Ширштедт 3/55 | 0,0060 | 0,000I4 | 2I0 |
| -"- | Бернбург | 0,0035 | 0,00050 | 35 |
| Веллингтон | Гутчинсон | 0,0030 | 0,000I3 | IIC |
| Эвапоритовая Прерий | I М № I | 0,0032 | 0,000062 | 250 |
| То же | А.С.№ I Элък Пойнт | 0,0040 | 0,0002 | I00 |
| Салина | № I Ринехарт | 0,0042 | 0,0004 | 50 |

x) $4{,}8 = \frac{(I-0{,}I4)\cdot I{,}2}{2{,}I7} \cdot I0$, где 0,I4 = $\beta$ по таблице 2а; I,2 – плотность раствора; 2,I7 – плотность галита. Множитель I0 получается следующим образом: $\frac{I000\ г}{\text{плотность}} \cdot I000\ см^3$; для того чтобы перейти от I00 $см^3 = 0{,}00I\ м^3$ к метрам, необходимо извлечь $\sqrt{0{,}00I\ м^3} = 0{,}I$ м; умножив на I0, получают метры.

xx) Соответствует содержанию брома в галите на метр отложений галита.

Однако первоначальный наклон бромной кривой может быть нарушен в пределах первых же дециметров соляных отложений. Нужно считаться с тем, что на границах слоев либо могли иметь место вторичные процессы (разрыхление или локальная инфильтрация), либо эти границы были связаны с колебаниями режима соленакопления. Если по этой причине не принимать во внимание часто приводимый Шульце на бромной кривой стассфуртского профиля короткий изгиб в нижних горизонтах и рассматривать в качестве первоначального более пологий наклон, простирающийся на многие сотни метров, то получаются следующие данные для глубины рапы в начале формирования серии Стассфурт (с использованием бромной кривой Шульце, 1960).

Таблица 17

| Формация | Местоположение, скважина | Начальное содержание брома | Начальный наклон кривой, вес.%/м | Глубина, м |
|---|---|---|---|---|
| Стассфурт каменная соль | Ширштедт I/55 | 0,0030 | 0,00001857 | 776 |
| | Ширштедт 2/55 | 0,0025 | 0,00002083 | 576 |
| | Ширштедт 3/56 | 0,0023 | 0,00001628 | 616 |
| | Бернбург-Грёна 2/55 | 0,0050 | 0,00001730 | 832 |
| | Стассфурт-Берлепш | 0,0030 | 0,00001270 | 1134 |

Аналогичным методом получают следующие данные для глубины рапы в начале садки базисной каменной соли Верхнерейнского месторождения (Буттингенский бассейн, скважина Хайтерсхайм II):

| Начальное содержание брома, вес.% | Начальный наклон, вес.%/м | Глубина, м |
|---|---|---|
| 0,0073 | 0,000265 | 132 |

Эту непосредственно найденную глубину рапы можно предпочесть вышеприведенному значению (~200 м), полученному экстраполяцией. Однако данная оценка из-за отсутствия многих измерений недостаточно надежна, чтобы сделать дальнейшие выводы, например, о прогибании дна бассейна во время седиментации. Для формирования

прослоев мергеля на Верхнерейнском соляном месторождении также могло потребоваться больше времени, чем предполагают.

Все эти расчеты, видимо, неудовлетворительны из-за постоянно меняющихся условий седиментации и связанного с этим разброса данных. Но по крайней мере приведенные рассуждения дают повод для дальнейших исследований.

## Оценка температуры рапы с помощью содержания брома

Брайтш (1962) и Брайтш с Геррманном (1964) привлекли в качестве добавочного вспомогательного метода для оценки температуры материнской рапы содержание брома, в первую очередь на бессульфатном олигоценовом Верхнерейнском месторождении. При этом Брайтш и Геррманн предполагают 2-й и 3-й случаи изменения морской воды (обозначения по д'Ансу, 1967, см. ниже). В основу положены следующие факты. Содержание брома увеличивается в процессе концентрирования (испарения), оно по-существу является мерой этого процесса; температурный коэффициент изоморфной смесимости брома в случае каменной соли сравнительно мал и им можно пренебречь; температурные коэффициенты растворимости сильвина и карналлита напротив очень велики и имеют положительное значение. Поэтому в системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ начало и конец садки сильвина соответственно - начало и конец садки карналлита совершенно определенно зависят от концентрации и температуры.

Соответствующие диаграммы, которые приводятся в цитируемых работах Брайтша и Геррманна, позволяют, таким образом, по содержанию брома в "начальном" и "конечном" сильвине соответственно - в "начальном" и "конечном" карналлите установить температуру выделения этих минералов. Непосредственно на месторождении можно установить по меньшей мере "начальные" разности названных минералов. "Конечные" кристаллы сильвина совпадают с "начальными" карналлитами. "Конечный" карналлит, соответствующий законченному процессу испарения, в калийной залежи обычно не встречается, в противном случае встречался бы и бишофит. В большинстве своем "конечный" карналлит месторождения соответствует моменту разбавления рапы.

Первичный характер материала отобранных проб подтверждается, по Брайтшу и Геррманну (1964), парагенетическими бромными отно-

шениями. Только с использованием такого рода проб были определены по изложенному выше методу следующие температуры.

Таблица I8

Сводные результаты косвенного определения температуры в соляных пробах из месторождений на Верхнем Рейне, по Брайтшу и Германну, I964/5

| Горизонт по Штурмфелю, 1943 | Вид проб | Месторождение (рудник) | Число исследованных проб | Температура C° (среднее значение) |
|---|---|---|---|---|
| | Сильвинит | Буггинген | I8 | 5I±5 |
| | | Амелие | II | 45±5 |
| | | Марие-Луизе | I6 | 42±5 |
| | | Теодоре | 5 | 29±5 |
| | | Рудольф и Алекс | 6 | 23±5 |
| | Сильвинит | Буггинген | 6 | 32±5 |
| | | Амелие | II | I7±5 |
| | | Марие-Луизе | 6 | I0±5 |
| | | Теодоре | 3 | I±5 |
| | | Рудольф и Алекс | I | 3±5 |
| | Сильвинит | Буггинген | 9 | I7±5 |
| 2–4 см над базисом | Карналлит | Амелие | I | 47 |
| 7–8 см над базисом | | | I | 49 |
| 8,5–I0 см над базисом | | | I | 4I |
| среднее | | | 3 | 45±5 |

Установленные температуры колеблются от I±5 до 5I±5°C в случае сильвинов и от 4I до 49°C в случае карналлитов. При рассмотрении температурных колебаний, которые, вообще говоря, значительны, возникает вопрос, в какой мере влияют на весь метод притоки, оттоки и перемещения растворов внутри бассейна.

Важные соображения по рассматриваемому методу высказал

д'Анс в 1967 и 1968 гг. Он выделяет две возможности садки сильвина: а) при изотермическом испарении; б) при охлаждении в достаточной мере выпаренной морской воды. Д'Анс показал, что при охлаждении образуется осадок с большим содержанием сильвина (порядка 73–83%), чем при испарении (например, при 45°С – 41% сильвина)[1]. В соответствии с высоким содержанием сильвина в породах Верхнерейнского месторождения последние сформировались в ходе процесса б). Далее д'Анс, руководствуясь сечением диаграммы системы $Na_2Cl_2 - K_2Cl_2 - MgCl_2 - H_2O$, показывает, что отношение $MgCl_2:K_2$ в растворе, насыщенном по NaCl, зависит от степени концентрации раствора, а это определяет, при какой температуре начнется кристаллизация сильвина в процессе охлаждения. Требуемая степень концентрации различна для двух случаев процесса обессульфачивания морской воды, о которых речь пойдет ниже.

Помимо этого, содержание брома в солях, а также в их материнской рапе зависит от стадии испарения и от отношения $MgCl_2:K_2$ в морской рапе (предварительно сконцентрированной морской воде). Так как при охлаждении отношение $MgCl_2:Br_2$ вряд ли меняется, то и содержание брома в выпавших солях остается практически независимым от температуры кристаллизации. Как известно, зависимость коэффициента распределения от температуры невелика .

Д'Анс (1967) выделяет следующие случаи обессульфачивания (метаморфизации) морской воды.

I) поступление $CaCl_2$, т.е.

$$MgSO_4 + CaCl_2 \longrightarrow MgCl_2 + CaSO_4$$ (на примере реки Иордан).

При этом отношение $Mg:K_2$ сохраняется постоянным;

2) поступление бикарбонатных вод, т.е.

$$MgSO_4 + 2Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCa(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2H_2O + CO_2.$$

При этом сохраняется постоянным отношение $MgCl_2:K_2$;

3) восстановление сульфата до сульфида с удалением $H_2S$ или выпадением серы. При этом, как и во втором случае, сохраняется отношение $MgCl_2:K_2$.

Присутствие доломита и небольших количеств $CaCl_2$ в марки-

I) Эти соображения и близкие данные получены много раньше М.Г.Валяшко и Р.С.Раскиной (1953) (примечание редактора).

рующих глинах Верхнерейнского месторождения вряд ли служит доказательством какого-то определенного типа изменения морской воды в Верхнерейнской лагуне. По Гиллеру и Келлеру (1965) в маркирующих глинах присутствуют различные представители ряда доломит - анкерит. Очень вероятно, что доломит глин возник под воздействием растворов хлорида магния на известковый шпат. Об этом говорит отношение $MgCl_2$:$CaCl_2$ = 1:3-5, хотя первоначально поровый раствор содержал гораздо больше $MgCl_2$, чем $CaCl_2$ . Обессульфачивание морской воды произошло, вероятно, гораздо раньше. Какой именно случай метаморфизации имел место на Верхнерейнском месторождении, пока еще не совсем ясно. Д'Анс (1968) предположил изменение по типу I на основании следующих фактов. Хлориды, которые осаждаются из испаряющейся морской воды, метаморфизованной по типу I, в противоположность хлоридам, кристаллизующимся из нормальной или метаморфизованной по типу 2 или 3 морской воды, имеют содержание брома в среднем в 1,345 раза меньше. Если же принять среднее содержание брома в "начальном" сильвине нижней калийной залежи Верхнерейнского месторождения равным 0,32, а в галите - 0,032 вес.% и положить в основу I-й тип метаморфизации, то сильвин, выделившийся на той же стадии испарения из нормальной морской воды или из морской воды, метаморфизованной по 2-му или 3-му типам, должен содержать 0,43, а парагенетический галит - 0,043% брома. Как раз такие содержания характерны для галита в низах пласта Стассфурт, сложенных первичным карналлитом. Отсюда, по д'Ансу, следует, что температурные диаграммы Брайтша и Геррманна (1964/65 гг.) не адекватны для Верхнерейнского месторождения. Диаграммы эти рассчитаны для 2-го или 3-го типов метаморфизации, которые здесь не имели места. На какую величину в этом случае отличаются содержания брома, можно показать на следующем примере.

Вес.% Br в сильвине и карналлите, выпавших из метаморфизованной морской воды при 25°C

| | "Начальный" сильвин | "Конечный" сильвин | "Начальный" карналлит |
|---|---|---|---|
| Метаморфизация по I-му типу | 0,2246 | 0,2353 | 0,1676 |
| Метаморфизация по 2-му и 3-му типам | 0,2861 | 0,3486 | 0,248 |

Учитывая все эти возражения, следует осторожно подходить к температурам Верхнерейнской соляной лагуны, рассчитанным Брайтшем и Геррманном в 1964–1965 гг.

Установленное Брайтшем и Геррманном (1964/65) региональное увеличение содержания брома с запада на восток трактуется д'Ансом (1968) как результат прогрессирующего испарения перемещавшихся в этом направлении растворов.

Предыдущим была показана проблематика как таковая. Причем ни в коей мере не умаляется заслуга Брайтша, обратившего внимание на возможность такого рода температурных определений.

## Литература


1. D'Ans J. Über die Bildung und Umbildung der Kalisalzlagerstätten. Die Naturwissenschaften 34 (1947) 295–301.
2. D'Ans J. Bemerkungen zu Problemen der Kalisalzlagerstätten. Kali und Steinsalz 4 (Heft 11, 1967) 369–386.
3. D'Ans J. Einige theoretische Unterlagen zur Behandlung der Fragen über kie Bildungsbedingungen der oberrheinischen Kalisalzlagerstätten. Kali und Steinsalz 5 (Heft 1, 1968) 1–5.
4. D'Ans J. und Freund, H.E. Versuche zur geochemischen Rinneitbildung. Kali und Steinsalz 1 (Heft 6, 1954) 3–9.
5. D'Ans J. und Höfer, P. Untersuchungen an Brom. Angewandte Chemie 47 (1934) 71–74.
6. D'Ans J. und Kühn, R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. Kali 34 (1940) 42–46, 59–64, 77–83; dgl. 38 (1944) 167–169.
7. D'Ans J. und Kühn, R. Bemerkungen zur Bildung und zu Umbildungen ozeanischer Salzlagerstätten. Kali und Steinsalz 3 (Heft 3, 1963) 69–84.
8. Baar A. Entstehung und Gesetzmässigkeiten der Fazieswechsel im Kalilager am Südharz (11). Bergakademie 4 (1952) 138–150.
9. Baar A. Untersuchungen des Bromgehalts im Zechsteinsalz. Bergbau-Technik 4 (1954) 284–288.
10. Baar A. Zur stratigraphischen Orientierung im Kalibergbau durch den Bromtest. Bergbau-Technik 5 (1955) 40–47.

I1.Baar C.A. Der Bromgehalt als stratigraphischer Indikator in Steinsalzlagerstätten. N.Jagrb.f.Min., Mh. 1963, 143-145.

I2.Baar C.A. Der Bromgehalt im Steinsalz als stratigraphischer und genetischer Indikator im norddeutschen Zechstein. Z.deutsch.geol.Ges. 115 (1963) 572-608 (erschienen 1966).

I3.Baar C.A. Bromine investigations on Eastern Canada salt deposits. Second Symposium on Salt, vol.one (Jon L.Rau, Editor). The Northern Ohio Geolog. Soc., Inc. Cleveland/Ohio 1966, 276-292.

I4.Baar C.A. und Kühn, R. Der Verdegang der Kalisalzlagerstätten am Oberrhein. N.Jahrb.f.Mineral., Abh. 97 (1962) 289-336.

I5.Behne Walter. Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. Geochim.et Cosmochim. Acta 3 (1953) 186-214.

I6.Bloch M.R. und Schnerb, J. Über das $Cl^-/Br^-$ - Verhältnis und die Verteilung des Br-Ions in Mutterlaugen und Bodenkörpern während der Eindampfung von bromhaltigen Chlorid-Lösungen. Bull.Research Council Israel 3 (1953) 151-158.

I7.Boeke H.E. Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagerstätten. Z.Krist. 45 (1908) 346-391.

I8.Braitsch O. Mineralparagenesis und Petrologie der Stassfurtsalze in Reyershausen. Kali und Steinsalz 3 (1960) 1-14.

I9.Braitsch O. Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer Verlag 1962.

20.Braitsch O. Bromine and rubidium as indecators of environment during sylvite and carnallite deposition of the Upper Rhine Valley Evaporites. Second Symposium on Salt, vol. one (Jon L. Rau, Editor) The Northern Ohio Geological Soc., Inc. Cleveland/Ohio 1966, 293-301.

21.Braitsch O. Rubidium und Brom als Indikatoren der Bildungsbedingungen der Oberrein-Kalisalze. III. Internationales Kalisymposium 1965, Teil II, Leipzig 1967 (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie) 65-85.

22. Braitsch O. und Herrmann, A.G. Zur Bromverteilung in salinaren Salzgesteinen bei 25°C. Die Naturwissenschaften 49 (1962) 346.

23. Braitsch O. und Herrmann, A.G. Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten, Teil I. Geochim. et Cosmochim. Acta 27 (1963) 361-391. - dgl. Teil II ebenda 28 (1964) 1081-1109.

24. Braitsch O. und Herrmann, A.G. Konzentrations-, Dichte- und Temperaturverteilung in der unteroligozänen Salzlagune des Oberrheins. Geolog. Rundschau 54 (1965) 344-356.

25. Dellwig L.F. Hopper crystals of halite in the Salina of Michigan. Amer.Mineral. 38 (1953) 730-731.

26. Dellwig L.F. The Muschelkalk salt at Heilbronn, Germany. Second Symposium on Salt, vol. one (Jon L. Rau, Editor). The Northern Ohio Geological Soc., Inc. Cleveland/Ohio 1966, 328-334.

27. Dittrich E. Zur Gliederung der Werra-Serie (Zechstein I ) im Werra-Kaligebiet. Ber.Geolog.Gesellschaft 6 (1962) 296-301.

28. Elert K.H. Probleme von Mineralparagenesen im Kaliflöz "Stassfurt". Freiberger Forschungshefte C 231 (Keipzig 1968) 153-168.

29. Feit W. Über Kaliummagnesiumbromid. Journ. f. prakt. Chem. 39 (1898) 373.

30. Gottesmann W. Eine häufig auftretende Struktur des Halits im Kaliflöz Stassfurt. Geologie 12 (1963) 576-581.

31. Gunzert G. Die "obere Bituminöse Zone" im Bereich der Kalisalzlagerstätte von Buggingen (Baden). Kali und Steinsalz 3 (Heft 4, 1961) 111-118.

32. Haslam J., Allberry, E.C. and Moses, G. The bromine content of the Cheshire salt deposit and of some borehole and other brines. Analyst 75 (1950) 352-356.

33. Hentschel J. Die Faziesunterschiede im Flöz Stassfurt des Kalibergwerks Königshall-Hindenburg. Kali und Steinsalz 3 (heft 5, 1961) 137-157.

34. Herde W. Progressive und deszendente Vorgänge bei der Sedimentation der Riedel-Gruppe (Zechstein 3). Z. deutsch.

geol. Ges. 105 (1953) 686-688.

35.Herrmann A.G. Geochemische Untersuchungen an Kalisalzlagerstätten im Südharz. Freiberger Forschungshefte C 43, Berlin 1958.

36.Herrmann A.G. Geochemische Untersuchungen am einem Vorkommen von Fasersteinsalz. Beitr. zur Mineralogie u. Petrographie 10 (1964) 374-378.

37.Hiller J.-E. und Keller, P. Untersuchungen an den Lösern der Kalisalzlagerstätte Buggingen. Kali und Steinsalz 4 (Heft 6, 1965) 190-203.

38.Hiller, J.-E. und Keller, P. Zonare Laugeneinschlüsse im Steinsalz von Buggingen/Baden. N.Jahrb.f.Mineral., Mh. 1965, 159-166.

39.Hofrichter E. Zur Stratigrapie, Fazies und Genese der Ronnenberg-Gruppe und Anhydritmittelzone (Zechstein 3) in Nordwestdeutschland. Dissertation Kiel 1960.

40.Holser W.T. Bromide geochemistry of salt rocks. Second Symposium on Salt, vol. one (Jon L. Rau, Editor). The Northern Ohio Geological Soc., Inc., Cleveland/Ohio 1966, 248-275.

41.Jankowski G. und Jung, W. Deszendenzen im Leinesteinsalz des südöstlichen Harzvorlandes und ihre Beziehungen zu den "Auslaugungzresten". Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. A, Geol. Paläont. 11 (1966) 199-207.

42.Jung W. Nochmals zum Sangershäuser Anhydrit (Zechstein 2). Geologie 15 (1966) 443-460.

43.Jung W. Über Gesteinstypen, Faziesdifferenzierungen und zyklisch-rhythmische Sedimentation im deutsch-polybschen Zechztein. 23. International Geological Congress, Proceedings, vol.8 -1968) 211/25.

44.Jung W. und Lorenz, S. Die Ausbildung des Stassfurtsteinsalzes (Na 2) im südöstlichen Harzvorland. Bergakademie 20 (1968) 509-515.

45.Knieg N. Zur Tektonik des westlichen Schlotheimer Grabens (Thüringer Becken) unter besonderer Berücksichtigung der Untertageafschlüsse des Kaliwerkes Volkenroda-Pöthen. Abhandl. Deutsche Akad. der Wiss. Berlin, Klasse f. Chemie, Geologie und Biologie Jahrg. 1956, Nr.6. Akademie-Verlag, Berlin 1958.

46. Konitz O., Oettel, S. und Jahne, H. Zur Feinstratigraphie des Werra-Salinars im thüringischen Werra-Kaligebiet unter besonderer Berücksichtigung des Kaliflözes Thüringen und seiner Genese. Z.f. angewqndte Geologie 14 (1968) 578-587.

47. Kühn R. Petrographische Studien am Jahresringen im Steinsalz. Jortschr. Mineral. 32 (1953) 90-92.

48. Kühn R. Tiefenberechnung des Zechsteinmeeres nach dem Bromgehalt der Salze. Z.deutsch.geol.Gesellsch. 105 (1953) 646-663.

49. Kühn R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehalts nichtprimärer Hartsalze oder Sylvinite aus Carnallitit. Kali und Steinsalz 1 (Heft 9, 1955) 3-16.

50. Kühn R. Mineralogische Fragen der in den Kalisalzlagerstätten vorkommenden Salze. Ein Querschnitt durch die Probleme ozeanischer Salzlager. Kaliumsymposium 1955. Internationales Kali-Institut Bern 1956, 51-105.

51. Kühn R. Führung durch das Kalibergwerk Neuhof-Ellers, obere Sohle, nebst einigen Beiträgen zur Petrographie des Werra-Fulda-Kalireviers. Fortschr.Mineral. 35 (1957) 60-81.

52. Kühn R. Die chemische Zusammensetzung des Koenenits nebst Bemerkungen über sein Vorkommen und über Faserkoenenit. N.Jahrb.Mineralog., Abh. 97 (1961) 112-141.

53. Kühn R. Rubidium als geochemisches Keitelement bei der lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen. N.Jahrb.Mineralog., Mh.1963, 107-115.

54. Kühn R. Das Boracitvorkommen von Lüneburg im Lichte neuerer genetischer Vorstellungen. Sonderheft der VFMG "Funde und Fundmöglichkeiten in Niederdeutschland". Heidelberg 1964, 18-24.

55. Kühn R. Die kombinierte Ausdeutung von Rb- und Br-Gehalten zur lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Sylvin. Kurzref. 43. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, September 1965 Hannover, 28-29.

56. Kühn R. Mineralogisch-petrographische Beiträge (bei der Befahrung des Kalibergwerkes Hansa, Empelde). Fortschr. Mineralog. 43 (1966) 122-144.

57. Kühn R. Zu den mineralogisch-petrographischen Verhältnissen (des Kaliwerkes Siegfried-Fiesen). Fortschr.Mineralog. 43 (1966) 153-187.

58. Kühn R. Mineralogisch-petrographische Beiträge zur Exkursion in das Kali- und Steinsalzbergwerk Riedel. Fortschr. Mineralog. 43 (1966) 194-205.

59. Kühn R. Gechemistry of German potash salts. Special Paper Nr.88 of the U.S.Geolog.Soc. (Saline Deposits, editor Richard B.Mattox) 1968, 427-504.

60. Kühn R. Der Einfluss mineralogisch-geochemischer Untersuchungen auf die Vorstellungen zur Bildung von Kalisalzlagerstätten. Ber.deutsch.Ges.geol.Wiss. B,Miner.Lagerstättenf. 13 (1968) 193-217.

61. Kühn R. Combined evaluation of Br- and Rb-contents for the genetic characterization of carnallites and sylvite rocks. Paper (Lecture) International Symposium on the Geology of Saline Deposits, Hannover May 1968. UNESCO Paris, in press.

62. Kühn R., Roese, K.-L. und Gaertner, R. Fabianit $CaB_3O_5(OH)$, ein neues Mineral. Kali und Steinsalz 3 (Heft 9, 1965) 285-290.

63. Kühn R. und Schaacke, I. Vorkommen und Analyse der Boracit- und Ericaitkristalle aus dem Salzhorst von Wathlingen-Hänigsen. Kali und Steinsalz 1 (Heft 11, 1955) 33-42.

64. Kühn R. und Schwerdtner, W. Nachweis deszendenter Vorgänge während der Entstehung der Leine-Serie des deutschen Zechsteins. Kali und Steinsalz 2 (Heft 11, 1959) 380-383.

65. Langbein R. und Seidel, G. Zur Frage des Sangerhäuser Anhydrits. Geologie 9 (1960) 778-787.

66. Löffler J. Die Carnallitgesteine des Raumes Aschersleben-Schiestedt. Freiberg.Forschungshefte C 87, Berlin 1960.

67. Lotze Fr. Steinsalz und Kalisalze, Geologie. Berlin 1938.

68. Lindberg H.-L. Occurence of bromine in carnallite and sylvite

from Utah and New Mexico. Amer.Mineralogist 31 (1946) 486-494.

69.Linn K.O. and Adams, S.S. Barren halite zones in potash deposits Carlsbqd, New Mexico. Second Symposium on Salt, vol. one (Editor Jon L. Rau). The Northern Ohio Geological Soc., Inc. Cleveland/Ohio 1966, 59-69.

70.Manger G. Die praktische Anwendung der Bestimmung des Bromgehaltes im Steinsalz zur Horizontierung bei Tiefbohrungen und Untertage- Aufschlüssen der Gewerkschaft Baden in Buggingen (Südbaden). Jb.geol. Landesamt Baden-Württemberg 5 (1961) 279-292.

71.McIntosh R.A. and Wardlaw, N.C. Barren halite bodies in the sylvinite mining zone at Esterhazy, Saskatchewan. Canad.Journ. of Earth Sciences 5 (1968)1221-1238.

72.Raup O. Bromine distribution in some halite rocks of the Paradox Member, Hermosa Formation, in Utah. Second Symposium on Salt, vol.one (Jon L. Rau, Editor). The Northern Ohio Geological Soc., Inc. Cleveland/Ohio 1966, 236-247.

73.Reinold P. Beitrag zur Geochemie der ostalpinen Salzlagerstätte Tschermaks mineralog. u. petrograph. Mitt. (Dritte Folge 10 (1965) 505-527.

74.Richter-Bernburg G. Zur Frage der absoluten Geschwindigkeit geologischer Vorgänge. Die Naturwissenschaften 37 (1950) 1-8.

75.Richter-Bernburg G. Über salinare Sedimentation. Z.deutsch. geol.Ges. 105 (1953) 593-645.

76.Richter-Bernburg G. Salzlagerstätten. In: Lehrbuch der angewandten Geologie. Bd.2, Teil 1, herausgegeben von A.Bentz und H.-J. Martini. Stuttgart 1968, 918-1061.

77.Roth H. Die stratigraphische Stellyng des Carnallit-Sylvinit-Lagers der Kalisalzlagerstätte Hohenfels südwestlich Sehnde (Hannover). Roemeriana 1 (Dahlgrün-Festschrift), Clausthal-Zellerfeld 1954, 329-334.

78.Schachl E. Das Muschelkalksalz in Südwestdeutschland. N.Jahrb. Geol.u.Paläontol., Abh. 98 (1954) 309-394.

80.Schmidt R. Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Dteinsalz und Gips. Dissertation Kiel 1911. (Druck Wilhelm Knapp, Halle).

81.Schobert Erich. Über die Kristallisation von Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium aus Schmelzen und wässrigen Lösungen. Dissertation Leipzig 1912. (Druck Robert Neske, Borna-Leipzig).

82.Schulze G. Beitrag zur Stratigraphie und Genese der Steinsalzserien I-IV des mitteldeutschen Zechsteins unter besonderer Berücksichtigung der Bromverteilung. Freiberg. Forschungshefte A 123 (Mineralsalze ozeanischen Ursprungs, Symposium) 1958, 175-196.

83.Schulze G. Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den mitteldeutschen Steinsalzlagetn des Zechsteins. Freib. Forschungshefte C 83, Berlin 1960.

84.Schulze G. und Seyfert, H. Der Bromgehalt an der Basis des Leinesteinsalzes und seine Beziehung zur Faziesdifferenzierung im Flöz Stassfurt. Z.f.angewandte Geologie 5 (1959) 62-69.

85.Schwerdtner W. Untersuchungen an bunten Augensalzen in der Ronnenberg-Gruppe (Zechstein 3) von Hannover. Kali und Steinsalz 3 (Heft 8, 1962) 265-275.

86.Schwerdtner W.M. Genesis of potash rocks in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation of Saskatchewan. Bull.Amer. Assoc.Petrol.Geol. 48 (1964) 1108-1115.

87.Simon P. Feinstratigraphische und paläogeographisch-fazielle Untersuchungen des Stassfurt-Steinsalzes (Zechstein 2) im Kalisalzbergwerk "Königshall-Hindenburg". Gelo.Jahrb. 84 (1967) 341-366.

88.Sturmfels E. Das Kalisalzlager von Buggingen (Südbaden). N.Jahrb.f.Mineral., Abh. A 78 (1943) 131-216.

89.Tollert H. Die kinetische und stationäre Bestimmung von Lösungsgleichgewichten leichtlöslicher Salze und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratations-enthalpien. Z. physik.Chem. (Neue Folge) 6 (1956) 242-260.

90. Waljaschko M.G. Geochemistry of bromine in the processes of qalt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion. Geochemistry 6 (1956) 570-589. (a translation of Геохимия).

91. Waljaschko M.G. Die wichtigsten geochemischen Parameter für die Bildung der Kalisalzlagerstätten. Freiberg. Forschungshefte A 123 (Mineralsalze ozeanischen Ursprungs, Symposium) 1958, 197-235.

92. Waljaschko M.G. Geochemische Gesetzmässigkeiten der Entstehung der Kalisalzlagerstätten. Verlag der Moskauer Universität 1962 ( Übersetzung aus dem Russischen von der Zentralen Forschungsstelle für die Kaliindustrie/Institut für Chemie und Technologie der Mineralsalze der T.H. für Chemie, Leuna Merseburg).

93. Wardlaw N.C. Bromide in some Middle Devonian salt rocks of Alberta and Saskatchewan. Third International Williston Basin Symposium, Regina 1964, 270-273.

94. Wardlaw N.C. Carnallite-Sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan. Geological Soc. of America Bull. 79 (1968) 1273-1294.

95. Wardlaw N.C. and Schwerdtner, W.M. Halite-Anhydrite seasonal layers in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan, Canada. Geological Soc. of America Bull. 77 (1966) 331-342.

96. Wardlaw N.C. and Watson, D.W. Middle Devonian salt formations and their bromide content, Elk Point Area, Alberta. Canad. Journ. of Earth Sciences 3 (1966) 263-275.

В.Рейхенбах и Г.Бём

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В СЕРИИ ЛЕЙНЕ (ЦЕХШТЕЙН 3) И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ГЕНЕЗИСА КАЛИЙНОЙ СОЛЯНОЙ ЗАЛЕЖИ "ПЛАСТ РОННЕНБЕРГ" БЛОКА КАЛЬВЕРДЕ (ГДР)[1)]

## Введение

В 1961-1966 гг. в области блока Кальверде проводились поиски и разведка на калийные соли. В рамках этих работ Рейхенбахом (15) было проведено геолого-стратиграфическое исследование отложений цехштейна, опираясь на керновый материал многочисленных буровых скважин. Минералого-петрографическое изучение пород залежи калийных солей "пласт Ронненберг" и пород, сопровождающих эту залежь, проводилось Г.Бёмом (6). Подробное изложение результатов этой работы, проводившейся под руководством профессора, доктора Ф.Хайде, Йена (ГДР), появится в журнале " *Chemie der Erde* "

Настоящая статья знакомит с полученными в ходе работ результатами по распределению брома в отложениях серии Лейне. При исследовании были использованы мономинеральные фракции проб с целью выяснения распределения брома в отдельных соляных минералах. При разделении в тяжелых жидкостях невозможно получить совершенно чистые мономинеральные фракции. В связи с этим усредненные содержания брома экстраполировались, по методу д'Анса и Р.Кона (1), на чистые соляные минералы.

## Географический и геологический обзор

Блок Кальверде располагается севернее Магдебурга. Его основная часть находится в области между Эльбой и западной государственной границей ГДР.

В геологическом отношении блок Кальверде расположен между Флехтингским поднятием (палеозойский фундамент) на юге и Альтмаркской впадиной на севере. Он образует клиновидный блок между разломом Хальденслебен ЗСЗ-ВЮВ простирания (разлом на северной окраине Флехтингского поднятия) и разломом Гарделеген СЗ-ЮВ простирания (южная граница Альтмаркской впадины).

В области блока над фундаментом развиты отложения красного

1) Перевод с немецкого В.И.Борисенкова и Н.С.Петровой

лежня, цехштейна, триаса и юры до доггера. Они несогласно перекрываются отложениями кайнозоя. У южного разлома дотретичные пласты крутопадающие и высоко надвинуты на фундамент.

Цехштейн здесь представлен соляными отложениями (фация бассейна). Последовательность слоев в сериях Верра и Стассфурт почти полностью соответствует нормальному стассфуртскому разрезу. В серии Лейне, а также в более молодых отложениях цехштейна (цехштейн 4 и 5) наблюдаются значительные отклонения от нормального ганноверского разреза.

Нормальный разрез серии Лейне

Серия Лейне (рис.I) начинается с серой соляной глины, которая подразделяется на глинистую и доломитовую части. Серая соляная глина перекрывается "главным ангидритом" (A 3), который подразделяется на восемь зон. Доломит-магнезитовая ангидритовая порода местами содержит гнезда красного карналлита, а также каменной соли. Над главным ангидритом находится "базальная соль" ( Na 3$\alpha$ ). Обычно она окрашена в коричнево-оранжевые цвета, однако часто содержит прослои темно-серой и грязно-коричневой окраски. В нижних частях разреза довольно сильно доломитизирована. Как правило, по направлению к кровле увеличивается количество бесцветной и светло-серой соли, пронизанной тонкими ангидритовыми прослойками. Переход к слоистой соли (Na 3$\beta$ 1 ) не выдержан по горизонтали и выражен не отчетливо. Слоистая соль мелко- и среднезернистая, чаще всего светло-серая и бесцветная. Местами появляются бледно-коричневые и слабоокрашенные красные и оранжевые разности каменной соли. В целом слоистая соль пронизана выдержанными ровными прожилками ангидрита, мощностью от I до 2 мм, реже до I см. Петрографические исследования показали также наличие в них полигалита и кизерита.

Снизу вверх выделяют:

"нотно"-слоистую соль Na 3$\beta$ 1 (I) с "нотно"-слоистовидными скоплениями сульфатов;

широкополосчатую слоистую соль Na 3$\beta$ 1 (2)

и узкополосчатую слоистую соль Na 3$\beta$ (3) с равномерными сульфатными прожилками на расстоянии от I до I0 см.

Последняя характерна и для галитовых горизонтов пласта Ронненберг.

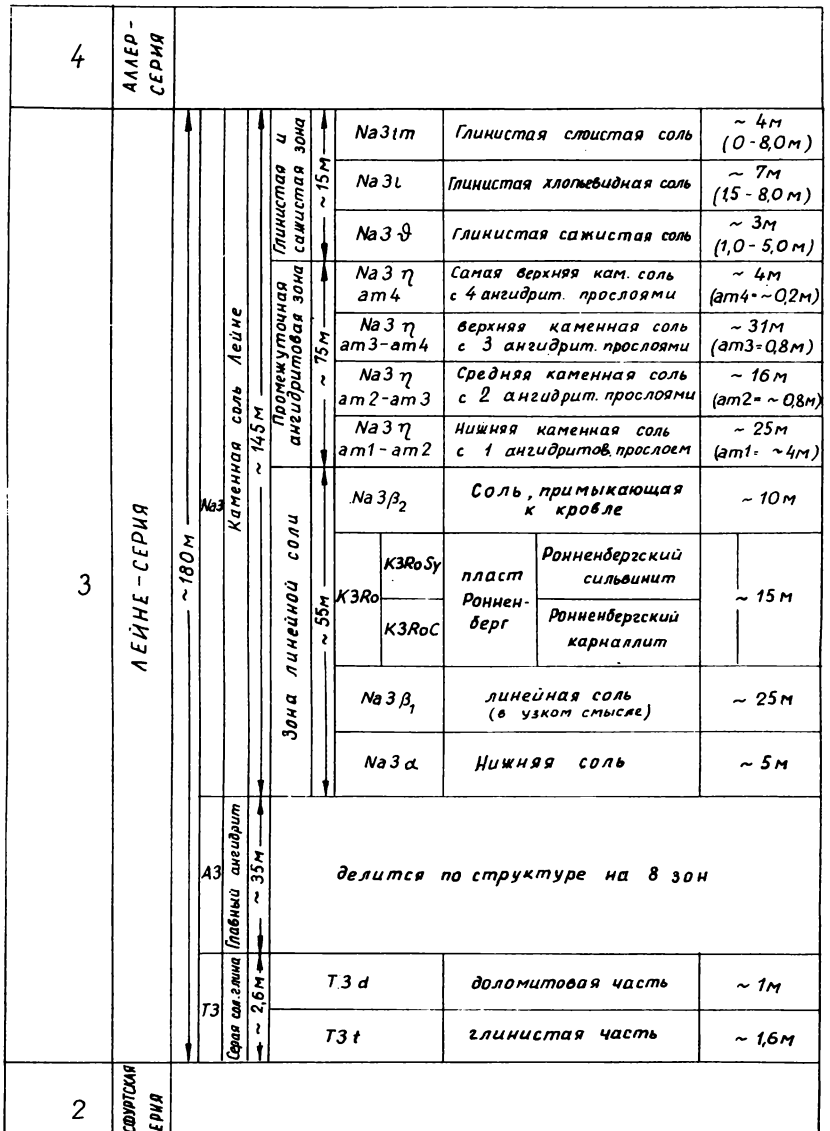



Рис. 1

Нормальный разрез серии Лейне на блоке Кальверде (по Рейхенбаху)

Слоистую соль часто пронизывают прослои кристаллического галита мощностью от I до I0 см. Они встречаются, кроме того, внутри пласта Ронненберг, а также в соли, перекрывающей пласт. Пласт Ронненберг ( K 3 Ro) отвечает главной фазе выделения калийных солей в прогрессивной части разреза серии Лейне. Область распространения пласта делится ангидритовыми валами на отдельные участки. Один из них располагается в середине и на западе блока Кальверде. Здесь пласт Ронненберг сложен сильвинитом и карналлитом; отличается бедностью сульфатами и однообразным минеральным составом. Он состоит из различных по мощности слоев сильвинита (I–30 см) или карналлита (до 80 см), которые залегают согласно с каменной солью зоны слоистой соли. Карналлит всегда располагается под сильвинитом, иногда он отсутствует. Мощность пласта, особенно в связи с различной мощностью внутренних прослоев каменной соли (от I до ~ 200 см), резко меняется. Расчленение пласта по маркирующим слоям, ангидритовым прослоям, группам слоев или подобного рода признакам невозможно. Предположительно слои калийных солей по периферии выклиниваются, в частности меняются слагающие их породы (сильвинит или карналлит). Судя по мощности и развитию каменной соли (зоны слоистой соли) и по результатам подсчета ангидритовых прослоев, отложение калийных солей по периферии бассейна началось и закончилось раньше, чем в центре, и было в целом незначительно. В отношении морфологии пласта между периферией и центром бассейна нет разницы, тем не менее зоны разубоживания появляются только в центральной части.

Отложения, перекрывающие пласт ($Na\ 3\beta 2$), представляют собой I0-метровую пачку каменной соли, которая по своему облику сходна со слоистой солью под пластом Ронненберг. Каменная соль большей частью мелко- и среднезернистая, реже крупнозернистая. Вблизи пласта она содержит более или менее равномерные сульфатные прослои, залегающие с интервалом от 0,5 до нескольких см и уменьшающиеся к кровле. Окраска каменной соли варьирует от бесцветной до светло-серой, иногда она окрашена в светло-коричневые и бледно-красные тона. Верхней ее границей является основание первого ангидритового прослоя ( $am\ 1$ ), который залегает горизонтально и отчетливо фиксируется геологическими наблюдениями. Между ним и глинисто-сажистой зоной, являющейся кровлей серии Лейне, находит-

ся промежуточная ангидритовая зона ( $Na\,3_n$ ).

Она характеризуется появлением четырех ангидритовых прослоев, между которыми выделяется нижняя, средняя, верхняя и самая верхняя каменная соль. Кроме четырех ангидритовых прослоев в этой зоне в качестве другого характерного признака появляется резкая цветная граница.

В то время как каменная соль выше второго ангидритового прослоя большей частью окрашена в коричневые и оранжевые тока, каменная соль ниже второго прослоя, как правило, отличается серыми тонами либо бесцветна. Эта цветная граница (цехштейн I до второго ангидритового прослоя цехштейна 3 - серая каменная соль; залегающий выше цехштейн 3 до 5 - красная каменная соль) генетически обусловлена. Она указывает на конец прогрессивного развития бассейна и увеличивающееся континентальное влияние.

Первый ангидритовый слой ($am_1$) местами пронизан гнездами и трещинами, заполненными сильвином, красным карналлитом и каменной солью. В зонах разубоживания он часто имеет максимальную мощность. В этих зонах "главный ангидрит" также имеет повышенную мощность.

Глинистая и "сажистая" зона по возрастающему количеству преимущественно красных глинистых хлопьевидных включений и слоев делится на глинисто-"сажистую" соль ( $Na\,3_v$ ), глинисто-хлопьевидную соль ( $Na\,3_b$ ) и глинистую соль ( $Na\,3tm$ ).

Бросается в глаза различная слоистость отложений серии Лейне. В то время как в слоистой соли наблюдаются равномерные ангидритовые прожилки, в нижней части зоны ангидритовых прослоев сульфатные слои слегка волнисты. Более поздние отложения исключительно редко содержат ангидритовые и глинистые прослои. Чаще всего здесь встречаются неравномерные хлопьевидные включения сульфатов и глины. Параллельно с незакономерным строением следует отметить наблюдающееся отчетливое укрупнение размера зерен.

## Распределение брома в соли серии Лейне

### Общая часть

Распределение брома исследовалось с целью более детального стратиграфического расчленения и генетического толкования разреза цехштейна. Из экономических соображений основное внимание уделялось пласту Ронненберг.

Бром, как известно, является одним из важнейших анионов морской воды. Она обогащается бромом преимущественно в остаточных растворах при испарении, в то время как часть брома изоморфно замещает хлор в хлоридах. Поскольку при прогрессирующем испарении содержание брома как в растворе, так и в кристаллизующихся солях повышается, то можно, например, по первичным солям делать вывод о стадии испарения их материнского рассола. На основании анализов по брому можно получать данные о вторичных процессах, вызванных метаморфизующими растворами. На подобные возможности указывают О.Брайтш и А.Г.Геррманн (8,9) , Р.Кюн (I2,I3) и особенно М.Г.Валяшко и другие, I962 (I9) . Работы этих ученых доказывают возможность использования бромного метода для генетических выводов. Однако показывают также проблематику этого метода.

Особую важность для решения генетических вопросов имеет тот факт, что при кристаллизации из одного раствора различными солянными минералами захватывается различное количество брома. В этой связи особое внимание придается парагенетическим соотношениям распределения брома:

$$Br_{кам.соль} : Br_{сильвин} : Br_{карналлит} = I : I0 : 7.$$

В последнее время эти соотношения были заново экспериментально получены О.Брайтшем и А.Г.Геррманном (8) .

Зная распределение брома между несколькими хлоридами, можно судить о том, является ли оно парагенетическим или непарагенетическим, а отсюда уже возможны различные генетические выводы. Во всяком случае, как отмечают О.Брайтш и А.Г.Геррманн, бромное соотношение $I_{кам.соль} : 7 \pm I_{карналлит}$, например, не всегда говорит о первичном или вторичном возникновении минеральных парагенезисов. Парагенетическое бромное соотношение показывает только то, что минеральные компоненты кристаллизовались одновременно из одного раствора...

Для вторичного минерального парагенезиса характерно как парагенетическое, так и непарагенетическое бромное соотношение...

В качестве основного критерия первичной или вторичной природы соляной породы должны использоваться абсолютные содержания брома. Солянные минералы, кристаллизовавшиеся из вторичных растворов, при парагенетических бромных соотношениях в общем будут иметь

более низкие содержания брома, чем при первичной кристаллизации из морской воды, так как при растворении соляной породы растворами, обедненными бромом или вовсе не содержащими его, в распоряжении находится лишь бром хлоридных соляных минералов .

Относительно сильвинитовых пород Р.Кюн (12) в этой связи пришел к выводу, что, например, при вторичной или десцендентной перекристаллизации соотношение распределения брома является большим, чем парагенетическое (например, 1:7 вместо 1:10 у сильвинита), потому что вследствие насыщения раствора галитом каменная соль большей частью не перекристаллизовывается и остается относительно богатой бромом, в то время как перекристаллизованная калийная соль в этом процессе теряет бром. Бромные соотношения будут меньше, чем парагенетические (1:12 вместо 1:10 у сильвинита), если, например, каменная соль выделяется из раствора, обедненного бромом.

Знание содержания брома в соляных осадках важно также и для практических целей. Это касается как технологии извлечения брома, так и его применения в качестве геохимического индикатора для стратификации соляных горизонтов, что было показано К.Бааром (3,4) и Г.Шульце (16) . Прежде всего поэтому бромный метод стал важным вспомогательным средством для геологической практики.

Обзор распределения брома в соли серии Лейне (рис.2)

В серии Лейне содержания Br / NaCl колеблются между 0,005 и 0,030% и редко достигают более высоких значений. Наиболее высокое содержание брома было установлено в зоне слоистой соли (0,024–0,030%). Здесь в самых нижних горизонтах отмечены самые низкие содержания (0,012–0,024%, в среднем 0,020%). В то же время в западной и центральной частях блока Кальверде, то есть в области основного распространения K 3 R₀, непосредственно над "главным ангидритом" наблюдаются относительно высокие значения брома (0,024–0,028%), которые затем быстро снижаются. Таким образом, минимум содержания брома обнаруживается лишь в основании слоистой соли и характеризуется значениями 0,018–0,020% (в среднем). В разрезах по окраине области распространения пласта K 3 R₀ и в области его отсутствия бромный минимум располагается непосредственно над ангидритом. Самые низкие содержания (0,012–0,016%) уста-

Распределение брома в соли серии Лейне блока Кальверде

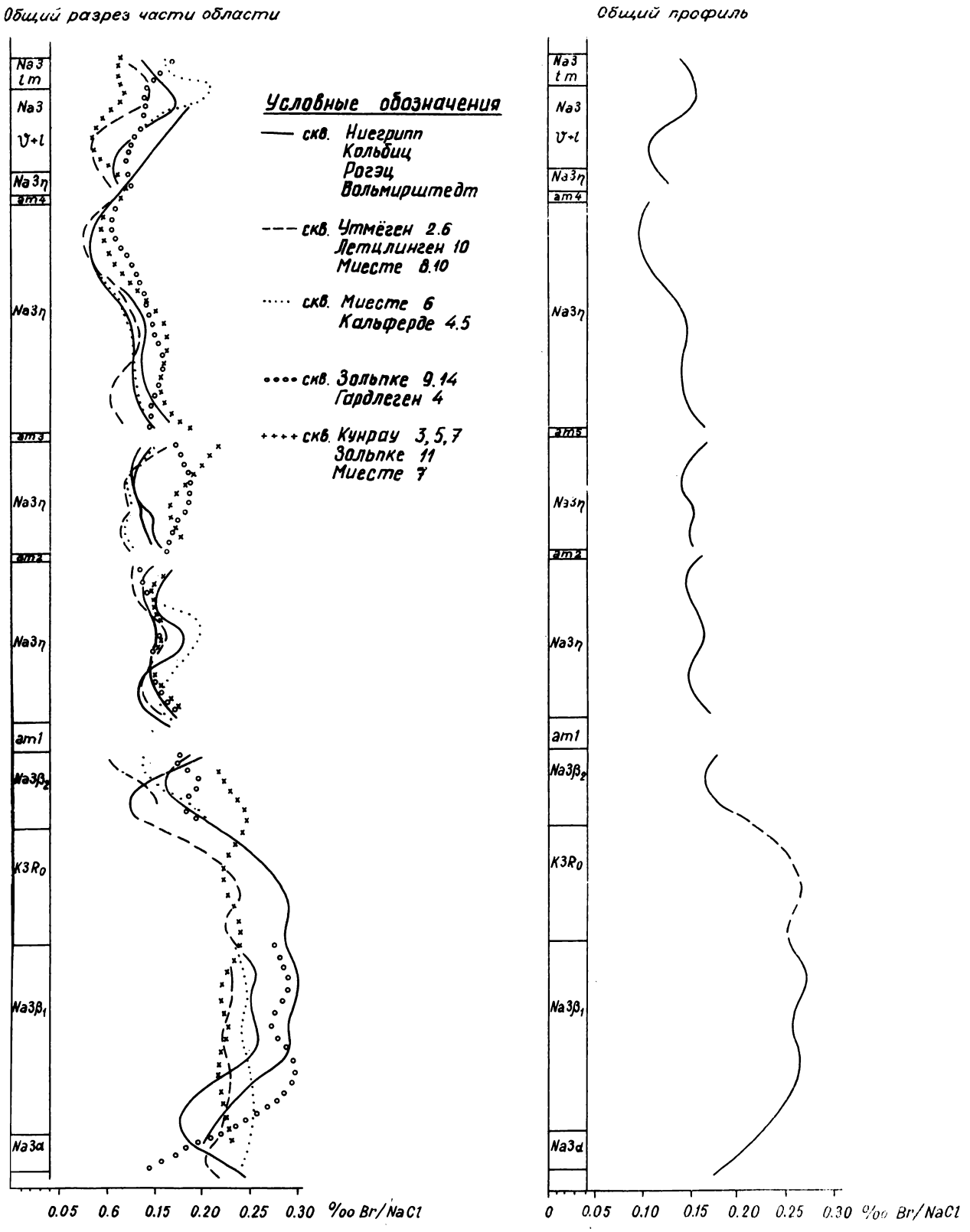



Рис. 2

новлены при этом на северной окраине пласта, в то время как в нижней части и в области отсутствия пласта содержания брома колеблются между 0,020–0,024%.

Таким образом, содержания брома в основании соли серии Лейне подобны содержаниям в прежде исследованных областях на блоке Кальверде и значительно выше теоретически ожидаемых содержаний брома в начале осаждения каменной соли (К.А.Баар, 1966) (4). Локальные различия в бромных разрезах, по-видимому, связаны с палеогеографическими условиями.

В слоистой соли значения содержаний брома быстро поднимаются от минимума в основании (в среднем) 0,020%) до 0,026%), оставаясь затем приблизительно одинаково высокими.

Как правило, под пластом Ронненберг появляются два плоских максимума. Непосредственно под пластом содержание брома в общем несколько падает. В слоях каменной соли пласта Ронненберг можно установить в карналлитовой части залежи незначительный подъем (0,025–0,030%), а в сильвините (кровля пласта) общий спад, указывающий на начинающийся десцендентный период развития. В соли, перекрывающей пласт, содержания брома снижаются до 0,016% (в среднем). Лишь непосредственно под первым ангидритовым прослоем можно вновь установить возрастание.

В скважинах с разубоженным K 3 Ro и в областях отсутствия пласта пластовый горизонт обнаруживается третьим плоским максимумом.

В зоне ангидритовых прослоев во всех разрезах снизу вверх наблюдается общий спад содержаний брома. В отдельных скважинах обнаруживаются отклонения, однако они имеют лишь местное значение и обусловлены узко ограниченными, "случайными" проникновениями растворов, которые вызвали также возникновение карналлитовых гнезд и залечивание трещин карналлитом. Совместное рассмотрение отдельных профилей по частям блока Кальверде не обнаруживает практически никаких локальных различий (рис.2).

Между прослоями ангидрита в нижней половине соответствующего слоя каменной соли содержание брома обнаруживает плоский максимум (0,014–0,016 Br/NaCl). Вблизи ангидритового прослоя установлены относительно высокие содержания брома, которые, как уже указывал Г.Шульце, 1960 (16), объясняются, по всей вероятности,

влиянием вторичных процессов (проникновение растворов).

В глинистой и "сажистой" зоне на границе глинисто-хлопьевидной и глинистой соли в большинстве случаев отмечается совершенно отчетливый максимум содержаний брома (0,015%), который, вероятно, соответствует пластам Ридель и (или) Альберт в районе Ганновера.

Распределение брома в соли серии Лейне позволяет расчленить ее на две части. Внизу зона слоистой соли с пластом Ронненберг, где обнаруживаются высокие значения брома (0,025%), вверху (над пластом Ронненберг и соответственно над первым ангидритовым прослоем) постоянно отмечаются относительно низкие содержания (0,014%), убывающие кверху. Кривая распределения брома расчленена плоскими минимумами и максимумами. Резкий перелом на кривой наблюдается у пласта Ронненберг.

## Распределение брома в породах залежи калийных солей "пласт Ронненберг" и вмещающих отложениях

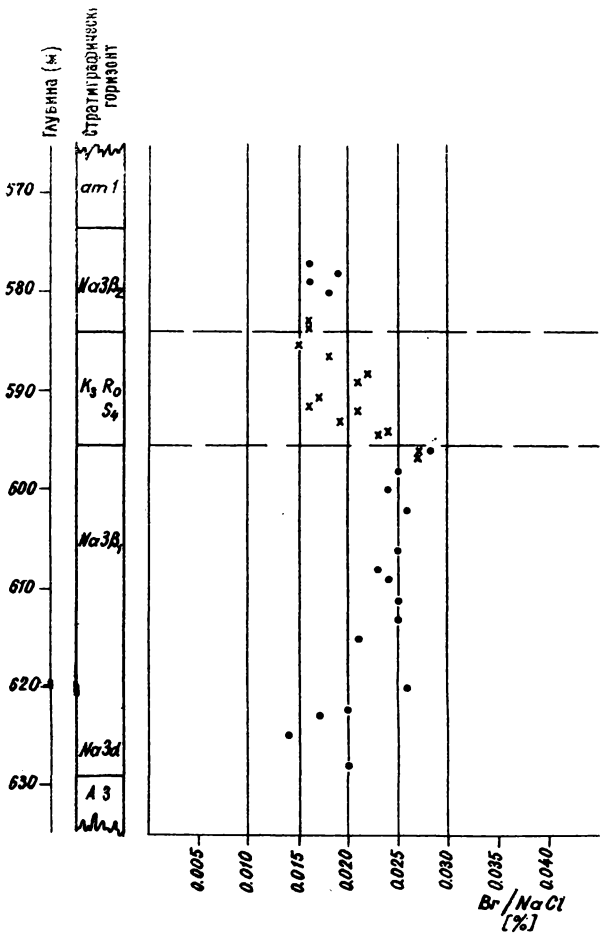
Содержание брома в каменной соли цехштейна определялось по 30 скважинам на всем блоке Кальверде. Дополнительно было детально изучено распределение брома в залежи калийных солей и в калийных минералах. Остановимся на этом подробнее.

### Бром в галите зоны слоистой соли и в пропластах каменной соли внутри карналлитовых и сильвиновых пород

Как уже упоминалось, в области серии Лейне содержания Br/NaCl варьируют приблизительно между 0,005 и 0,03% с максимумом под пластом Ронненберг. В его основании содержания Br/NaCl составляют около 0,025–0,03% (рис.3,4)[1]. Ряд разрезов окраинных

I) Условные обозначения к рис.3–17:

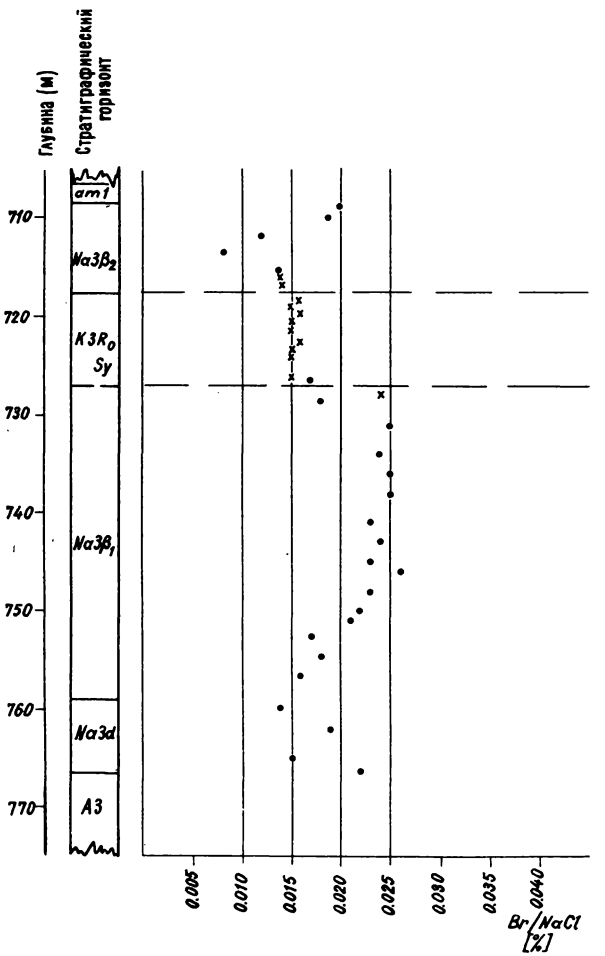
| | | |
|---|---|---|
| • | | Содержания брома в каменной соли по В.Рейхенбаху; |
| × | | Содержания брома в каменной соли по Г.Бёму; |
| ⌇× | | Содержания брома в прослоях кристаллического галита. |
| Br/n | Br/NaCl | – бром в галите, |
| Br/sy | Br/*sylvin* | – бром в сильвине, |
| Br/c | Br/*carnallit* | – бром в карналлите, |
| • – – – • – – – • | | – бром в галите из прослоев каменной соли, |
| ▲ ___ ▲ ___ ▲ | | – бром в галите из прослоев сильвина, |
| ▲ ▲ – – ▲ | | – бром в сильвине. |




*Скважина Ниёврипп 8/62*

Рис.3

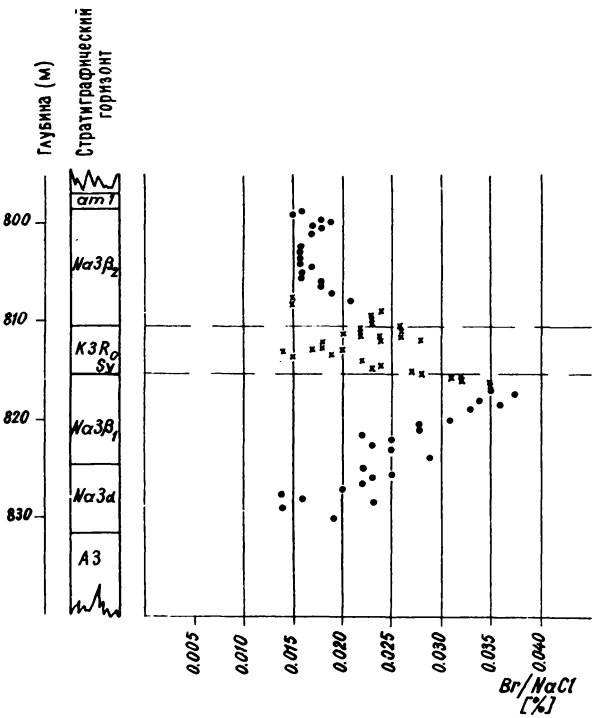
Распределение брома в галите цикла Лейне (область: Na3d - Na3$\beta_1$ - K3$R_0$ - Na3$\beta_2$)




*Скважина Ниеврипп 3/61*

Рис. 4

Распределение брома в галите цикла Лейне (область: $Na3d - Na3\beta_1 - K3R_0 - Na3\beta_2$)

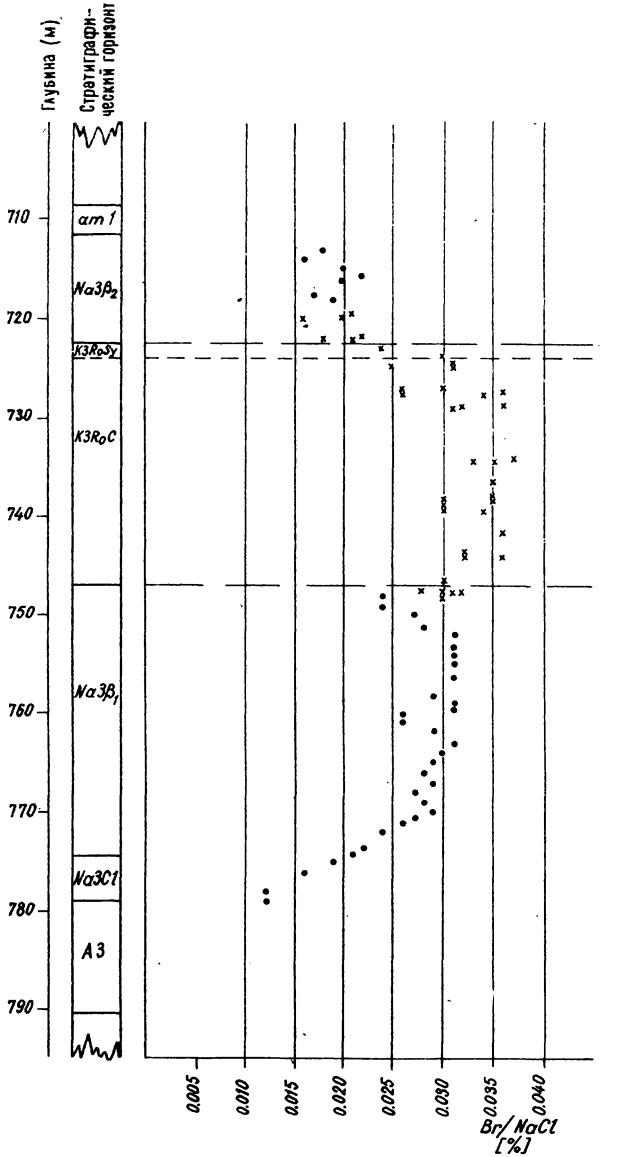



*Скважина Гарделеген 4/64*

Рис. 5

Распределение брома в галите цикла Лейне

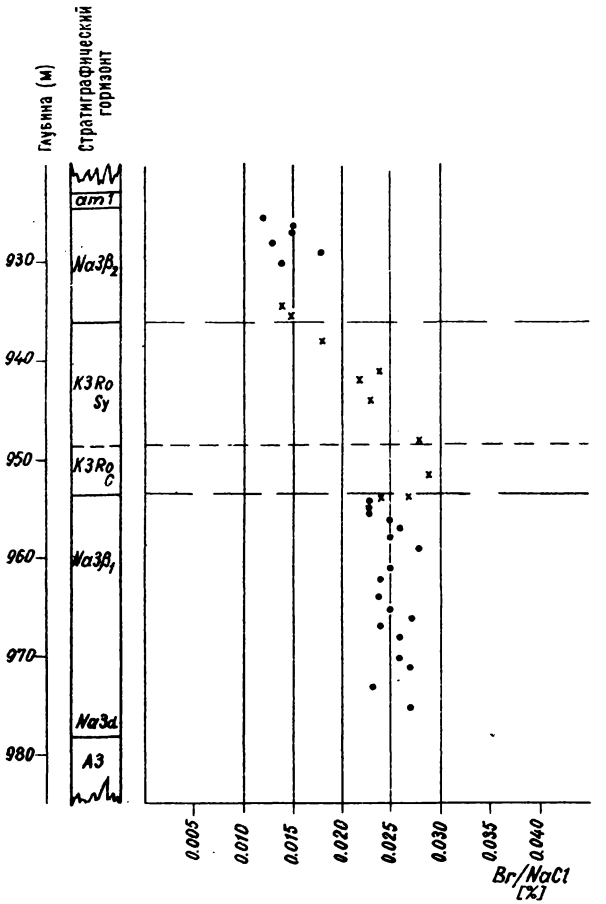
(область: $Na3\alpha - Na3\beta_1 - K3R_0 - Na3\beta_2$)




*Скважина Зольпке 14/65*

Рис. 6

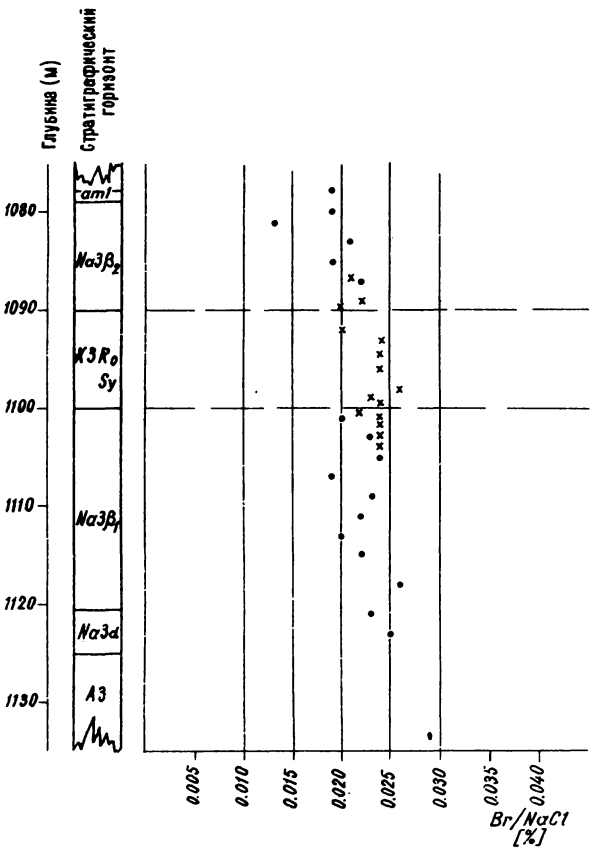
Распределение брома в галите цикла Лейне (область: $Na3\alpha$ - $Na3\beta_1$ - $K3R_0$ - $Na3\beta_2$)




*Скважина Миесте 6/63*

Рис.7

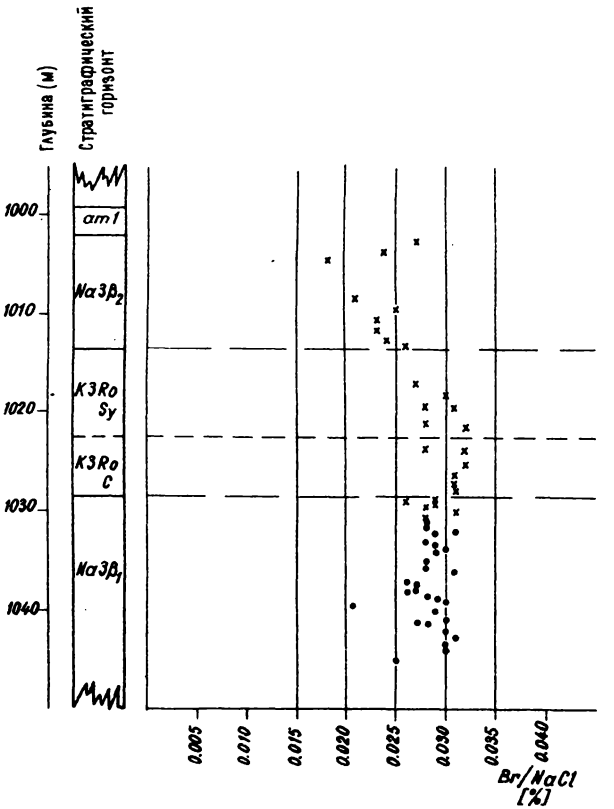
Распределение брома в галите цикла Лейне
(область: $Na3\alpha$-$Na3\beta_1$-$K3R_0$-$Na3\beta_2$)




*Скважина Кальферде 4/63*

Рис. 8

Распределение брома в галите цикла Лейне
(область: $Na3\alpha - Na3\beta_1 - K3R_0 - Na3\beta_2$)




*Скважина Зольпке 9/64*

Рис. 9

Распределение брома в галите цикла Лейне
(область: $Na3\beta_1$-$K3R_0$-$Na3\beta_2$)

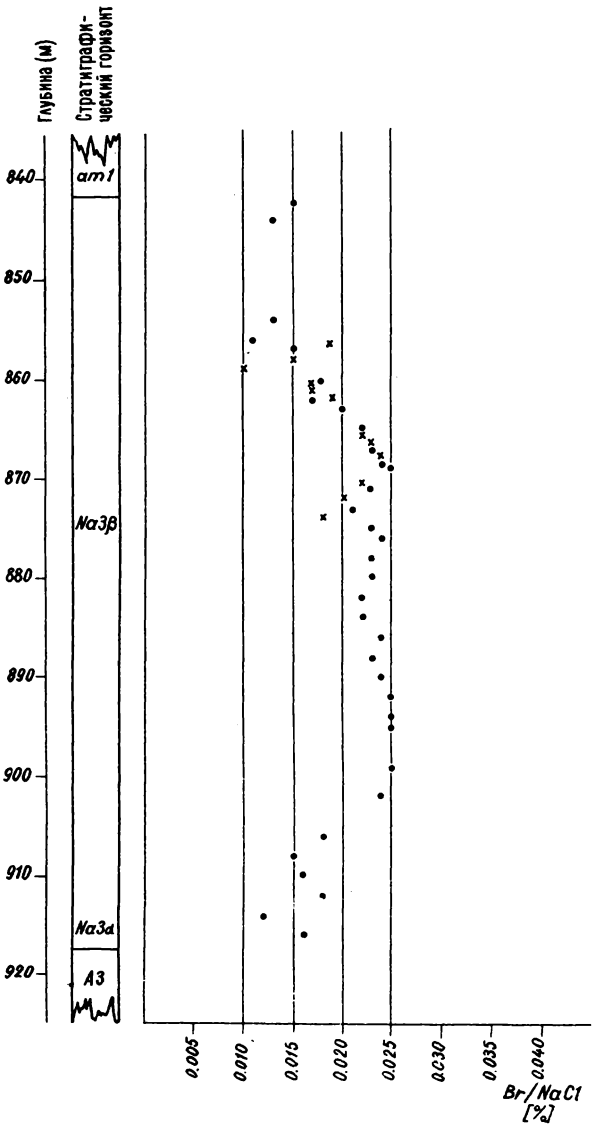
областей пласта $K\,3\,R_0$ на блоке Кальверде дает аналогичные соотношения (рис.5, 6).

За исключением некоторого, местами значительного, разброса значений по брому для соседних проб, другие разрезы обнаруживают повсеместно высокие содержания без тенденции к увеличению (рис.7-9).

Нередко встречаемое, локальное колебание значений по брому следует, вероятно, частично приписать непостоянным и обратимым изменениям концентраций рапы. По О.Брайтшу (7), например, в полностью изолированном краевом бассейне, периодически затопляемом, возможны прогрессивные и регрессивные периоды соленакопления (см. также у Р.Кюна (II)).

Необходимо указать также и на то, что карналлит, встречающийся в каменной соли в виде гнезд, завышает пересчитанные на NaCl содержания брома. С другой стороны, колебания значений по брому связаны с появлением различных генераций каменной соли. Так, часто встречающиеся залежи кристаллического галита имеют более низкие содержания брома, чем окружающая каменная соль. Они возникли значительно позднее из обедненных бромом растворов и "затушевывают" достоверное и ожидаемое при увеличивающейся интенсивности испарения возрастание брома под пластом Ронненберг. Разрезы без калийных солей (рис.10, II) также позволяют обнаруживать в этом горизонте максимум содержаний брома. Они соответствуют области пласта (максимум солености).

Упомянутое высокое содержание брома в каменной соли серии Лейне непосредственно над "главным ангидритом" известно также в Ганноверском калийном районе. Оно объясняется Р.Кюном запасом более высококонцентрированных растворов до известной степени унаследованных от стассфуртской серии. Также по О.Брайтшу (7), не доказано, происходил ли вынос из краевого бассейна остаточных высококонцентрированных растворов стассфуртского времени. Аномально высокие содержания брома в более поздней каменной соли непосредственно над "главным ангидритом" отвергают вероятность такого процесса. Скорее следует считаться с устойчивым перекрытием концентрированной донной рапы разбавленными растворами притоков таким образом, что отток не захватывал этих старых остаточных растворов.




*Скважина Нигерипп 11/63*

Рис. 10

Распределение брома в галите цикла Лейне

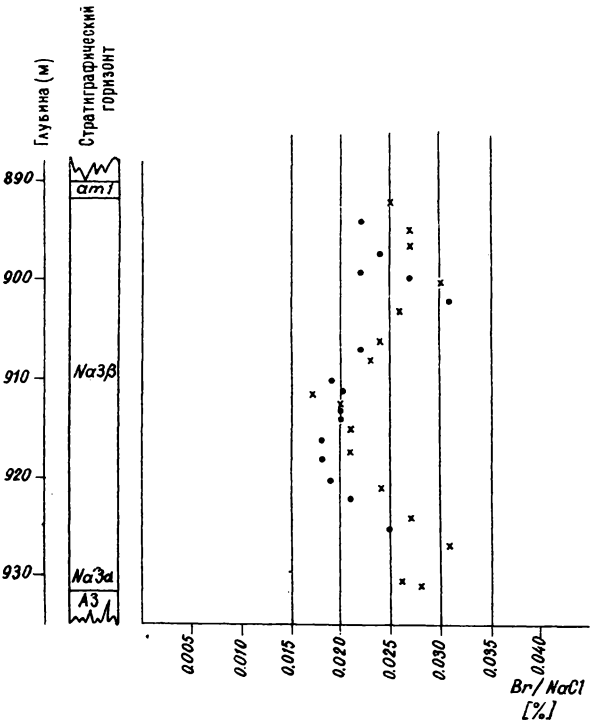
область: Na3α-Na3β ( K3$R_0$ - не обнаружен)

Наличие предварительно сконцентрированных растворов, которые смешивались с новыми притоками (2) , могло бы объяснить также много меньшую мощность более молодой каменной соли ниже пласта Ронненберг по сравнению с более древней каменной солью под пластом Стассфурт. Однако это предположение находится в противоречии с более новыми результатами исследований, касающихся стассфуртского пласта. К.Денер, К.Г.Элерт, К.Кох и Р.Метцинг (10) установили, что процессы преобразования, давшие современный облик пласту Стассфурт, происходили в цехштейновое время и закончились перед седиментацией уплотняющейся серой соляной глины. Однако этим самым исключается нахождение большей части освобожденных растворов в солеродном бассейне.

По результатам геологических исследований в области блока Кальверде, особенно при учете палеогеографических условий ко времени возникновения серой соляной глины, "главного ангидрита" и слоистой соли, также можно предположить как многократное высыхание бассейна, так и существенное разбавление рапы при его затоплении (15) .

На бромных кривых непосредственно под пластом Ронненберг обнаруживаются два максимума. Это можно объяснить стадиями разбавления на фоне общего процесса прогрессивного развития, ведущего к образованию калийных солей. Особенно бросается в глаза снижение содержания брома, часто проявляющееся непосредственно у подошвы пласта. Это связано при некоторых обстоятельствах с устанавливаемыми петрографически (6) процессами преобразования солей метаморфизующими растворами. Они способствовали сильвинитизации основания карналлита и частично происходившему повторному растворению этой возникшей "сильвинитовой подошвы" растворами, не насыщенными по KCl.

Содержания брома в слоях каменной соли внутри пласта Ронненберг имеют тенденцию к снижению от подошвы к кровле. Последнее особенно отчетливо выражено в сильвинитовом горизонте (рис.3, 7, 9). Правда, в слоях каменной соли в карналлите сначала часто отмечается тенденция к возрастанию, однако она меняется на обратную с приближением к сильвинитовому горизонту. Тенденция к снижению содержания брома в каменной соли переходной области карналлит-сильвинит, а также прежде всего в сильвините весьма




*Скважина Кунрау 3/63*

Рис.11

Распределение брома в галите цикла Лейне
область: Na3α-Na3β ($K3R_0$ - не обнаружен)

показательна. Она объясняется, вероятно, десцендентным воздействием растворов с низким содержанием брома на калийную залежь. Это подтверждает вывод, сделанный ранее на основании других соображений о том, что имеющийся в настоящее время сильвинит возник предположительно из карналлита вследствие частичного его растворения, регионально различного по интенсивности.

Вследствие уменьшения содержаний брома в каменной соли по направлению к кровле его концентрация, составляющая у основания пласта 0,025–0,030%, снижается на границе с перекрывающей солью до 0,012–0,022%. Этот спад устанавливается также и в соответствующем горизонте исследованных разрезов без калийных солей (рис.10, 11). Поэтому на основании аномалий бромных кривых, так же как и по петрографическим данным, можно делать заключение о природе зон разубоживания. Они возникли благодаря десцендентным процессам, поскольку уменьшение или стабилизация содержания брома, связанные с растворением и выносом калийных солей, возможны, по д'Ансу, Р.Кюну и Е.Диттриху (см.у Р.Кюна (12) ), лишь на участках, где происходил значительный отток концентрированной рапы и замена ее разбавленной морской водой.

В целом можно установить, что частично прерываемое прогрессивное развитие бассейна в период отложения слоистой соли закончилось с образованием пласта Ронненберг. Вероятно, вслед за формированием пласта произошло разбавление растворов, явившееся причиной преобразования и всеобщего регионального растворения калийных солей и приведшее к осаждению перекрывающей соли. Заметное увеличение содержания брома непосредственно под первым ангидритовым прослоем можно объяснить вторичным влиянием растворов.

## Бром в карналлите и сопутствующем галите

По различным скважинам были взяты и исследованы на бром пробы из отдельных прослоев калийных солей в области слоистого карналлита.

Полученные при этом значения распределения брома в нескольких пробуренных профилях показаны в **табл.1** . Рассматриваемая часть пласта имеет содержания 0,206–0,328% Br/карналлит. Большинство значений колеблется между 0,29 и 0,32%. Этим самым содержания брома в большинстве своем доказывают, что карналлит является первичным выделением. О.Брайтш (7) , например, в первичных слоис-

Таблица I

Распределение брома в галите, сильвине и карналлите пласта Ронненберг, а также во вмещающей слоистой соли $Na_3\beta_1$ и $Na_3\beta_2$

| Стратиграфический горизонт | Проба | Номер пробы по керну | вес.% Br/галлит | Br/сильвин | Br/карналлит | Br/гал. : Br/сильв. : Br/карнал. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | | | Скважина Золпке 14/65 | | | |
| | $34a_2$ | I | 0,02I | | | |
| | 34 | I | 0,020 | | | |
| | $34a_I$ | I | 0,0I6 | | | |
| | $34a_2$ | I | 0,22 | | | |
| | 33 | I | 0,0I8 | | | |
| | $33a_I$ | I | 0,02I | | | |
| | 32 | 2 | 0,02I | 0,240 | | I : II |
| | 3I | 2 | 0,024 | | | |
| | 30 | 2 | 0,02I+ | 0,264 | | I : I2 |
| | 29 | 3 | 0,030 | | | |
| | 28 | 3 | 0,063++ | | 0,273 | I : 4 |
| | $26a_2$ | 4 | 0,03I | | | |
| | 26 | 4 | 0,025 | | | |
| | $26a_I$ | 4 | 0,03I | | | |
| | 25 | 4 | 0,070++ | | 0,328 | I : 5 |
| | 24 | 4 | 0,026+ | 0,3I0 | | I : I2 |
| | 23 | 4 | 0,054 | | 0,322 | I : 6 |
| | $22a_3$ | 5 | 0,030 | | | |
| | $22_2$ | 5 | 0,026 | | | |
| | $22a_2$ | 5 | 0,036 | | | |
| | $22_I$ | 5 | 0,026 | | | |
| | $22a_I$ | 5 | 0,034 | | | |
| | 2I | 6 | 0,042++ | | 0,3I2 | I : 7 |
| | $20a_2$ | 6 | 0,036 | | | |
| | 20 | 6 | 0,032 | | | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $20a_I$ | 6 | 0,031 | | | |
| | I9 | 7 | 0,028++ | | 0,313 | I : II |
| | I7 | 7 | 0,044++ | 0,320 | 0,320 | I : 7 |
| | $I6a_2$ | 9 | 0,037 | | | |
| | I6 | 9 | 0,033 | | | |
| | $I6a_I$ | 9 | 0,035 | | | |
| | I5 | I0 | 0,035 | | | |
| | I4 | I0 | 0,051++ | | 0,305 | I : 6 |
| | $I3a_2$ | II | 0,035 | | | |
| | I3 | II | 0,030 | | | |
| | $I3a_I$ | II | 0,035 | | | |
| | I2 | I2 | 0,033++ | | 0,304 | I : 9 |
| | $IIa_2$ | I2 | 0,030 | | | |
| | II | I2 | 0,030 | | | |
| | $IIa_I$ | I2 | 0,034 | | | |
| | 9 | I4 | 0,036 | | | |
| | 8 | I4 | 0,049++ | | 0,290 | I : 6 |
| | $7a_2$ | I5 | 0,032 | | | |
| | 7 | I5 | 0,032 | | | |
| | $7a_I$ | I5 | 0,036 | | | |
| | 6 | I6 | 0,034++ | | 0,253 | I : 7 |
| | 5 | I6 | 0,030 | | | |
| | 4 | I6 | 0,068++ | | 0,236 | I : 3 |
| | 3 | I6 | 0,031 | 0,260 | | I : 8 |
| | $2a_2$ | I7 | 0,028 | | | |
| | 2 | I7 | 0,030 | | | |
| | $2a_I$ | I7 | 0,032 | | | |
| | $Ia_2$ | I7 | 0,031 | | | |
| | I | I7 | 0,030 | | | |
| | $Ia_I$ | I7 | 0,030 | | | |

+) Галит из сильвинита.

++) Галит из карналлитита.

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Скважина Золпке 9/64 | | |
| | 28 | 30I | 0,027 | | |
| | 26 | 307 | 0,0I8 | | |
| | 25 | 3I0 | 0,02I | | |
| | 24 | 3II | 0,025 | | |
| | 23 | 3I2 | 0,023 | | |
| | 22 | 3I3 | 0,023 | | |
| | 2I | I | 0,024 | | |
| | 20 | 2 | 0,026 | | |
| | I8 | 2 | $0,062^{++}$ | 0,298 | I : 5 |
| | I7 | 3 | $0,056^{++}$ | 0,275 | I : 5 |
| | I6 | 4 | 0,027 | | |
| | I5 | 5 | 0,030 | | |
| | $I4_2$ | 5 | 0,033 | | |
| | $I4_I$ | 5 | 0,03I | | |
| | $I2_2$ | 7 | 0,028 | | |
| | $I2_I$ | 7 | 0,033 | | |
| | $II_2$ | 8 | 0,028 | | |
| | $II_I$ | 8 | 0,032 | | |
| | I0 | 8 | $0,063^{++}$ | 0,305 | I : 5 |
| | 9 | 9 | 0,032 | | |
| | 8 | I0 | $0,060^{++}$ | 0,298 | I : 5 |
| | 7 | II | 0,03I | | |
| | 6 | II | 0,03I | | |
| | 5 | I2 | $0,058^{++}$ | 0,303 | I : 5 |
| | 4 | I2 | 0,03I | | |
| | $3_3$ | I3 | 0,029 | | |
| | $3_2$ | I3 | 0,026 | | |
| | $3_I$ | I3 | 0,029 | | |

Продолжение таблицы I

| I | : | 2 | : | 3 | : | 4 | : | 5 | : | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 | | I3 | | 0,028 | | | | |
| | | I | | I3 | | 0,03I | | | | |
| | | $I_9$ | | 330 | | 0,028 | | | | |
| | | $I_8$ | | 333 | | 0,030 | | | | |
| | | $I_7$ | | 336 | | 0,025 | | | | |
| | | $I_6$ | | 339 | | 0,029 | | | | |
| | | $I_5$ | | 342 | | 0,029 | | | | |
| | | $I_4$ | | 345 | | 0,029 | | | | |
| | | $I_3$ | | 348 | | 0,02I | | | | |
| | | $I_I$ | | 354 | | 0,03I | | | | |

Скважина Кольбин 6/62

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | I | 0,0I9 | | | | | | |
| 7 | 2 | 0,023 | | | | | | |
| 6 | 2 | 0,0I8+ | 0,202 | | I | : | II | |
| 5 | 4 | 0,036++ | | 0,296 | I | | : | 8 |
| 4 | 6 | 0,034++ | | 0,299 | I | | : | 8 |
| 3 | 7 | 0,036++ | | 0,296 | I | | : | 8 |
| 2 | 7 | 0,050++ | | 0,244 | I | | : | 5 |
| I | I0 | 0,028 | | | | | | |

+) Галит из сильвинита.

++) Галит из карналлитита.

тых карналлититах рудника Кенигсхалль-Хинденбург (пласт Стассфурт) также нашел 0,3% Br/карналлит. Большая часть значений, установленных в ронненбергском карналлитите, совпадает как с этими данными, так и с содержаниями Br/карналлит, теоретически установленными О.Брайтшем для первичных месторождений с экстремальным обеднением $MgSO_4$. Р.Кюн (II) на примере ронненбергского карналлитита поля Фюрстенхалль калийного рудника Зигфрид-Гиссен приводит содержания брома в карналлите, которые также варьируют между 0,3005 и 0,3116% и, по его мнению, располагаются в первичной области. (Правда, в силу геологической обстановки он рассматривает этот карналлит как вторичное выделение из инфильтрационных растворов, карналлитизирующих пласт Ронненберг).

Однако после петрографических исследований на блоке Кальверде можно сделать вывод, что на карналлит влияли и преобразовывали его различные по силе метаморфизующие растворы. Этим, возможно, объясняются также более низкие по сравнению с полученными О.Брайтшем теоретическими значениями содержания брома в карналлите. Большинство соотношений распределения Br/NaCl:Br/карналлит также подтверждают сделанный выше вывод. За исключением нескольких строго парагенетических соотношений I:7±I, наиболее часто встречаются значения I:5. Только отдельные пробы дают соотношения распределения брома, которые меньше парагенетических (I:9 и I:II в скважине Золтке I4 в табл.I). Здесь речь идет о заполнении трещин карналлитом. Этот более молодой вторичный карналлит имеет по сравнению с карналлитом старым более низкие абсолютные содержания брома.

Содержания Br/NaCl внутри слоев карналлитита часто располагаются в интервале 0,035... 0,05%, причем в редких случаях следует отметить экстремальные значения, с одной стороны, 0,028% и, с другой стороны, 0,068% Br/NaCl. Рассчитанные О.Брайтшем (7) значения для галита, кристаллизующегося вместе с карналлитом из растворов, почти совершенно свободных от $MgSO_4$, составляют 0,033-0,039% Br/NaCl, т.е. лишь частично совпадают с приведенными выше. Если не принимать во внимание возможные, но очень незначительные погрешности в данных по брому, вызванные наличием бромсодержащих жидких включений (8), то причиной отдельных очень высоких содержаний брома в галите могут быть аналитические неточности, так как

Таблица 2

Распределение брома в галите и сильвине пласта Ронненберг, а также во вмещающей слоистой соли $Na\,3\beta_1$ и $Na\,3\beta_2$

| Стратиграфический горизонт | Пробы | Номер пробы по керну | вес.% Br/галит | вес.% Br/сильвин | Br/галит : Br/сильвин |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | Скважина Нигрипп 3/61 | | | |
| | 24 | I | 0,0I4 | | |
| | 23 | 2 | 0,0I4 | | |
| | 22 | 3 | 0,0I3+ | 0,I69 | I : I3 |
| | 2I | 3 | 0,0I6 | | |
| | 20 | 4 | 0,0I5 | | |
| | I9 | 4 | 0,0I8+ | 0,I48 | I : 8 |
| | I8 | 5 | 0,0I8+ | 0,I54 | I : 9 |
| | $I7_3$ | 5 | 0,0I6 | | |
| | $I7_3$ | 5 | 0,0I7+ | 0,I57 | I : 9 |
| | $I7_I$ | 5 | 0,0I6+ | 0,I62 | I : I0 |
| | I6 | 6 | 0,0I5 | | |
| | I5 | 6 | 0,0I8+ | 0,I53 | I : 8 |
| | I4 | 7 | 0,0I5 | | |
| | I3 | 7 | 0,037+ | 0,I54 | I : 4 |
| | I2 | 8 | 0,026+ | 0,I47 | I : 6 |
| | II | 8 | 0,0I6 | | |
| | I0 | 9 | 0,0I7+ | 0,I53 | I : 9 |
| | 9 | 9 | 0,0I5 | | |
| | 8 | I0 | 0,023+ | 0,I55 | I : 7 |
| | 7 | I0 | 0,0I5 | | |
| | 6 | I0 | 0,0I6+ | 0,I47 | I : 9 |
| | 5 | I2 | 0,022+ | 0,I56 | I : 7 |
| | $4_2$ | I2 | 0,0I5 | | |
| | $4_I$ | I2 | 0,0I3+ | 0,I38 | I : I0 |
| | 3 | I2 | 0,0I7 | | |
| | 2 | I2 | 0,0I6+ | 0,I63 | I : I0 |
| | I | I4 | 0,024 | | |

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Скважина Нигриш 8/62 | | |
| | 70 | | 0,0I6 | | |
| | 7I | | 0,0I9 | | |
| | 72 | | 0,0I6 | | |
| | 73 | | 0,0I8 | | |
| | 23 | I | 0,0I6 | | |
| | 22 | I | 0,0I6 | | |
| | 2I | 2 | 0,0I5 | | |
| | 20 | 2 | 0,0I4+ | 0,I24 | I : 9 |
| | I8 | 3 | 0,0I8 | | |
| | I7 | 4 | 0,022 | | |
| | I6 | 5 | 0,0I6 | 0,I56 | I : I0 |
| | I5 | 5 | 0,02I | | |
| | I4 | 6 | 0,0I4+ | 0,I44 | I : I0 |
| | I3 | 6 | 0,0I7 | | |
| | I2 | 7 | 0,0I4+ | 0,I30 | I : 9 |
| | II | 7 | 0,0I6 | | |
| | I0 | 8 | 0,02I | | |
| | 8 | 9 | 0,0I3+ | 0,I47 | I : I2 |
| | 7 | 9 | 0,0I9 | | |
| | 6 | I0 | 0,0I6+ | 0,I80 | I : II |
| | 5 | I0 | 0,024 | | |
| | 4 | II | 0,023 | | |
| | 3 | II | 0,0I9+ | 0,I92 | I : I0 |
| | 2 | I2 | 0,027 | | |
| | I | I2 | 0,027 | | |
| | 74 | | 0,025 | | |
| | 75 | | 0,024 | | |
| | 76 | | 0,026 | | |
| | 77 | | 0,025 | | |
| | 78 | | 0,023 | | |
| | 79 | | 0,024 | | |
| | 80 | | 0,025 | | |

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 8I | | 0,025 | | |
| | 82 | | 0,02I | | |
| | 83 | | 0,026 | | |
| | 84 | | 0,020 | | |
| | 85 | | 0,0I8 | | |
| | 86 | | 0,0I4 | | |
| | 87 | | 0,020 | | |
| | | | Скважина Нигрипп 9/62 | | |
| | 20 | I | 0,0I4 | | |
| | I9 | 2 | 0,0I4 | | |
| | I8 | 3 | 0,020 | | |
| | I6 | 4 | 0,0I4+ | 0,I54 | I : II |
| | I5 | 4 | 0,0I9 | | |
| | I4 | 5 | 0,0I4+ | 0,I62 | I : II |
| | I3 | 5 | 0,0I6 | | |
| | I2 | 6 | 0,0I4 | 0,I54 | I : II |
| | II | 6 | 0,0I9 | | |
| | I0 | 7 | 0,022 | | |
| | 9 | 7 | 0,0I8+ | 0,202 | I : II |
| | 8 | 8 | 0,0I5+ | 0,I74 | I : II |
| | 7 | 8 | 0,024 | | |
| | 6 | 9 | 0,024 | | |
| | 5 | 9 | 0,0I4+ | 0,I58 | I : II |
| | 4 | 9 | 0,026 | | |
| | 3 | I3 | 0,032 | | |
| | 2 | I4 | 0,024 | | |
| | I | I5 | 0,026 | | |

+) Галит из сильвинита.

Таблица 3

Распределение брома в галите и сильвине пласта Ронненберг, а также во вмещающей слоистой соли $Na3\beta_1$ и $Na3\beta_2$

| Стратиграфический горизонт | Пробы | Номер пробы по керну | вес.% Br/галит | Br/сильвин | Br/галит : Br/сильвин |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | | Скважина Рогэц I5/62 | | |
| | 45 | | 0,020 | | |
| | 46 | | 0,020 | | |
| | 47 | | 0,0I4 | | |
| | 48 | | 0,0I7 | | |
| | 22 | I | 0,0I7 | | |
| | 2I | I | 0,0I4 | | |
| | 20 | I | 0,0I5+ | 0,I48 | I : I0 |
| | I9 | 2 | 0,0I4 | | |
| | I8 | 3 | 0,0I6 | | |
| | I7 | 4 | 0,0I6+ | 0,I28 | I : 8 |
| | I6 | 5 | 0,0I7+ | 0,I49 | I : 9 |
| | I5 | 6 | 0,0I6+ | 0,I50 | I : I0 |
| | I4 | 6 | 0,022 | | |
| | I3 | 7 | 0,0I9 | | |
| | I2 | 7 | 0,0I9+ | 0,I86 | I : I0 |
| | II | 8 | 0,023 | | |
| | I0 | 8 | 0,020+ | 0,200 | I : I0 |
| | 9 | I0 | 0,02I | | |
| | 8 | II | 0,02I | | |
| | 7 | I2 | 0,025+ | 0,238 | I : 9 |
| | 6 | I3 | 0,034 | | |
| | 5 | I3 | 0,030 | | |
| | 4 | I5 | 0,029 | | |
| | 3 | I5 | 0,023 | | |
| | 2 | I6 | 0,022 | | |
| | I | I6 | 0,024 | | |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Скважина Гарделеген 4/64 | | |
| | $58_2$ | I70 | 0,0I5 | | |
| | $58_I$ | I70 | 0,0I5 | | |
| | 58 | I | 0,024 | | |
| | 57 | I | 0,023 | | |
| | 56 | I | 0,023 | | |
| | 55 | I | 0,023 | | |
| | 54 | I | 0,023 | | |
| | 52 | 2 | 0,026 | | |
| | 50 | 2 | 0,022 | | |
| | 48 | 2 | 0,026 | | |
| | 47 | 2 | 0,026+ | 0,I72 | I : 7 |
| | 46 | 2 | 0,022 | | |
| | 44 | 2 | 0,020 | | |
| | 42 | 3 | 0,022 | | |
| | 40 | 3 | 0,022 | | |
| | 38 | 3 | 0,026 | | |
| | 37 | 3 | 0,033+ | 0,I74 | I : 5 |
| | 36 | 3 | 0,024 | | |
| | 34 | 3 | 0,028 | | |
| | 33 | 3 | 0,03I+ | 0,202 | I : 7 |
| | 32 | 4 | 0,024 | | |
| | 3I | 4 | 0,024 | | |
| | 30 | 5 | 0,025+ | 0,204 | I : 8 |
| | 29 | 5 | 0,028 | | |
| | 27 | 5 | 0,9I8 | | |
| | 26 | 5 | 0,028+ | 0,I68 | I : 6 |
| | 24 | 5 | 0,029+ | 0,I50 | I : 5 |
| | 23 | 5 | 0,0I8 | | |
| | 2I | 5 | 0,020 | | |
| | 20 | 5 | 0,0I2+ | 0,I60 | I : I3 |
| | I9 | 5 | 0,0I7 | | |
| | I8 | 5 | 0,026 | 0,I33 | I : 5 |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | I5 | 5 | 0,0I9 | | |
| | I4 | 5 | 0,0II$^{+}$ | 0,I42 | I : I3 |
| | I3 | 5 | 0,0I5 | | |
| | II | 5 | 0,022 | | |
| | I0 | 5 | 0,02I$^{+}$ | 0,I76 | I : 8 |
| | 9 | 6 | 0,024 | | |
| | 8 | 6 | 0,0I9$^{+}$ | 0,I56 | I : 8 |
| | 7 | 7 | 0,023 | | |
| | 5 | 7 | 0,027 | | |
| | 3 | 8 | 0,028 | | |
| | 2 | 8 | 0,03I | | |
| | I | 8 | 0,032 | | |
| | $I_2$ | I82 | 0,035 | | |
| | $I_{II}$ | I82 | 0,035 | | |
| | | | Скважина Утмёден 6/64 | | |
| | 35 | | 0,0I9 | | |
| | 34 | I | 0,0I6 | | |
| | 33 | I | 0,050$^{+}$ | 0,268 | I : 5 |
| | 32 | I | 0,02I | | |
| | 3I | 2 | 0,046$^{+}$ | 0,245 | I : 5 |
| | $30_5$ | 2 | 0,027$^{+}$ | 0,230 | I : 8 |
| | $30_3$ | 2 | 0,02I | | |
| | $30_2$ | 2 | 0,024 | | |
| | $30_I$ | 2 | 0,02I | | |
| | 29 | 3 | 0,049$^{+}$ | 0,23I | I : 5 |
| | $28_5$ | 3 | 0,024 | | |
| | $28_4$ | 3 | 0,02I | | |
| | $28_3$ | 3 | 0,022 | | |
| | $28_2$ | 3 | 0,0I9 | | |
| | $28_I$ | 3 | 0,023 | | |
| | 27 | 4 | 0,02I | | |
| | 26 | 5 | 0,022 | | |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| | $25_3$ | 5 | 0,025 | | |
| | $25_2$ | 5 | 0,0I9 | | |
| | $25_I$ | 5 | 0,025 | | |
| | 25 | 5 | 0,022 | | |
| | 24 | 6 | 0,022 | | |
| | 23 | 6 | 0,025 | 0,223 | I : 9 |
| | 22 | 7 | 0,024 | | |
| | $2I_3$ | 8 | 0,026 | | |
| | $2I_2$ | 8 | 0,0I9 | | |
| | $2I_I$ | 8 | 0,023 | | |
| | 20 | 9 | 0,025 | | |
| | I8 | I0 | 0,026 | | |
| | I6 | II | 0,029 | | |
| | I5 | II | 0,064+ | 0,249 | I : 4 |
| | II | I2 | 0,023 | | |
| | 9 | I2 | 0,023 | | |
| | 6 | I3 | 0,028 | | |
| | $5_3$ | I3 | 0,025 | | |
| | $5_2$ | I3 | 0,0I7 | | |
| | $5_I$ | I3 | 0,026 | | |
| | 5 | I3 | 0,026 | | |
| | $4_3$ | I4 | 0,030 | | |
| | $4_2$ | I4 | 0,020 | | |
| | $4_I$ | I4 | 0,026 | | |
| | 3 | I4 | 0,025 | | |
| | 2 | I4 | 0,025 | | |
| | I | I4 | 0,026 | | |

+) Галит из сильвинита.

именно соляные смеси, содержащие карналлит, наиболее трудно поддаются мономинеральному фракционированию.

Ни содержания Br/NaCl, ни содержания Br/карналлит не обнаруживают в карналлитовой части пласта равномерного подъема по вертикали. Более или менее сильно выраженные аномалии содержания брома в вертикальном разрезе предположительно объясняются вторичными процессами, которые (согласно петрографическим данным) воздействовали на карналлитовый пласт.

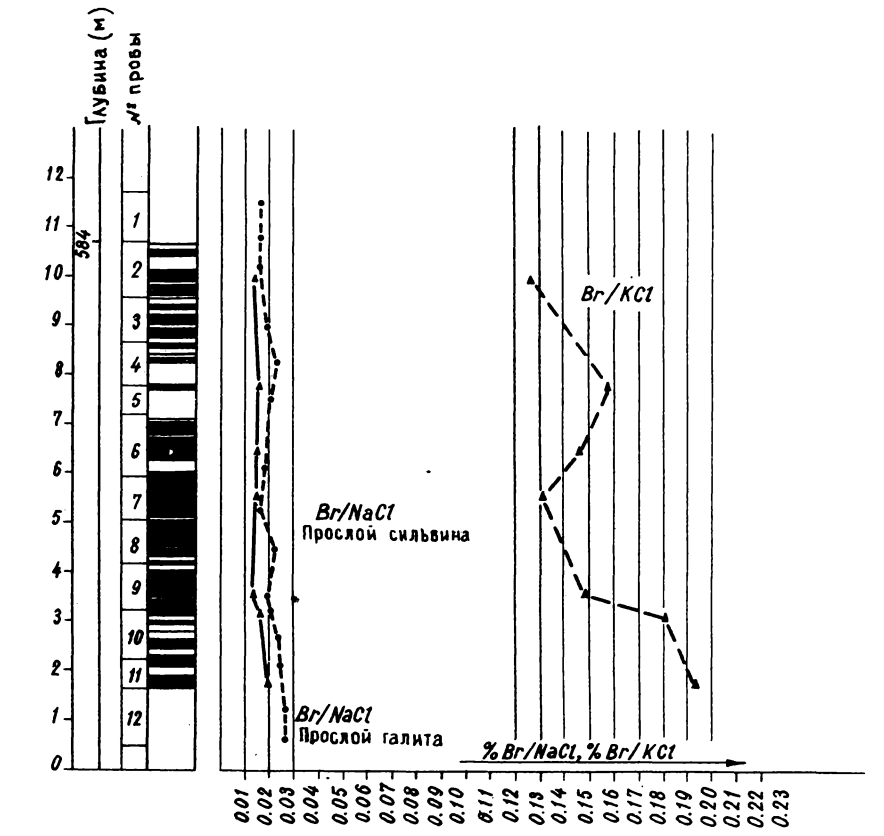
Бром в сильвине и галите сильвинитовых прослоев

Как и в случае с карналлитовой породой, в сильвините ряда скважин исследовались на бром как слои каменной соли, так и слои калийных солей. Результаты анализов представлены на рис.I2-I4, а также в табл.I-3 . Как видно из этих рисунков, абсолютные содержания Br/KCl варьируют между экстремальными значениями 0,I24 и 0,320%. Однако большая часть лежит ниже 0,20% Br/KCl. Как правило, содержания брома в сильвине более 0,I%, но меньше, чем содержания брома в карналлите. Это подтверждает высказанное уже предположение, что первоначально пласт Ронненберг был представлен карналлититом, который метаморфизующими растворами был превращен в сильвинит.

В ряде случаев, так же как и в слоях каменной соли, можно наблюдать направленное к кровле снижение содержания брома в сильвине. Эта тенденция, частично выраженная также у Br/NaCl внутри сильвинитовых слоев, равным образом говорит о вторичном происхождении сильвинита вследствие проникновения сверху разбавленных растворов.

В.Швердтнер (I7) , например, установил, что аналогичным образом возникла большая часть сильвинита девонской эвапоритовой формации Прери в Канаде (Саскачеван). По его мнению, вероятно, имели место большие периоды повторного растворения и осаждения .

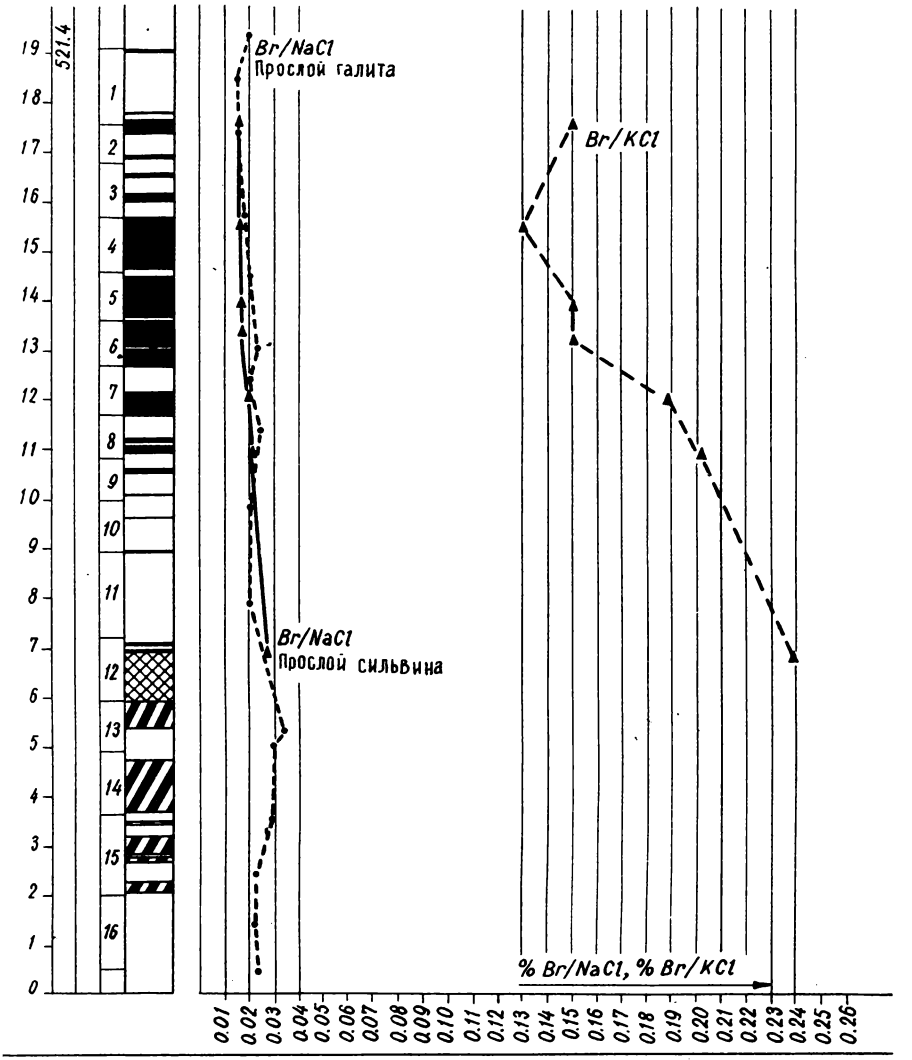
Подобные условия в меньшем масштабе могли бы быть приняты и для пласта Ронненберг в области блока Кальверде. При этом турбулентным характером процесса преобразования, отмеченным В.Швердтнером (I4) , можно было бы объяснить колебания содержаний Br/сильвин и прежде всего Br/NaCl при общей тенденции к возрастанию.




*Скважина Нигрипп 8/62*

Рис.12

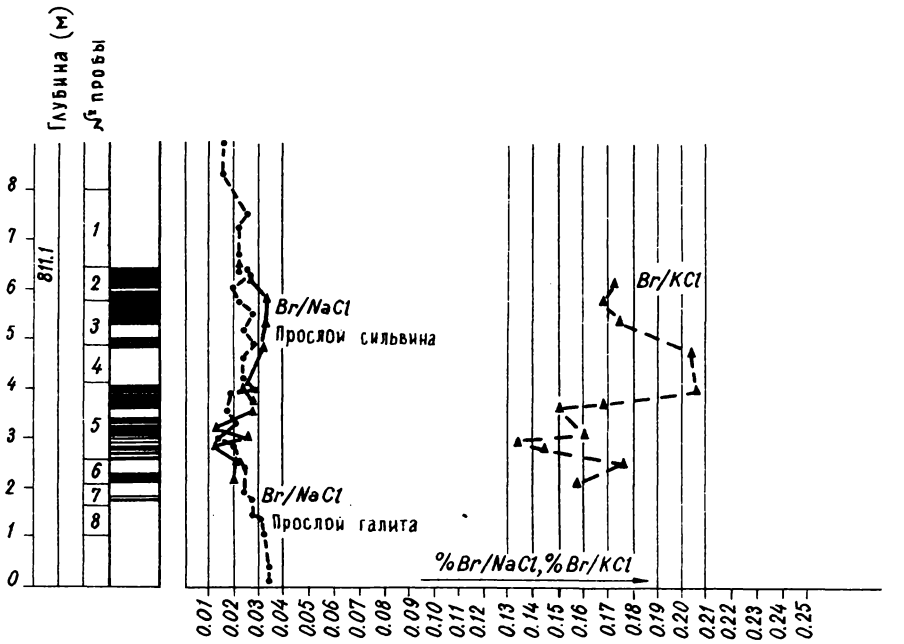
Распределение брома в галите и сильвине пласта Ронненберг




Скважина Рогэц 15/62

Рис. 13

Распределение брома в галите и сильвине пласта Ронненберг




Скважина Гарделеген 4/64

Рис. 14

Распределение брома в галите и сильвине пласта Ронненберг

Соотношения распределения брома в сильвините частично парагенетические, частично непарагенетические (см. табл.I-3). Они отражают петрографически доказанные факты, что слагающие сильвинитовые пропласты галит и сильвин лишь частично кристаллизовались одновременно из одного раствора и что здесь действовали вторичные процессы перекристаллизации.

Внутри сильвинитовых слоев встречаются несколько генераций галита. Одна, согласно петрографическим признакам, имеет реликтовый характер и сохранилась от прежнего парагенезиса карналлита и галита, другая представлена галитом высаливания, образовавшимся в процессе превращения карналлитита в сильвинит. Так как последняя генерация беднее бромом, чем реликтовый галит, то встречающиеся колебания соотношений распределения в слоях сильвинита вполне объясняются различным в количественном отношении участием обеих генераций галита в образовании этих слоев.

Абсолютные содержания Br/NaCl внутри сильвинитовых слоев колеблются между 0,013 и 0,064%, причем содержания брома выше 0,04% встречаются только в одном профиле (см. скважину Утмеден6 в таблице 3). Как правило, содержания брома в галите сильвинитовых слоев располагаются в интервале от 0,015... до 0,025%. То есть вследствие "разбавляющего" действия бедного бромом реакционного галита в сильвинитовых слоях получается в среднем более низкое содержание Br/NaCl по сравнению с карналлитовыми слоями. Нередко также содержания брома в галите сильвинитовых слоев значительно ниже, чем в слоях каменной соли (например, рис.I2).

Однако по данным анализа, содержания Br/NaCl внутри сильвинитовых слоев изменяются настолько сильно (рис.I4), что обе бромные кривые пересекаются.

## Выводы

При анализе полученных данных необходимо принимать во внимание, что содержание брома в продуктах преобразования карналлитита, по д'Ансу (2), зависит от многих случайностей. Они, конечно, не могли быть охвачены в достаточной мере при проводившихся исследованиях.

Правда, Г.Зимейстер (I8) при исследовании калийного рудника

Зальцдетфурт также установил "сильные метаморфические процессы преобразования минералов в области Ронненбергской залежи". Так же как и Борхерт (5), причиной преобразования он считает интракрустальные метаморфические процессы, взявшие свое начало в зоне ангидритовых прослоев.

На основании кривых распределения брома и обстановки в пределах залежи "пласт Ронненберг" получены важные данные по генезису калийных солей и других соляных отложений.

Использование в дополнении к этому петрографических, микростратиграфических и других исследований позволяет получить законченную картину, согласно которой чередование слоев калийных солей со слоями каменной соли является следствием периодического затопления бассейна с высококонцентрированной рапой растворами с меньшей концентрацией, из которых осаждался галит. "Защищающий" слой тяжелого концентрированного раствора был удален лишь во время отложения соли, перекрывающей пласт. При этом по меньшей мере верхние карналлititовые горизонты были частично растворены и превращены в сильвинит. Процесс этот развивался на большой площади, однако проникновение в глубь пласта на различных участках было разным. С этой концепцией возникновения пласта Ронненберг вначале в виде слоистого карналлитита и дальнейшего преобразования его метаморфизующими растворами согласуются следующие факты:

постепенное повышение содержания брома в каменной соли под пластом;

снижение брома в слоях каменной соли в пограничной области карналлитит–сильвинит и в сильвините;

различное содержание брома в галите из карналлитита и сильвинита;

низкие содержание брома в карналлитите;

значительное снижение содержания брома в соли, перекрывающей пласт.

В заключение следует все же указать на то, что генетические выводы невозможно сделать лишь на основании геохимических исследований без учета геологических и петрографических данных.

## Резюме

Многочисленные данные по распределению брома в соляных минералах - каменной соли, карналлита и сильвина - позволяют обосновать генезис залежи пласта Ронненберг

## Литература

1. D'Ans J. und Kühn, R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten.Kali 34 (1940) S.42, 59, 77.
2. D'Ans J. Bemerkungen zu Problemen der Kalisalzlzgerstätten. Kali und Steinsalz 4 5(1967) 11 S. 369-386.
3. Baar C. Untersuchungen des Bromgehaltes im Zechsteinsalz. Bergbautechnik 4 (1954) S. 284-288.
4. Baar C. Der Bromgehalt im Steinsalz als stratigraphischer und genetischer Indikator im norddeutschen Zechstein. Z. deutsch. geol. Ges. 115 (1963) S. 572-608 (1966).
5. Borchert H. Der Wasserhaushalt dei der Metamorpose der Kalisalze. Ber. d. Geol. Ges. in der DDR. 1 (1963) S.145-194.
6. Böhm G. Mineralogische Untersuchungen am Kalisalzlager "Flöz Ronnenberg" auf der Scholle von Calvörde unter dem Blickwinkel seiner Entstehung und seiner industriellen Nutzung unveröff. Dissertation, Universität Jena, 1969 (in Vorbereitung).
7. Braitsch O. Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
8. Braitsch O. und Herrmann, A.G. Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten, Teil 1: Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen Geochim. et Cosmochim. Acta (1963) S. 361-391.
9. Braitsch O. und Herrmann A.G. Zur Geochemie des Broms in salonaren Sedimenten, Teil II: Die Bildungstempe-

raturen primärer Sylvin- und Carnallitgesteine. Geochim. et Cosmochim. Acta (1964). S. 1081-1109.

10. Döhner C.; Elert, K.H.; Koch, H. und Mötzing, R. Gegenüberstellung unterschiedlicher Umbildungsprozesse im Kaliflöz "Stassfurt" der DDR. Vortrags-Manuskript zum XXIII. Internat. Geologenkongress, Prag 1968.

11. Kühn R. Berichte über drei Exkursionen in drei verschiedene Kalibergwerke des Hannoverschen Kalireviers; Mineralogisch-petrographische Beiträge zur Befahrung des Kalibergwerkes Hansa/Empelde; Zu den mineralogisch-pertographischen Verhältnissen des Kalibergwerkes Siegfried-Giessen. Fortschr. Miner. 43 2 (1966) S.122-144,153-187.

12. Kühn R. Der Einfluss mineralogisch-geochemischer Untersuchungen auf die Vorstellungen zur Bildung von Kalisalzlagerstätten. Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B 13 2(1968). S.193-217.

13. Kühn R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehaltes nichtprimärer Hartsalze oder Sylvinite aus Carnallitit. Kali u. Steinsalz 1 9 (1955) S.3-16.

14. Kühn R. zu Schwerdtner, W.M. "Genesis of Potach Rocks in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation of Saskatchewan". Kali und Steinsalz 4 (1956). S.210-211.

15. Reichenbach W. Der Zechstein auf der Scholle von Calvörde. Unveröff.Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1969 (in Vorbereitung).

16. Schulze G. Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den mitteldeutschen Steinsalzlagerstätten des Zechsteins. Freiberger Forschungshefte C 83 (1960).

17. Schwerdtner W.M. Genesis of Potash Rocks in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation of Saskatchewan. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Voll. 48 (1964). S.1108-1115.

18. Siemeister G. Primärparagenese und Metamorphose des Ronnenberglagers nach Untersuchungen im Grubenfeld Salzdetfurth unveröff. Dissertation, Bergakademie Clausthal, 1961.

19. Waljaschko M.G. Geochemische Gesetzmässigkeiten der Entstehung von Kalisalzlagerstätten Verlag der Moskauer Universität (1962) (Deutsche Übersetzung).

А.С.Колосов, А.М.Пустыльников

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ГАЛИТЕ И ХАРАКТЕР КАЛИЙНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КЕМБРИЙСКИХ СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАНСКО-ТАСЕЕВСКОЙ ВПАДИНЫ

Канско-Тасеевская впадина – район Сибирской платформы, для которого впервые было высказано предположение о возможной калиеносности верхней части кембрийского соленосного разреза (9,II, I2). До этого основные надежды на калий в пределах платформы, как правило, связывались с солями усольской свиты (5,I2,9). К сожалению, на большей части Сибирской платформы (в том числе и в пределах Канско-Тасеевской впадины) отложения свиты погружены на глубины, пока мало доступные для разработки.

Перспективность Канско-Тасеевской впадины на нахождение в соленосной части слагающих ее пород была определена на основании гидрохимических данных, определения содержания брома в галите из буровых скважин и, наконец, обнаружением калийного прослоя в одном из поднятых кернов.

Для поисковых работ была выбрана одна из структур впадины – Троицко-Михайловский вал – цепь брахиантиклинальных складок на западе впадины, вытянутых в субмеридиональном направлении. Этот выбор был обусловлен следующими факторами:

1) наименьшими глубинами залегания перспективных на калий горизонтов;

2) конседиментационностью структур, которая доказывается нарастанием мощности и соленасыщенности верхней части разреза к крыльям его отдельных положительных структур;

3) ростом средних значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ галита к крыльям вала;

4) тем, что основные данные по калиеносности были получены для района вала.

Сочетание роста соленасыщенности и $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ галита говорит о том, что в ходе конседиментационного поднятия структуры наиболее богатые калием рассолы должны были мигрировать во впадины по обе стороны вала.

Изложенное выше определило методику поисков. Были заданы 7 профилей глубоких скважин вкрест простирания вала с ориентировкой на крыльях основных его положительных структур (нумерация профилей с юга на север).

Как выяснилось в ходе поисковых работ, основные вскрытые проявления калиеносности приурочены к двум верхним соляным пачкам кембрийского соленосного разреза: самой верхней - троицкой, пока условно относимой М.А.Жарковым к среднему кембрию (4) и к верхней соляной пачке ангарской свиты - тыныесской, разделенным сульфатно-терригенной, канарайской, пачкой.

В настоящей работе изложены данные по распределению брома в галите, взятом из этих двух перспективных пачек. Этот материал дан в сопоставлении с характером калиепроявлений и их относительным распределением в разрезе и по площади.

Для исследований использовались как точечные, так и секционные пробы солей и засолоненных пород. При изучении распределения брома (и калия) в каменной соли основное предпочтение оказывалось точечным пробам с содержанием KCl не более 0,2-0,3% и нерастворимого остатка не более 5-10%. Для таких проб определялись K, Cl, Br, H.O. - обычный комплекс для исследования такого типа (3,10,12,11). В порядке исключения использовались данные по секционным пробам каменной соли, удовлетворявшим указанным выше требованиям.

Для характеристики калиепроявлений использовался материал, полученный при анализе большого количества секционных проб солей и засолоненных пород (полный солевой анализ). Были использованы также данные визуального обследования керна, изучения иммерсионных препаратов и шлифов. На рис.1 сопоставлены данные по распределению брома и калия в каменной соли троицкой пачки по отдельным, наиболее полно обследованным скважинам.

Отличительной чертой троицкой пачки по всему обследованному району являются необычайно высокие значения бромхлорных отношений - обычно значительная их часть колеблется в пределах, характерных по М.Г.Валяшко (1,2) для галита карналлитовой зоны - 0,6-0,8. Признак этот настолько характерен, что если бы не существовало других, то его было бы вполне достаточно, чтобы отличить соли троицкой пачки от солей остальной части соленосного разреза (кроме лежащих в основании этого разреза усольских солей)(9).

Типичным является и распределение брома в солях пачки. Пачка в значительной части является как бы единым циклом с об-

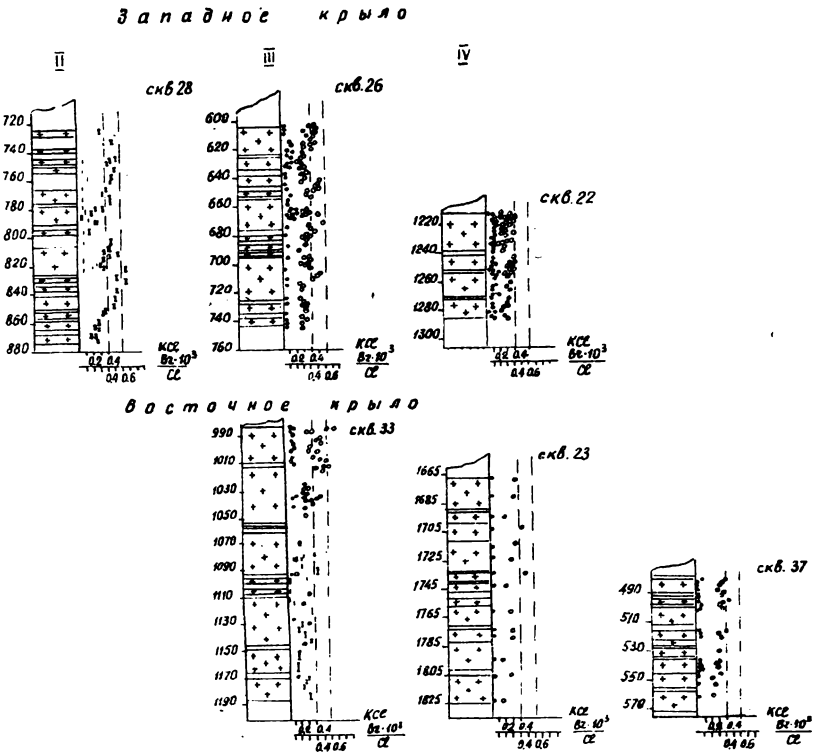



Рис.I. Распределение брома и калия в каменной соли троицкой пачки. Римскими цифрами обозначены буровые профили. Точки – значения содержания KCl для точечных проб, кружочки – $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ для этих же проб. Для секционных проб соответственно приняты тонкие и жирные линии (длина отрезка в масштабе отвечает интервалу опробования). Штриховыми линиями выделена область значений бромхлорных коэффициентов галита сильвинитовых пород по шкале М.Г.Валяшко (0,4–0,6)

щей тенденцией нарастания величин $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ вверх по разрезу.

На графике распределения брома для всех скважин могут быть отчетливо выделены две части: а) нижняя, с бромхлорным отношением галита, отвечающим сильвинитовой зоне (0,4–0,6); б) верхняя, с $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ галита, отвечающая карналлитовой зоне (0,6–0,8, иногда выше). По скв.37 и 33 в верхах пачки появляется интервал со снижением значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ от 0,7 до 0,45–0,35. Здесь, таким образом, намечается регрессивная часть цикла. Менее отчетливо этот спад отмечается и по скв.22 и 23.

Обращает на себя внимание некоторый сдвиг в сторону максимальных значений бромхлорных отношений для скважин северных профилей (по сравнению со скв.33).

Тыныесская соленосная пачка ангарской свиты уступает троицкой пачке как по степени соленасыщенности, так и по интенсивности калиепроявлений. Соли в этой пачке встречены скважинами всех поисковых профилей, но последним данным они встречаются даже значительно южнее (40 км) I профиля (рис.2).

По содержанию брома, значению бромхлорных отношений каменная соль тыныесской пачки в целом отличается значительно более низкими значениями, чем каменная соль троицкой пачки. Если для троицкой пачки значения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ карналлитовой области ($> 0,6$) характерны, как правило, для каменной соли большей части разреза, то для тыныесской пачки характерны значения как чисто галитовой области ( $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} \sim 0,4$), так частично сильвинитовой области ( $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} \sim 0,4$–$0,6$), значения же более высокие единичны.

Все разрезы тыныесской пачки, обследованные нами, по характеру распределения брома в каменной соли могут быть разбиты на две группы, территориально относящиеся к двум различным участкам, граница между которыми проходит где-то между профилями Ш и IУ:

а) каменная соль пачки в скважинах северного участка (скв.22, 23, 37) почти по всему разрезу имеет значения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} < 0,4$, и лишь небольшое количество точек в максимумах графика распределения попадает в область галита сильвинитовых пород с $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl} > 0,4$;

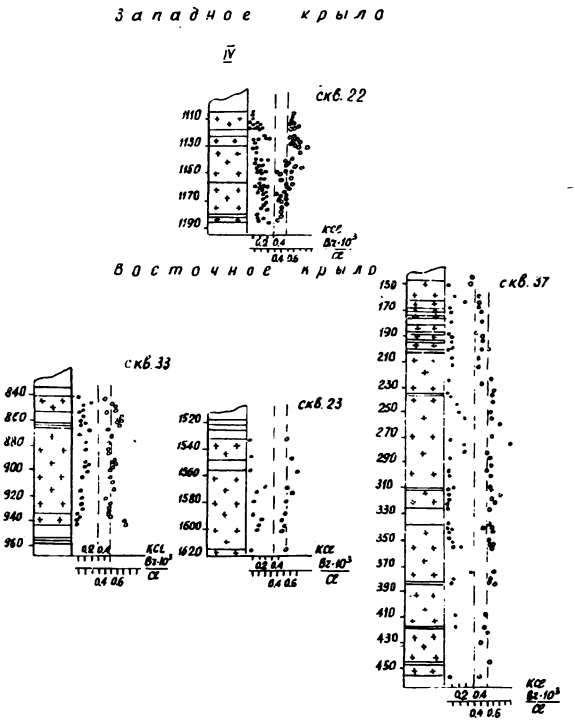



Рис.2. Распределение брома и калия в каменной соли тыныесской пачки. Обозначения – см.рис.I

б) каменная соль пачки в скважинах южного участка (скв.26, 33, 28) для значительной части разреза имеет $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$, характерные для галита сильвинитовой области (0,4–0,6), иногда даже заходящие в область более высоких значений (например, в скв.33 и 28).

Южные разрезы тыныесской пачки отличаются не только более высокими содержаниями брома, но и заметно выраженной цикличностью графика распределения брома. При некотором разбросе значений в разрезе пачки, однако, могут быть намечены 3 цикла, начинающиеся с низких значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$, которые постепенно возрастают

Характеристика калиепроявлений по троицкой данных химического анализа, осмотра керна

| №№ профилей и скв. | Месторождение скважин | Интервал глубин (м) по скв., в котором встречена сол.пачка | Интервал глубин (м), для которых характерны калиепроявления и наиболее типичные содержания калийных минералов (по хим. анализу) | Характер калиепроявления |
|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Ш, 33 | Восточное крыло тыньской структуры | 842,0-942,0 | 847,0-855,0 - 0,2-0,4% KCl | в основном сильвин, рассеянный и прослойки сезонного характера |
| | | | 857,0-925,0 - 0,2-0,3% KCl | в каменной соли в основном сильвин, рассеянный и сезонные прослойки. Обогащенность карналлитом почти исключительно в галопелитовых прослойках (н.о. 20-60%) |
| 22 | Западное крыло троицкой структуры | II05,3-II87,0 | III4,5-III8,2; II23,2-II26,5 - 0,2-0,4% KCl | крупные (до I-5 мм) включения зерен сильвина, иногда в виде сезонных прослоек в прозрачном галите |
| | | | II49,5-II79,7 - 0,4-I% (с избытком KCl) | рассеянные включения карналлита и сильвина; повышенное содержание карналлита в галопелитовых прослоях |
| IУ, 23 | Восточное крыло троицкой | I53I,9 I620,5 | I540,6-I546,8 - фоновые содержания KCl - 0,05-0,I% | рассеянные включения, иногда сезонные прослойки сильвина |
| | | | I558,6-I603,9 - 0,4-I% (при преобладании карналлита) | рассеянные включения карналлита и сильвина. Повышенные (I,5-2%) содержания карналлита в галопелитовых прослоях (н.о.) |

Таблица I

соленосной пачке (на основании
и микроскопических наблюдений)

| Интервалы (м) с наиболее высоким содержанием калийных минералов в солях и содержания в них калийных минералов |
|---|
| 6 |
| 847,5–847,6 – I,72% KCl |
| 850,0–85I,0 – 0,67% KCl |
| 853,7–854,6 – 0,5I% KCl |
| 862,65–862,95 – 0,52% KCl |
| 866,8–867,0 – I,I% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| 89I,6–893,I – 0,75% KCl |
| 900,9–90I,I – I,05% KCl |
| 923,55–923,7 – 0,44% KCl |
| III4,5–III5,5 – 2,92% KCl |
| III5,5–(штуф) – 6,33% KCl |
| III5,7–III5,9 – I,46% KCl |
| II26,3–II24,I – I,62% KCl |
| II49,6–II53,6 – I,44% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| II58,4–II6I – I,05% –"– |
| II62,7–II63,8 – 0,98% –"– |
| I540,6–I542,45 – 0,95% KCl |
| I544,4–I546,8 – 0,6I% KCl |
| I562,9–I563,I5 – I,I7% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| I58I,I5–I582,35 – I,62% –"– |
| I582,5–I583,65 – 0,97% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ + 0,I2% KCl |
| I597,55–I598,35 – 0,3% –"– + 0,6% KCl |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| У, 56 | Западное крыло сутяженской структуры | 580,5–698,35 | 586,8–606,I – 0,8–2% KCl + карналлит (без резкого преобладания того или иного компонента) | частые включения сильвина и карналлита, иногда сезонного характера |
| | | | 639,0–689,I – 0,5–I,5% KCl . $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + KCl + KCl с преобладанием карналлитового компонента | рассеянные включения карналлита и сильвина, иногда сезонного характера |
| 37 | Восточное крыло сутяженской структуры | I46,0–456,0 | I59,0–I64,0 – 0,2–0,3% калийных минералов | рассеянные включения сильвина и карналлита |
| | | | 200–300 – 0,6–I,5% карналлита. Кроме того, в интервале ~ 40 проб (интервал опробования 0,I–0,98 м) и содержанием карналлита в пределах 2–5% | в основном карналлит (рассеянный, частично в виде сезонных прослоек и в галопелитах) |
| | | | 338–444 – в верхах интервала 0,5% карналлита, 8 проб (0,05–0,2 м) с содержанием карналлита I–2%; 359–384 – I,5–3% карналлита; 384,I–388,I – 0,6–2%, ниже по интервалу 0,6–I% карналлита, редко выше | –"– |

Продолжение таблицы I

| : | 6 |
|---|---|
| 591,5–593,0 | – 2,8% KCl + 0,55% карналлита |
| 593,0–593,4 | – 3,3% – KCl + 0,8% карналлита |
| 598,25–598,5 | – 3,5% KCl + 0,2% карналлита |
| 598,8–601,4 | – 1,25% KCl + 2,05% карналлита |
| 602,95–603 | – 5,4% KCl.M $Cl_2.6_2O$ |
| 640,4–640,8 | – 0,7% карнал. + 0,5% KCl |
| 651,4–653,5 | – 1,2% карнал. + 0,8% KCl |
| 669,6–670 | – 1,7% карнал. + 0,4% KCl |
| 673,4–674 | – 1,6% карнал. + 0,2% KCl |
| 159,2–163,1 | – 0,6%KCl |
| 163,6–163,8 | – 2,2% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| 258,6–258,7 | – 7,29% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| 264,65–264,75 | – 5,8% –"– |
| 280,0–280,1 | – 10,8% –"– |
| 345,0–345,1 | – 7,5% KCl.$MgCl_2.6H_2O$ |
| 359,1–359,5 | – 5,3% –"– |
| 361,1–363,2 | – 17,6% –"– |
| 368,0–368,1 | – 5,8% –"– |
| 369,2–369,5 | – 6,1% –"– |
| 372,12–372,22 | – 4,2% –"– |
| 385,9–386,1 | – 2,5% KCl |
| 386,1–386,3 | – 1,86% KCl |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| У-38 | В 2,7 км северное скв.37 у северного периклинального замыкания сутыкенской структуры | 210,1-248,1 вскрытый скважиной интервал по солям пачки | по всей вскрытой части пачки 1,5-4% карналлита (с преобладанием карналлита). Лишь в единичных прослоях в кровле и в основании вскрытого интервала содержание калийных минералов падает до 0,5-0,9% | интенсивные включения карналлита и сильвина. Прослои с содержанием карналлита 8,10% компактные прослои карналлит-галитовой породы. Последний прослой гр.7 - бедная сильвин-галитовая порода с четко выраженными сезонными прослоями сильвина |
| 41 | Прикупольная часть | 228,6-386,2 | 229,8-385 - 0,5-1,5% карналлита + KCl (в основном карналлит) | рассеянные включения карналлита, реже сильвина. Иногда примазки карналлита на контакте с галопелитовыми прослоями |

Окончание таблицы I

| : | 6 |
|---|---|
| 217,5–217,7 | – 4,7% карнал. + I,8% KCl |
| 218,2–218,3 | – 8,7% –"– + 0,5% –"– |
| 221,4–221,5 | – 8,1% –"– + 0,5% –"– |
| 224,3–224,8 | – 10,8% –"– + 0,34% KCl |
| 232,3–232,45 | – 8,4% –"– + 0,2% –"– |
| 235,7–235,9 | – 13,6% –"– + 0,4% –"– |
| 236,7–236,85 | – 14% –"– + I,7% –"– |
| 238,9–239 | – 9,9% –"– + 0,3% –"– |
| 240,75–241 | – 4,96% –"– + 0,46% KCl |
| 241,2–241,45 | – 4,8% –"– + 2,2% –"– |
| 241,85–242,50 | – 20,8% –"– + 0,64% –"– |
| 242,5–242,7 | – 4,3% –"– + I,9% –"– |
| 242,7–245 | – 0,3% –"– + 2,82% –"– |
| 231,1–231,15 | – 2,4% карнал. + 0,5% KCl |
| 249,4–250,6 | – 2,2–2,9% карнал. |
| 253,7–254,5 | – 2,4% карнал. + 0,7% KCl |
| 255,3–256 | – 0,4% –"– + I,7% –"– |
| 257,9–258 | – 2,5% –"– + 3,6% –"– |
| 263,0–263,5 | – 7,8% –"– + 0,5% –"– |
| 265,35–265,5 | – 2,25% –"– |
| 282,7–282,9 | – 5,15% –"– + 0,15% KCl |
| 290–295 | – 5,9% –"– |
| 297,4–298,0 | – 2,5% –"– + 0,5% KCl |
| 311,5–313,1 | – 2% –"– |
| 330–330,6 | – 3,3% –"– |
| 350,9–351,5 | – I,4% –"– + 0,6% KCl |
| 358,8–361 | – I% –"– + I,7% –"– |
| 376,2–376,4 | – 6,8% –"– + 0,8% –"– |
| 380,7–381,4 | – 3,6% –"– + I% –"– |
| 381,9–382 | – I,2% –"– + I% –"– |

Характеристика калиепроявлений по тыныской соленосной анализа, осмотра керна, микроскопических наблюдений)

| №№ профилей | №№ скв. | Местоположение скважины | Интервал глубины (м) по скв., в котором встречены соли | Интервалы глубин (м), для которых характерны калиепроявления и наиболее типичные содержания калийных минералов в них (по химическому анализу) |
|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| II | 28 | Западное крыло караульненской структуры | 722,5–875,0 | 786,0–789,9 – 0,I5–0,2% KCI<br>8I7,0–820,0 – 0,2–0,3% KCI |
| III | 26 | Западное крыло тыныссксй структуры | 605–0–743,5 | 660,0–668,0 – 0,I5–0,4% KCI |
| III | 33 | Восточное крыло тыныссксй структуры | 983,0–II87,5 | 993–I002,2 – в галопелитовых прослоях – KCI.$MgCl_2.6H_2O$ – I–I,5% в солях KCI не более 0,I5–0,2%;<br>I009,6–I022,5 – галопелитовых прослоях – KCI.$MgCl_2.6H_2O$ – 0,5–0,7% в солях KCI не более 0,I5%;<br>I026,25–I032,9 – 0,3–0,7% KCI<br><br>I063,I–I078,4 – в галопелитовых прослоях – карналлит – I,2%, в солях только KCI не более 0,I5%<br><br>I080,3–I084,4 – KCI 0,3%<br><br>I084,4–II09,4 – KCI. $CI_2.6H_2O$ – I,0–I,9%, но только в галопелитовых прослоях, в солях KCI до 0,2% |
| | 22 | Западное крыло троицкой структуры | I2I3,0–I298,0 (вскрыта не полностью) | I2I3,0–I230,0 – 0,2–0,3% KCI |
| IУ | 29 | Западное крыло троицкой структуры (ближе к куполу) | 536,0–67I,0 | 557,0–560,5 – 0,I2–0,24% KCI |
| | 23 | Восточное крыло троицкой структуры | I636,4–I826,0 | 0,I–0,3% KCI |

Таблица 2

ничке (на основании данных химического

| Характер калиепроявлений | Интервалы (м) с наиболее высоким содержанием калийных минералов в солях и содержания в них калийных минералов |
|---|---|
| 6 | 7 |
| Убогая вкрапленность розового сильвина | |
| Убогая вкрапленность прозрачного сильвина | 817,25–818,0 – 0,68% KCl<br>818,0–818,75 – 0,35% –"– |
| Сильвин, рассеянные включения и сезонные скопления. Прослойка карналлита в ангидрите (см.гр.7) | 651,2–661,95 – 0,44% KCl<br>661,95–662,2 – 2,93% $KCl.MgCl_2 6H_2O$ |
| Повышение содержания карналлита связано только с галопелитовыми прослоями (н.о. 50%), в солях карналлит не отмечен и содержание сильвина не выше 0,15–0,2%. | |
| Рассеянная вкрапленность сильвина в каменной соли, реже сезонные скопления сильвина | 1028,95–1029,2 – 0,82% KCl<br>1029,2–1029,7 – 5,82% –"–<br>1031,27–1031,32 – 5,36% –"–<br>1031,32–1031,62 – 0,82% –"–<br>1031,62–1031,70 – 2,4% –"– |
| Повышенное содержание карналлита приурочено только к галопелитовым прослоям, в единичных прослоях оно выше 2% (до 3–4%), в каменной соли видимых включений сильвина нет | |
| Рассеянная вкрапленность сильвина, иногда с сезонными сгущениями | 1080,4–1081 – 1,27% KCl<br>1081,0–1082,6 – 1,04% KCl |
| Видимых включений сильвина не обнаружено, в единичных прослоях галопелитов отмечены содержания карналлита до 0,5–1% | |
| Очень редкая и мелкая видимая вкрапленность сильвина | |
| Видимых включений сильвина и карналлита нет. В единичных галопелитовых прослоях содержания карналлита до 0,5% | |

вверх по разрезу до значений галита сильвинитовой области, а иногда и выше 0,6 (скважины П и Ш профиля). На графиках для северных скважин (IУ и У профиль) цикличность четко не выражается, что сочетается с уменьшением мощности и соленасыщенности пачки.

Отметим, что в некоторых случаях (скв.28, 33) график распределения брома начинается для пачки не с минимальных значений, а с более высоких, чем в следующем за ними минимуме графика. Можно предполагать, что это явление связано с влиянием остаточных маточников солеродного бассейна (из предыдущих циклов сгущения) (I5) . Аналогичное явление наблюдается и по троицкой пачке скв.33.

Представление о характере калиепроявлений, их интенсивности и распространения в разрезе и по площади дают табл.I и 2 (соответственно для троицкой и тыныесской пачек).

Как следует из этого материала, калиепроявления в пределах обследованного района распространены очень широко. Особенно это относится к троицкой пачке. Многочисленные калиепроявления в виде вкрапленников и включений сильвина и карналлита, сезонных прослоек сильвина и карналлита типичны для всех вскрытых (включающих соли) разрезов этой пачки. Калиепроявления в тыныесской пачке по изученному району значительно менее интенсивны, чем по троицкой.

В большинстве случаев можно совершенно определенно говорить о первично-седиментационном происхождении калийной минерализации.

Доказательством этого служат:

а) частое наличие сезонных прослоек калийных минералов;

б) сочетание высоких значений бромхлорных отношений галита (отвечающих стадии садки калийных солей) с наличием в нем включений калийных минералов;

в) для включений сильвина и карналлита в каменной соли - закономерная ориентировка твердых и газово-жидких включений.

Районы наиболее интенсивных калиепроявлений по пачкам не совпадают. Для троицкой пачки это пока сутяженская структура (пр.У) (район скв.37 и особенно 88, где в конце I967 г. была вскрыта, как мы предполагаем, краевая часть калийной залежи,

представленной карналлитовыми и сильвин-карналлитовыми породами). Для тыныесской пачки относительно большая интенсивность приходится на значительно более южный третий профиль (район 33-й скважины - восточное крыло).

Интересно изменение характера калиепроявлений по отдельным пачкам.

а) Для тыныесской пачки характерна (там, где она есть) сильвиновая минерализация. Карналлит, в основном, приурочен к галопелитовым прослоям (и, очевидно, образован за счет маточников).

б) Более сложно распределение калийных минералов в солях троицкой пачки. С ростом общей интенсивности калиепроявлений совпадает и нарастание преимущественно карналлитового характера минерализации (к району скв.37 и 88). В южных скважинах (профили Ш-IУ) первичные калийные минералы представлены, в основном, сильвином.

88-я, первая из скважин, пробуренных к северу от основного профиля, показала необходимость дополнительного бурения мелких скважин к югу и северу от У профиля. Наиболее интересный материал дали скважины 89 ( ~ в 2 км к северу от скв.88) и 9I ( ~ в 5 км к югу от скв.37).

Выявилось более широкое распространение выделенного нами ранее в троицкой пачке петрографического аналога верхнекамских пестрых сильвинитов (I2) . Районом их наиболее интенсивного проявления явился район скв.9I, в которой можно насчитать около 8 прослоев от 0,7 м до I,5 м мощности, причем размеры кристаллов бесцветного и молочно-белого сильвина достигают 5-6 см (по сравнению с отмеченными ранее I-2 см в скважинах 78 и 79) (рис.3). В скв.89 можно выделить только 3-4 прослоя, а в 88 всего один. В скв.9I особенно четко выявляется сезонная приуроченность калийной минерализации "пестрых сильвинитов", что может служить доказательством их образования за счет карналлита на стадии открытого бассейна (6) . Можно предполагать, что переработка седиментационного карналлита происходила в течение одного или нескольких испарительных сезонов.

В отдельных случаях сезонные прослои калийных минералов в "пестрых сильвинитах" почти полностью представлены гнездами риннеита ($K_3 Na Fe Cl_6$), что, возможно, является доказательством

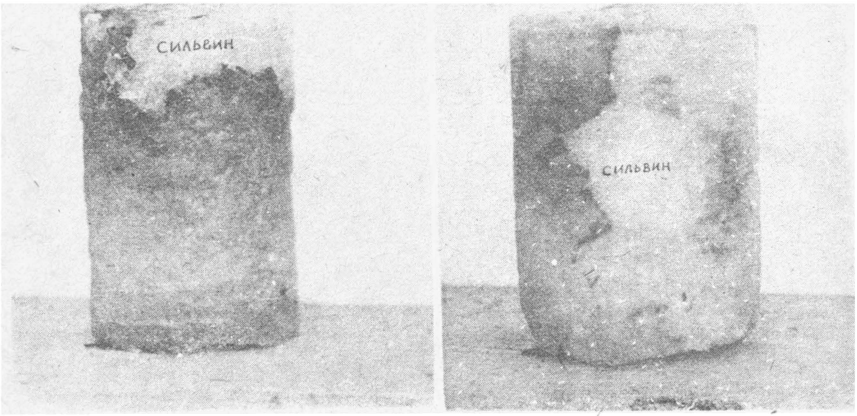



Рис.3. Крупные кристаллы сильвина в "пестром сильвините" (скв.9I), диаметр керна 75 мм
а) глубина I87,7 м – I87,75 м
б) глубина 268 м – 258,25 м

высказанного нами ранее предположения об образовании риннеита из первичного железистого карналлита (7). Выявилось широкое распространение риннеита в солях троицкой пачки. В скв.88 в интервале глубин 2I7,5–24I м рассеяны его включения и гнезда в интервале 222,7–223,5 м. В скв.89 небольшие гнезда риннеита обнаружены на глубине 277,8 м: 28I,65 м – 28I,7 м и 343,2 м. В скв.9I риннеит также в виде гнезд найден в интервалах: I87,7 м – I87,9 м; I90,04 м – I90,I0 м; 238,6I м – 238,65 м; 246,2 м и 246,75 м – 246,8 м.

Сопоставляя данные по распределению брома в каменной соли троицкой и тыныссской пачек с изменением характера калиепроявлений в разрезе и по площади можно сделать ряд важных выводов:

I. Наблюдается довольно отчетливая связь между значениями бромхлорных коэффициентов галита и характером калиепроявлений по пачкам. В первом приближении оказывается справедливой шкала нормальных значений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ галита М.Г.Валяшко (I) в тыныс-ской пачке для галита преобладают бромхлорные коэффициенты области садки сильвинитовых пород (0,4–0,6) и имеет место только пер-

вичный сильвин. В троицкой пачке высокие бромхлорные коэффициенты галита, "карналлитовой зоны" (0,7 и выше) сочетаются с наличием первичных карналлитов в большей части разрезов.

2. Нарастание значений бромхлорных коэффициентов по площади совпадает с нарастанием интенсивности калиепроявлений. Это особенно отчетливо проявляется по тыныссской пачке, для которой участок развития первичных калиепроявлений в пределах изученного района ограничен.

3. Многочисленные первичные калиепроявления троицкой пачки, как правило приходятся на область максимальных значений бромхлорных коэффициентов галита. Относительно редкие калиепроявления в тыныссской пачке не совпадают с областями максимумов и по большей части приходятся на область перехода от минимальных к максимальным значениям $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$

4. Значения $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ в галите по троицкой пачке из прослоев "пестрых сильвинитов" являются обычными (0,5–0,7) (скв.78, 79 и 99), что, очевидно, служит еще одним доказательством образования сильвина за счет карналлита в стадию открытого бассейна при инконгруэнтном его растворении в рассолах, не насыщенных по карналлиту (рис.4).

5. Из данных по распределению брома, по первичным калиепроявлениям, а также и некоторых геологических данных представляется, что в пределах охваченного поисковым бурением района для обеих пачек мы имеем дело с краевой частью калиеносного бассейна, который постепенно смещался вместе со всем солеродным бассейном к северу и северо-востоку (что подтверждается нарастанием интенсивности калиепроявлений по тыныссской пачке от скважин 28 и 26 к скважине 33, смещением максимума калиепроявлений и бромхлорным отношением для троицкой пачки по сравнению с тыныссской с профиля Ш на профиль У и, в частности, на его более северо-восточную скв.88).

6. Все вышеизложенное, а также:

а) сравнительно высокая и сопоставимая по интенсивности калиеносность троицкой пачки, в скважинах 88, 89, 9I и 37 (У профиль);

б) довольно высокая калиеносность троицкой пачки по восточным скважинам УI профиля – скв.4I (см.таблицу I) и скв.42;

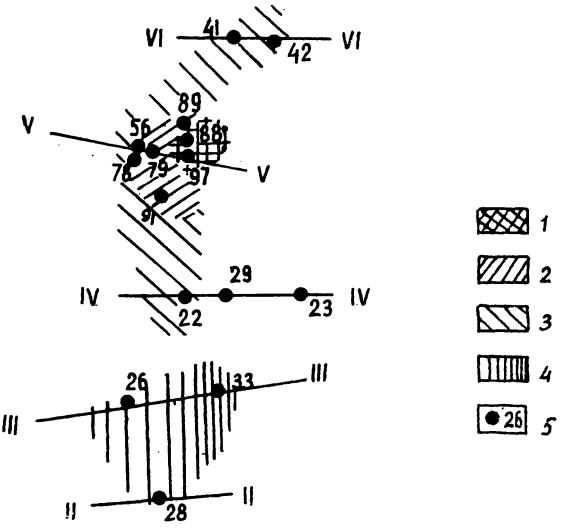



Рис.4. Распределение калийной минерализации в солях ангарской свиты на территории Канско-Тасеевской впадины. Римскими цифрами обозначены буровые профили. I – область максимальных калиепроявлений (преимущественно карналлит) для солей троицкой пачки; 2 – район развития бедных "пестрых сильвинитов"; 3 – зона более слабой калийной минерализации в солях троицкой пачки; 4 – район с сильвиновой минерализацией в солях тыньсской пачки; 5 – номера поисковых скважин

в) прежние данные о высокой калиеносности рассолов Троицкого завода (район профиля IУ) 3,I2 позволяют считать перспективным для поисков калийных солей в пределах троицкой пачки (к настоящему моменту) район к востоку от Троицко-Михайловского вала между профилями IУ и У. Для тыньсской пачки перспективный район смещен к югу и поиски в его пределах могут представить интерес только в том случае, если будут обнаружены участки, где отложе-

ния пачки относительно доступны.

## Заключение

Поиски калийных солей в Канско-Тасеевской впадине являются одним из первых случаев широкого применения в ходе поисковых работ бромхлорного метода, теоретические основы которого были развиты М.Г.Валяшко (I,2). При обосновании поисков бром использовался, в основном, как поисковый критерий. В ходе поисков все большее значение приобретает использование данных по распределению в солях для генетических, стратиграфических и палеогеографических построений. На всех этапах работы данные по распределению не играли самодовлеющей роли, а использовались наряду с другими критериями. Наиболее продуктивным на стадии поисков оказалось сопоставление данных по Br с данными по характеру калиепроявлений, их интенсивности, распределению в разрезе и по площади. Имеющиеся к настоящему времени данные позволяют предполагать, что в пределах района будут найдены промышленные скопления калийных солей.

## Литература


I. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях, как генетический и поисковый признак. Тр.ВНИИГалургии, вып.XXIII, I952.

2. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ, I962.

3. Василевская А.Г. и др. Итоги физико-химического изучения соляных отложений, минерализованных вод и рассолов Канско-Тасеевского района. В сб."Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири". Новосибирск, I965.

4. Жарков М.А. и др. Новые данные о проявлениях калиеносности в кембрийских отложениях Иркутского амфитеатра. Литология и полезные ископаемые, № I, I967.

5. Иванов А.А., Левицкий Ю.Ф. Геология галогенных отложений СССР. М., I960.

6. Иванов А.А. О пестрых сильвинитах Верхнекамского месторождения калийных солей. Тр.ВСЕГЕИ, Нов.сер., т.99, I963.



2I - I055

7. Иванов А.А. Практические и научные достижения в изучении геологии соляных месторождений СССР. Советская геология, № 5, 1967.
8. Колосов А.С., Пустыльников А.М., Жаркова Т.М. Сложные хлориды железа и марганца в кембрийских соляных отложениях Канско-Тасеевской впадины. ДАН СССР, т.181, № 6, 1968.
9. Лепешков И.Н. и др. О калиеносности природных солей Красноярского края. Изв.СО АН СССР, № 10, 1960.
10. Методы анализа рассолов и солей (ред.Ю.В.Морачевский, Е.М.Петрова). М.-Л., "Химия", 1964.
11. Николаев А.В. и др. Калий верхних горизонтов соляных отложений Канско-Тасеевского района. ДАН СССР, т.144, № 6, 1962.
12. Никольская Ю.П., Колосов А.С. Признаки калиеносности юга Сибирской платформы. Геология и геофизика, № 1, 1965.
13. Пустыльников А.М. О пестрых сильвинитах кембрийских отложений Канско-Тасеевской впадины. Литология и полезные ископаемые, № 6, 1968.
14. Разумовская Е.Э. Перспективы калиеносности Сибирской платформы. ВСЕГЕИ. Материалы по геол. и полез.ископ., новая серия, вып.44, 1960.
15. Яншин Л.А. Перспективы открытия месторождений калийных солей в Сибири. Геология и геофизика, № 10, 1962.
16. Baar A., Kühn R. Der Werdegang der Kalizalzlagerstatten am Oberrhein. Neues Jahrb. Mineral. Abhande, 97, 289-336, 1962.

О.Рауп, Р.Хайт, Х.Гроувс

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА И ПАЛЕОСОЛЕНОСТЬ ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА ШЛАМА ИЗ СКВАЖИН БАССЕЙНА ПАРАДОКС, ШТАТЫ ЮТА И КОЛОРАДО[1)]

## Введение

Распределение брома в морских эвапоритах – хлоридных минералах – и в растворах, из которых они выкристаллизовались, было установлено много лет назад Х.Бёке (1908 г.). Он обнаружил, что бромные минералы не образуются при кристаллизации солей из морской воды. Бром встречается только в твердом растворе как заместитель хлора в хлоридных минералах. Количество брома в хлоридах твердой фазы зависит от концентрации брома в маточных растворах. Перекристаллизация соли будет влиять на содержание брома, только если соль перекристаллизовывается в присутствии рассолов, которые содержат отличные от первоначальных содержания брома.

Соляные отложения серии Парадокс в районе двух скважин, опробованных для этого исследования, не несут следов (не имеют никаких доказательств) больших деформаций, перекристаллизации, перестройки их составляющих, и это позволяет предположить на основе современных знаний, что содержание брома в них не менялось.

## Реферат

Стратиграфические профили, составленные по анализам шлама на бром из разрезов по 2 скважинам бассейна Парадокс, показывают обширное по всей площади бассейна распространение соляных циклов. Можно выделить периоды притока с оттоком, а также и периоды притока с небольшими оттоками или без них. Отложения галита из скважины, расположенной ближе к центру бассейна, имеются более высокие средние содержания брома, чем из скважины, расположенной ближе к шельфу, и, таким образом, содержание брома позволяет судить о степени солености внутри галитовых фаций.

Содержание брома было определено в 657 образцах галита по 26 из 29 циклов отложений свиты Парадокс, формации Хэрмоза пен-

Издание разрешено директором геологической службы Америки.

1) Перевод с английского Н.Н.Волковой.

сильванского возраста. Бром определялся рентгеновским флюоресцентным методом в образцах, отобранных с интервалом 3,I м (I0 футов); полученные значения колеблются от 30 до 3I6 ppm . Профили, составленные на основании шлама скважин, сходны с профилями, полученными на основании анализа образцов керна. Среднее содержание брома было вычислено для стратиграфически сопоставляемых интервалов для каждого соляного пласта и использовано как индекс для сравнения относительной солености между соляными пластами.

В большинстве бассейнов керновый материал отсутствует либо имеется только в ограниченном количестве. Так как бромные профили, составленные на основании анализа шлама, хорошо сопоставляются с бромными профилями, составленными на основании керновых образцов, то использование шламовых скважин позволит более широко проводить региональное исследование палеосолености, чем это возможно только на основании кернового материала. Хорошая корреляция между соляными пластами с высоким средним содержанием брома с соляными пластами, которые, как известно, содержат калийные соли, указывает на потенциальную возможность использования брома при поисках калия.

Теоретические аспекты, касающиеся геохимии брома в морских испарительных условиях, были опубликованы в ряде работ (Д'Анс и Хёфер, I934; Д'Анс и Р.Кюн, I940; Р.Кюн, I953, I955, I968; Баар, I954; Валяшко, I956; Брайтш, I962; Брайтш и Германн, I962, I963, I964; Хольсер, I966). Эти исследования заложили основу для использования распределения брома в морских эвапоритах как важный метод в изучении вопросов стратиграфии, парагенезисов условий среды осадконакопления, градиента солености и особенно при разведочных работах на калий и нефть (Баар, I954, I955; Валяшко, I956; Шульце, I958, I960;Огиенко, I959; Хольсер, I963; Швердтнер и Вардлоу, I963; Брайтш, I966; Рауп, I966; Вардлоу, I966, I968; Адамс, I967; Хайт-в печати).

Большая часть исследований распределения брома в морских осадках основывается на анализах образцов керна или на образцах, полученных из калийных и соляных выработок.

Настоящее исследование показывает, что надежные данные по распределению брома могут быть получены и на основании анализа

шлама скважин, так же как и при анализе образцов кернового материала. С использованием шламовых скважин были определены бромные содержания в 657 образцах галита по 26 из 29 осадочных циклов свиты Парадокс, формации Хэрмоза пенсильванского возраста в 2-х скважинах бассейна Парадокс. Стратиграфические профили были построены по этим анализам.

Мы выражаем благодарность за помощь Георгу Неверсу, ранее работавшему в Нефтяной корпорации Гульфа, за предоставление ряда разрезов по скв.Шеврон I.

## Геологическая обстановка

Образцы для исследования взяты из двух скважин, пробуренных вдоль оси бассейна Парадокс. Соляной бассейн состоит из глубокой продолговатой впадины, которая простирается на северо-запад вдоль юго-западного склона поднятия Анкомпагре в области более мелкого шельфа к западу, юго-западу и югу (рис.I). Эта впадина характеризуется мощным накоплением отложений эвапоритов и серией соляных антиклиналей северо-западного простирания. Бассейн покрывает площадь 11 000 кв.миль на юго-востоке Юты и юго-западнее Колорадо. Границы бассейна определяются распространением соляных отложений в свите Парадокс формации Хэрмоза пенсильванского возраста.

Первоначальная мощность свиты Парадокс колебалась от 0 у краев бассейна до ~ 7 000 футов (2170 м) в самой глубокой части бассейна. Отдельные соляные пласты сейчас колеблются по мощности от 20 (6,2 м) до 800 футов (248 м) в центре бассейна. Соляная часть разреза местами имеет мощность до 14 000 футов (4340 м) в диапировых поднятиях (Хайт, 1968, стр.321). Соляные породы в свите Парадокс состоят из 29 известных эвапоритовых соляных циклов. Эти циклы представлены следующим типом пород: известняк, глина, доломит, ангидрит, известковистый черный и серый сланец и галит с калийными солями и без них. Хайт (1960) перенумеровал соляные пласты соляной части разреза от I до 29 сверху вниз. Схематический стратиграфический разрез этих пород показан на рис.2.

Дно глубокого прогиба бассейна Парадокс было очень неровным во время отложения нижних 14 соляных пластов. Этот рельеф

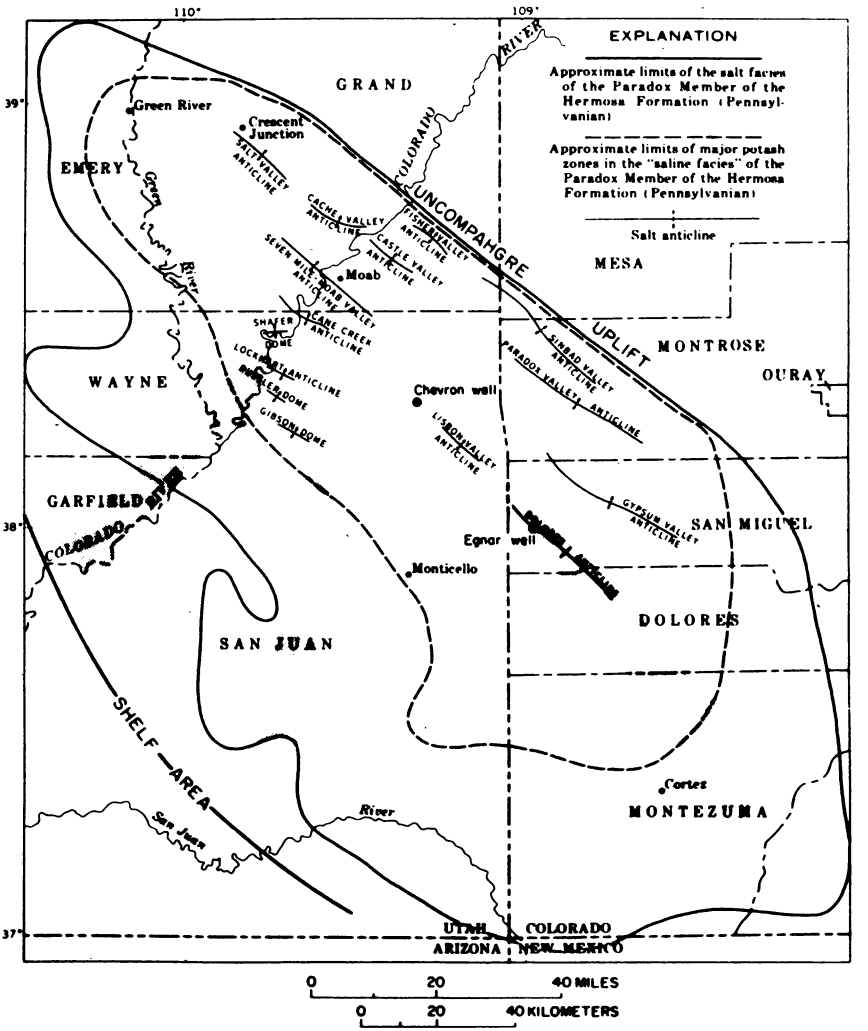



Рис.I. Карта расположения скважин. Границы соли и калия по Хайту (1961). Стрелки показывают направление увеличения засоленности

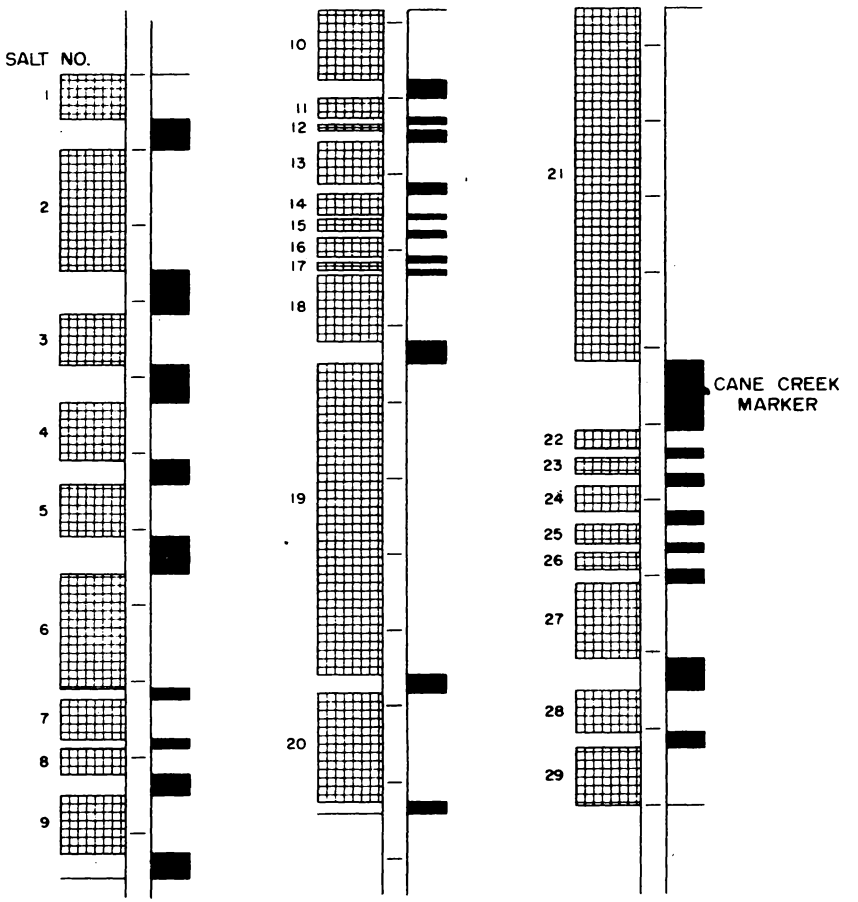



Рис.2. Стратиграфический разрез бассейна Парадокс, формации Хермоза по Хайту (1960). Квадраты с левой стороны колонки представляют солевые пласты. Квадраты с правой стороны колонки представляют засоленость и обломочные интервалы между соляными пластами

был создан в результате движений крупных блоков по разломам. Наиболее приподнятым блокам отвечают сейчас соляные антиклинали. Движение этих блоков произошло во время осаждения солевых пластов, начиная с 29 по I6 (Хайт, неопубликованные данные). Влияние этих структурных особенностей на градиент солености обсуждается ниже.

## Стратиграфия

Горнодобывающая корпорация Рейнольдза. Скв.Эгнар I

Эта скважина ниже будет называться скважиной Эгнар. Она расположена в районе Сан Мигуел, Колорадо, вблизи гребня антиклинали Долорес. Свита Парадокс находится в интервале глубин от 5,443 (I660 м) до 9,579 (292I м) футов с общей мощностью от 4,I36 футов (I26I м) и содержит соляные пласты с 4 до 26. В этом месте пласты I, 2 и 3 представлены карбонатной фацией. Из 26 солевых слоев, вскрытых скважиной, 9 содержат калий (главным образом сильвинит). Это слои 5, 6, 7, 9, I4, I9, 2I и 27. Из них слои 7 и I6 содержат лишь следы калия. Отсутствуют ясные доказательства того, что слои, вскрытые скважиной, подверглись сдвигу или складчатости. Однако пласты I8 и 27 необычно мощны по сравнению с пластами близлежащих скважин, это может быть обусловлено крутым падением.

Нефтяная корпорация Гульф. Скважина Шеврон Федерал I

Эта скважина будет называться скважиной Шеврон. Она расположена в районе Сан Хуана, Юта, на крайнем северо-западном склоне антиклинали долины Лисбон в 29 милях северо-западнее от скважины Эгнар. Свита Парадокс залегает в интервале глубин от 5,22I (I592 м) до 9,042 футов (2758 м), общая мощность 3,82I фута (II66 м) и содержит соляные пласты с 4 до 28. В этом месте соляные пласты I, 2 и 3 представлены карбонатной фацией. Из 25 соляных пластов, которые пробурены этой скважиной, 9 содержат калий (главным образом сильвинит). Это слои 6, 7, I3, I6, 20, 2I и 24. Из них пласты 6, 7, I3, I6, 20 и 2I содержат лишь следы калия.

Гамма- и нейтронный каротаж скважины показывает, что некоторые горизонты затронуты складчатостью и сбросами. На глубине от 6,9I0 (2I07 м) до 9,030 футов (2754 м) аномальная мощность ангидрита является результатом опрокинутой складчатости около основания соляного пласта I3. Та же складчатость вызвала увеличение мощностей галопелитовых и кластических прослоев ниже I3

соляного пласта. Остальная часть, пройденная скважиной, по-видимому, не деформирована. Между I8 соляным пластом и основанием 29 пласта большинство соляных пластов промежуточной солености и обломочные породы мельче обычного.

Изопахитовые карты (Хайт, неопубликованные данные) показывают, что эта скважина возможно расположена на старой положительной структуре. Воздействие этой структуры не проявляется в формации выше I8 соляного пласта.

## Методы анализа

Пробы из скважины Эгнар для анализа на бром были отобраны под бинокулярным микроскопом. Около 6 г чистого галита отбирались из образца весом от I5 до 20 г. Старались отбирать самый чистый галит, свободный от включений ангидрита. Образцы из скважины Шеврон были очищены для рентгеновского анализа путем перекристаллизации, а не вручную. Это было сделано для ускорения подготовки образца. Приблизительно 7–8 г образца помещались в I00 мл.колбу с дистиллированной водой и встряхивались, чтобы быстрее растворить галит. Небольшое количество ангидрита переходило в раствор, но не более 0,5% от общего количества перекристаллизованной соли, а это загрязнение незначительно для нашей цели. Соляной раствор отфильтровывался и помещался в испарительную чашу, выложенную обычной полиэтиленовой пленкой. Полиэтиленовая пленка предохраняет перекристаллизовывающуюся соль от поднятия вверх по стенкам чаши и помогает удалить соль после того, как жидкость испарилась. Перекристаллизованная соль соскребалась и сметалась щеточкой с полиэтиленовой пленки, тщательно растиралась, перемешивалась и высушивалась в течение ~ I0 минут под нагревательной лампой, а затем снова тщательно растиралась и смешивалась. Тщательно следили за тем, чтобы предотвратить потерю любого количества перекристаллизованной соли. В силу характера распределения брома между жидкой и твердой фазами потеря даже небольшого количества соли поздних стадий кристаллизации повлияла бы на содержание брома в образце. Соль высушивалась снова в течение нескольких минут и спрессовывалась под давлением 15 500 кг/см$^2$.

Таблетки хранились в эксикаторе до анализа.

20 образцов из скважины Эгнар, которые вручную приготавливались для анализов, были перекристаллизованы и проанализирова-

ны снова. Никаких значительных различий в содержании брома в образцах, подготовленных двумя методами, замечено не было.

Анализы на бром проводились рентгено спектральным флюоресцентным методом с использованием рентгеновского спектродифрактометра Пикер; анализы делались в воздушной среде; радиация создавалась вольфрамовой трубкой, работающей в режиме 50 киловольт - 37,5 миллиампер; кристаллом в анализаторе был фторид лития; детектор был сцинтилляционного типа. Схема амплитудного анализатора импульсов использовалась с напряжениями в окошке, подобранными так, чтобы обеспечить максимальную чувствительность для II,9I K$\beta$V K$\alpha$ энергии брома.

Во время анализа образец вращался для того, чтобы обеспечить однородность освещения рентгеновскими лучами. Каждый образец сканировался от 28 до $32^{o}2\theta$ со скоростью 2 градуса в минуту. Просканированный бромный пик отвечал K$\alpha_1$, первый порядок, при $29,96^{o}2\theta$. Пик сканировался, а не определялся методом фиксированного счета, так как имеется сдвиг K$\alpha$, первый порядок положения пика, при низкой концентрации брома. Пределом чувствительности брома в маточных рассолах хлоридов при использовании этого прибора и методики является ~ 30 ppm. Рентгенограммы галитовых образцов сравнивались с рентгенограммами искусственно приготовленных стандартов с известным содержанием брома. Средняя точность при содержаниях от 30 до 80 ppm брома плюс-минус I5%, при содержаниях от 80 до 3I0 ppm плюс-минус 6%.

## Бромные профили по шламам скважин

Бромные анализы галитовых образцов из скважин Эгнар и Шаврон наносились на стратиграфический разрез (рис.3). Полученные в результате этого профили были последовательно усреднены методом движущегося окна по 5 точкам. По этим анализам выделяются 2 основных типа профилей: I) профили, в которых содержание брома показывает регулярное, постоянное возрастание или убывание; 2) те, в которых содержание брома в образцах подвержены сильным колебаниям. Содержание брома прилегающих образцов в профилях I-го типа различаются меньше, чем на 50 ppm, в профилях 2-го типа различия гораздо больше.

Все соляные пласты в скважине Эгнар, исключая 28 и соляные

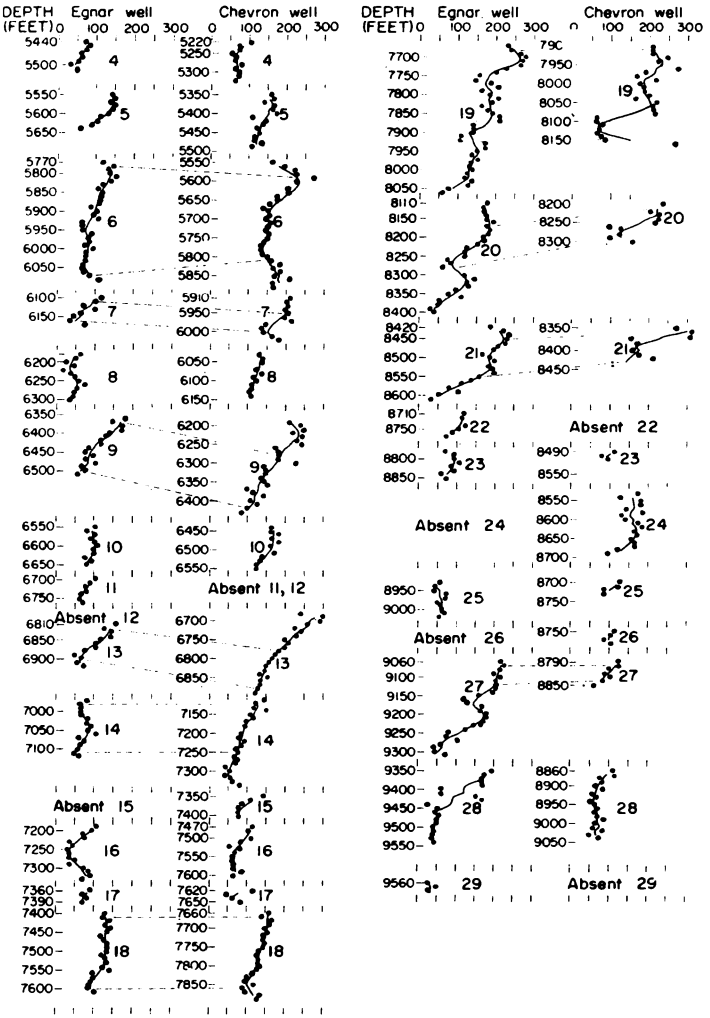



Рис.3. Бромные профили из разрезов по скважинам Эгнар и Шеврон. Точками показаны рентгено-флюоресцентные анализы на бром; линиями показаны сглаженные профили. Пунктирные линии дают корреляцию на основе лучшего возможного соответствия. Бром дается в частях на млн. Цифры показывают соляные пласты

пласты 4, 6, 8, I0, I4, I5, I6, I8, 23, 25, 26, 27 и 28 в скважине Шеврон, являются примерами профилей I-го типа.

Гамма-нейтронный каротаж показывает, что появление профилей I-го типа обусловлено нарушением нормальной стратиграфической последовательности: либо складчатостью, либо сбросом внутри соляного пласта.

Имеется широкий ряд регулярности изменения содержания брома в этих профилях. Некоторые профили имеют высокую степень регулярности, некоторые регулярны, но немногие образцы имеют аномальные содержания, а некоторые – нерегулярные по всему соляному пласту.

То, что большинство профилей имеет довольно высокую степень регулярности, подобную образцам из керна (Рауп, I966, стр.236), показывает, что разрезы могут быть успешно использованы для изучения распределения брома.

Сопоставление между профилями одного и того же соляного пласта в двух скважинах были сделаны так, чтобы анализы, использованные в вычислении среднего содержания брома, могли бы представлять одни и те же стратиграфические интервалы. Эти сопоставления указаны пунктирными линиями на рис.3.

## Профили среднего содержания брома

Среднее содержание брома для отдельного соляного пласта является показателем стадии соленакопления и может использоваться для сопоставления соляных пластов между скважинами. Рис.4 показывает кривые среднего содержания брома для сравниваемых интервалов каждого соляного пласта в скважинах Эгнар и Шеврон.

Усредненные бромные профили (рис.4) позволяют выявить 2 основных стратиграфических интервала с высоким содержанием брома в обеих скважинах. Одна скважина имеет такой интервал между соляными пластами 5 и I3, а другая – между соляными пластами I8 и 2I.

Пласт 24 имеет высокие содержания брома в скважине Шеврон, а пласт 27 – в скважине Эгнар. Второстепенные циклы характеризуются формой профилей. Имеется довольно хорошее совпадение между этими двумя профилями. Во всех соляных пластах, кроме четырех, среднее содержание брома в скважине Шеврон выше, чем среднее содержание в скважине Эгнар. Этими исключениями являются

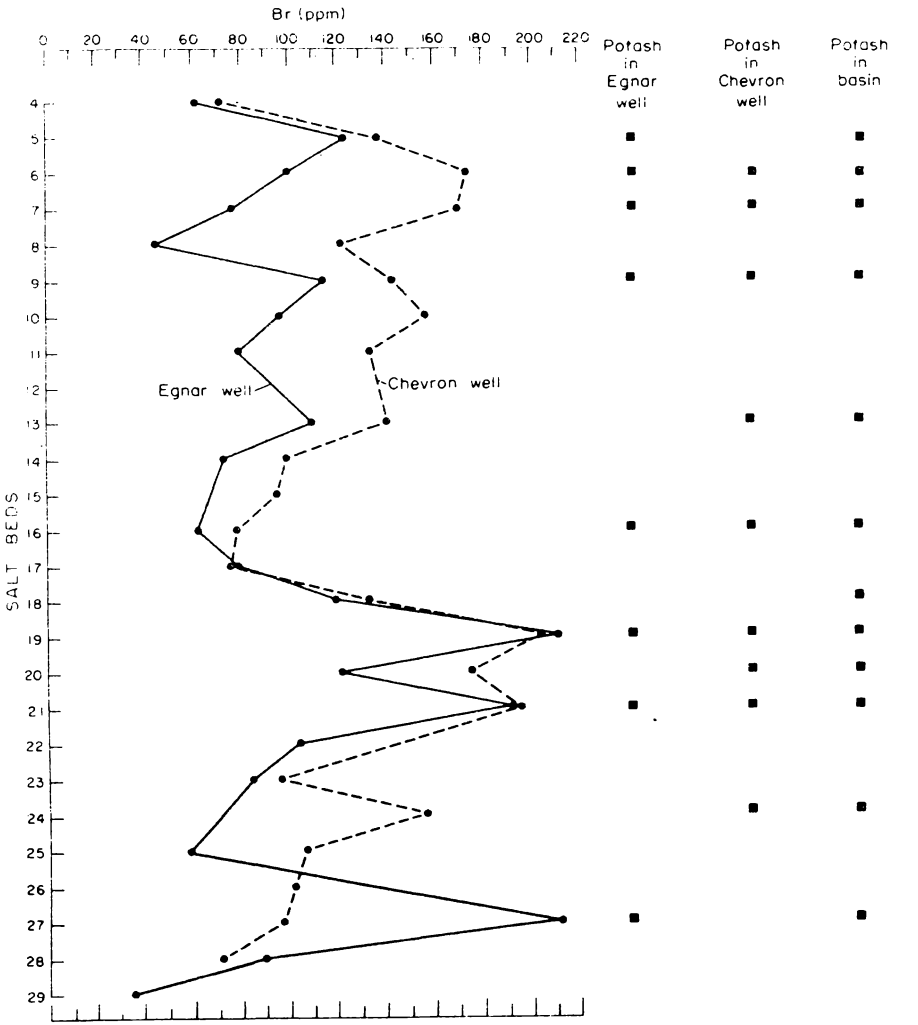



**Рис.4. Профили средних бромных содержаний из сравниваемых интервалов в скважинах Этнар и Шеврон. Черные квадраты показывают соляные пласты, которые содержат калийные соли**

пласты I7, I9, 27 и 28.

Причины более высокого содержания брома в скважине Шеврон обсуждаются в следующем разделе.

Соляные пласты, которые содержат калий в скважине Эгнар и скважине Шеврон и в других местах бассейна, показаны справа от профилей. Между соляными пластами, которые содержат калийные соли, и пластами, имеющими высокое среднее содержание брома, наблюдается хорошая корреляция. Единственным очевидным исключением является соляной пласт I6, который содержит калий, но имеет средние содержания брома в пределах от 62 до 78 ppm. Наши данные в настоящее время не дают объяснения этой аномалии.

## Оценка палеосолености

Содержание брома в галите указывает на концентрацию рассолов, из которых он кристаллизовался. По мере сгущения морской воды вследствие испарения, содержание брома увеличивается от 65 ppm в нормальной морской воде до ~ 500 ppm к началу осаждения галита. В течение стадии, когда осаждается только галит, до появления первых калийных минералов содержание брома в рассоле возрастает от ~ 500 ppm до ~ 2300 ppm (Валяшко, I956, стр.578), в то время как содержание брома в кристаллизующемся галите в течение этой стадии увеличивается от ~ 65 ppm до 270 ppm (Валяшко, 1956, стр.578). Пять средних содержаний брома в соляных пластах скважины Эгнар ниже теоретического минимума, равного 65 ppm. Это пласты 4, 8, I6, 25 и 29. Три из них содержат бром в количествах, очень близких к теоретическому минимуму. Это пласты 4, I6 и 25 с содержанием брома 6I,62 и 58 ppm соответственно. Разницу с теоретическим минимумом в этом случае можно объяснить аналитической ошибкой. Соляные пласты 8 и 29 имеют средние содержания брома 45 и 33 ppm, т.е. слишком низкие, чтобы считать их ошибками. В настоящее время мы не можем объяснить причину низких содержаний брома в этих соляных пластах.

Как показывают усредненные бромные профили, концентрация рассола в бассейне Парадокс первоначально была низкая. Это можно было бы ожидать во время отложения первых членов эвапоритового ряда. Во время формирования последующих соляных пластов соленость в бассейне возрастала и понижалась на протяжении двух основных

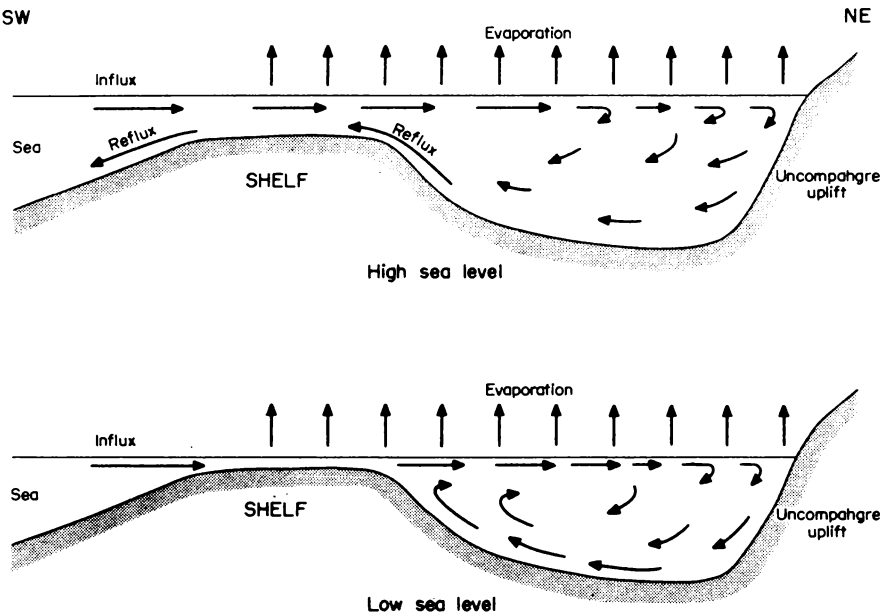



Рис.5. Диаграмма поперечного сечения бассейна Парадокс во время испарительного осадконакопления, показывающего влияние уровня моря на оттоки и притоки рассолов

циклов. Максимумы основных циклов приходятся на соляные пласты с 5 по I3 и с I8 по 2I. Второстепенные циклы прослеживаются по профилям каждой из скважин.

Концентрация рассола в бассейне во время отложений любого соляного пласта определяется балансом между поступлениями морской воды в бассейн и оттоком плотных, высококонцентрированных рассолов из бассейна (рис.5). Баланс между притоком и оттоком в свою очередь определялся двумя крупными факторами - уровнем моря и осадконакоплением в районе шельфа. Во время периодов высокого уровня моря глубина воды в бассейне и над областью шельфа была максимальной. Если принять во внимание ограниченную вместимость бассейна, то максимальная глубина над шельфом создавала условия для образования донного противотока плотных высококонцентрированных рассолов из бассейна. По мере того как уровень моря понижался, глубина в районе шельфа уменьшалась, и отток высококонцентрированных рассолов из бассейна все более затруднялся. Так как уровень моря продолжал понижаться, был достигнут момент, когда оттекающие рассолы не могли преодолеть трение втекающих поверхностных потоков и отток прекратился. Это привело к увеличению как солености, так и скорости испарительного осадконакопления в бассейне.

Осадконакопление на шельфе имело такое же влияние на баланс между притоком и оттоком, как и понижающийся уровень моря. Если уровень моря оставался постоянным, и в прибрежной зоне накапливались карбонатные осадки, то глубина в области шельфа уменьшалась и отток рассолов затруднялся. Это также вызывало увеличение концентрации рапы в бассейне, сопровождавшееся усиленным соленакоплением.

Таким образом, концентрация рассолов в бассейне и условия осадконакопления в нем регулируются очень тонким балансом между изменениями уровня моря и скоростью отложения карбонатов на шельфе. И наоборот, скорость осадконакопления на шельфе регулируется, в частности, режимом оттока рассолов из бассейна и поступления новых порций морской воды через шельф. Эти влияния на карбонатное осадконакопление подробно разобраны Хайтом (в печати).

Бромные профили и средние содержания брома соляных пластов

в бассейне (рис.3 и 4) отражают относительный баланс между притоками и оттоками. Там, где бромные профили соляного пласта не показывают заметного увеличения содержания брома во время отложения солей, отток шел наравне с притоком так, что соленость рассолов бассейна оставалась довольно постоянной. Профили, которые показывают повышение содержания брома во время отложения солей, говорят о том, что приток и(или) отток были ослаблены и соленость рассола бассейна повышалась. Профили, которые показывают уменьшения содержания брома, говорят о том, что приток и(или) отток увеличивались, что снижало соленость рассолов в бассейне. Во всех этих случаях скорость испарения следует предположить постоянной. Любые изменения в скорости испарения также повлияли бы на этот баланс.

Наклон бромного профиля показывает скорость изменения концентрации рапы во время соленакопления, но среднее содержание брома показывает степень концентрации рапы во время формирования любого данного стратиграфического интервала.

Основной градиент солености между мелкими и глубокими частями бассейна показан различиями в среднем содержании брома между профилями скважин Эгнар и Шеврон. Из рис.4 ясно, что среднее содержание брома большинства соляных пластов в скважине Шеврон более высокое, чем среднее содержание брома в скважине Эгнар. На рис.6 градиент солености между двумя скважинами представлен графически.

Длина каждой стрелки является показателем различия в солености, а направление стрелки отвечает направлению увеличения солености в бассейне. Большинство анализов показывает увеличение к скважине Шеврон. Два соляных пласта, однако, характеризуются значительным градиентом в противоположном направлении - соляные пласты 27 и 28. Эти обратные градиенты являются результатом вертикального, а также горизонтального изменений солености внутри рассолов бассейна.

На основе фациального анализа и геохимических данных оказывается, что в период отложений соляных пород бассейн Парадокс был довольно глубоким. Рассолы, вероятно, были сильно расслоенными, что приводило к возникновению как вертикальных, так и горизонтальных градиентов солености. Во время отложения нижних

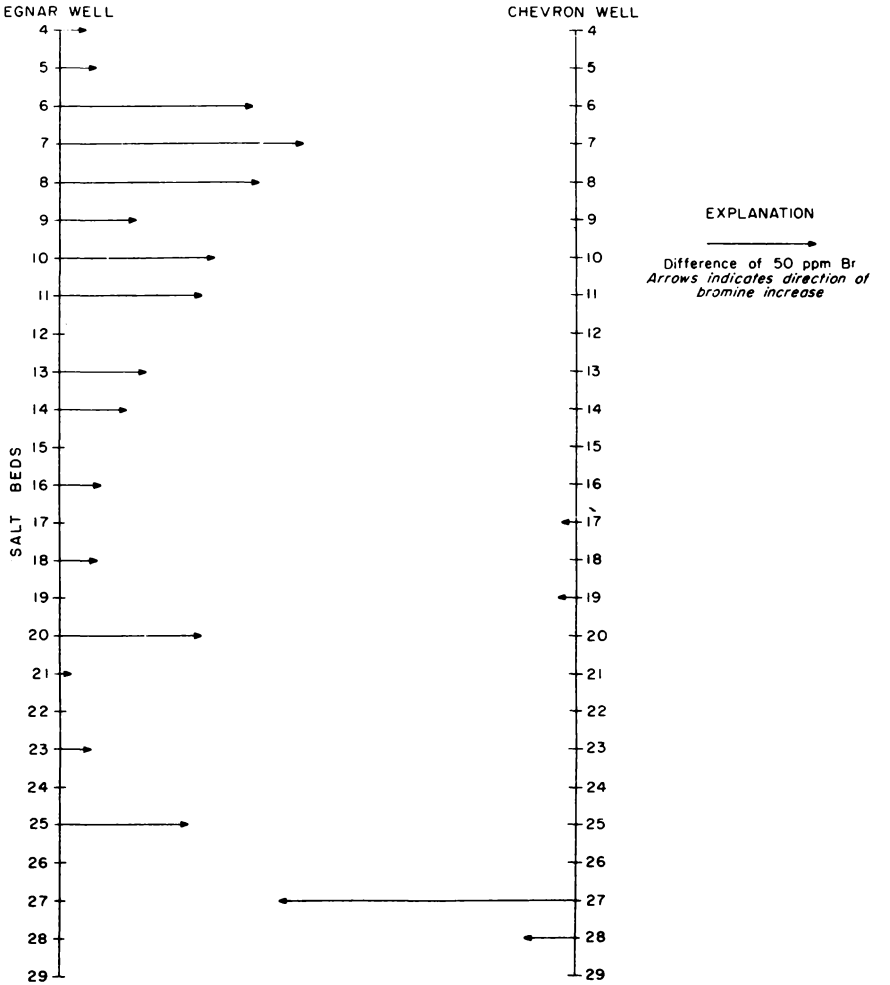



Рис.6. Графическое изображение показателя солёности между скважинами Эгнар и Шеврон.

14 соляных пластов рельеф дна бассейна определялся блоковыми структурами, некоторые из них были приподняты к поверхности в районах, представленных сейчас соляными антиклиналями. Движение этих блоков происходило во время отложения соляных пластов от 29 до 16-го. Нерегулярный характер градиентов солености, построенных по среднему содержанию брома в этих соляных пластах, является результатом неровности дна бассейна. Хотя соленость в бассейне в целом возрастает по направлению к центральной, более глубокой части, имеют место исключения, обусловленные структурными особенностями дна. Примером служат соляные пласты 27 и 28, во время формирования которых градиент солености в бассейне был ориентирован в направлении, противоположном обычному возрастанию солености от скважины Эгнар к скважине Шеврон. Скважина Шеврон была пробурена на месте одного из больших структурных блоков, который в период отложения соляных пластов 27 и 28 был поднят в область распространения рассолов пониженной солености. Это привело к осаждению соли с более низким содержанием брома, чем в аналогичных соляных пластах скважины Эгнар.

## Экономическое применение

Объяснение палеосолености посредством исследования распределения брома в галитовых породах эвапоритового бассейна позволяет сделать экономически важные заключения. В большинстве бассейнов галитовых образцов из кернового материала либо нет совсем, либо имеются в ограниченном количестве. Так как бромные профили по шламам из скважин хорошо сопоставляются с бромными профилями по керну, использование шлама из скважин позволит проводить более широкие региональные исследования палеосолености, чем это возможно только по керну. Применение данных по палеосолености полезно в двух главных областях: 1) поиски калийных солей; 2) поиски нефти.

Калийные соли – конечный продукт испарения и концентрирования морской воды в эвапоритовом бассейне и откладываются тогда, когда достигнута максимальная концентрация рассолов бассейна. В определенный момент солеобразования калийные минералы будут откладываться в самых глубоких частях бассейна, где скапливаются рассолы высокой концентрации, вследствие их большой плотно-

сти. Если направление возрастания солености может быть определено для отдельного соляного пласта, то можно предсказать местонахождение ценных калийных солей. Градиент солености, наблюдаемый между скважинами Эгнар и Шеврон, подтверждает эту концепцию. В бассейне, который менее известен, чем бассейн Парадокс, ценные сведения для местонахождения калия можно получить, исследуя разрезы по нескольким буровым скважинам, удаленным друг от друга, если даже образцы скважины не содержат калия.

Хайт (в печати) показывает, каким образом данные палеосолености, полученные из исследований распределения брома, можно использовать для восстановления структур (типов) осадков в эвапоритовом бассейне и вокруг него. Этот метод мог бы иметь огромную ценность при поисках нефти.

## Литература


1. Adams S.S., 1967, Bromine in the Salado Formation, Carlsbad potash district, New Mexico: Ph.D. Thesis, Harvard University, 202 p.
2. Baar August, 1954, Untersuchungen des Bromgehalts im Zechsteinsalz: Bergbautechnik, v.4, p.284-288.
3. Baar, 1955, Zur stratigraphischen Orientierung im Kalibergbau durch den Bromtest: Bergbautechnik, v.5, p.40-47.
4. Boeke H.E., 1908, Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagerstatten: Z. Krist., v.45, p.346-391.
5. Braitsch Otto, 1962, Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstatten: Berlin-Gottingen-Heidelberg, Springer Verlag, 232 p.
6. Braitsch, 1966, Bromine and rubidium as indicators of environment during sylvite and carnallite deposition of the Upper Rhine Valley evaporites, in Second Symposium on Salt: Northern Ohio Geol. Soc., p.293-301.
7. Braitsch Otto and Herrmann A.G., 1962, Zur Bromverteilung in salinaren Salzsystemen bei 25°C.: Naturwissenschaften, v.49, p.346.
8. Braitsch, 1963, Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimen-

ten. Teil I: Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen naturlichen Salzsystemen: Geochim. et Cosmochim. Acta, v.27, p.361-391.

9. Braitsch, 1964, Zur Geochimie des Broms in salinaren Sedimenten, Teil II: Die Bildungstemperaturen primarer Sylvin-Carnallit-Gesteine: Geochim. et Cosmochim. Acta, v.28, p.1081-1109.

10. D'Ans Jean, and Höfer P., 1934, Untersuchungen an Brom: Z.f. angew. Chemie, v.47, p.71-74.

11. D'Ans Jean, and Kuhn Robert, 1940, Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten: Kali, v.34, p.43-46, 59-64, 77-83.

12. Hite R.J., 1960, Stratigraphy of the saline facies of the Paradox Member of the Hermosa Formation of southeastern Utah and southwestern Colorado, in Geology of the Paradox basin fold and fault belt, Four Corners Geol. Soc. Guidebook Field Conf. No.3, 1960: p.89-89.

13. Hite, 1961, Potash-bearing evaporite cycles in the salt anticlines of the Paradox basin, Colorado and Utah: Art; 337 in U.S. Geol. Survey Prof. Paper 424-D, p.D135-D138.

14. Hite, 1968, Salt deposits of the Paradox basin, southeast Utah and southwest Colorado, in Saline Deposits, A symposium based on papers from the International Coference on Saline Deposits, R.B. Mattox, Editor: Geol. Soc. America Special Paper 88, p.319-330.

15. Hite, this publication, Shelf carbonate sedimentation controlled by salinity in the Paradox basin, southeast Utah, in Third Symposium on Salt: Northern Ohio Geol. Soc.

16. Holser W.T., 1963, Chemistry of brine byinclusion in Permian salt from Hutchinson, Kansas, in Symposium on Salt: Northern Ohio Geol. Soc., p.86-95.

17. Holser, 1966, Bromide geochemistry of salt rocks, in Second Symposium on Salt: Northern Ohio Geol. Soc., p.248-275.

18. Kühn Robert, 1953, Tiefenberechnung des Zechsteinmeeres nach dem Bromgehalt der Salze: Deutsche geol. Gesell, Zeitschr., v.105, p. 646-663.

19. Kühn Robert, 1953, Tiefenberechnung des Zechsteinmeeres nach

dem Bromgehalt der Salze: Deutsche geol. Gesell, Zeitschr., v.105, p.646-663.

20.Kühn, 1955, Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehaltes nichtprimarer Harsalze oder Sylvinite aus Carnallit. Kali u. Steinsalz, v.1, no.9, p.3-16.

21.Kühn, 1968, Geochemistry of the German potach deposits, in Saline Deposits, A symposium based on papers from the International Conference on Saline Deposits, R.B.Mattox, Editor: Geol. Soc. America Special Paper 88, p.427-504.

22.Ogienko V.S., 1959, Distribution of bromine in the rock salt of the Angara-Lena salt basin and the possibility of finding potassium salts: Geochemistry (Geokhimiya), no.8, p.893-900.

23.Raup O.B., 1966, Bromine distribution in some halite rocks of the Paradox Member, Hermosa Formation, in Utah, in Second Symposium on Salt: Northern Ohio Geol. Soc., p.236-247.

24.Schulze Günter, 1958, Beitrag zur Stratigraphie und Genese der Salzserien 1-4 des mitteldeutschen Zechsteins, unter besonderer Berucksichtigung der Bromverteirung: Freiberger Forschungshefte, A-123, p.175-192.

25.Schulze, 1960, Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den Mitteldeutschen Steinsalzlagern des Zechsteins: Freiberger Forschungshefte, C-83, p.114.

26.Schwerdtner W.M., and Wardlaw, N.C., 1963, Geochemistry of bromine in some salt rocks of the Prairie Evaporite Formation of Saskarchewan, in Symposium on salt: Northern Ohio Geol. Soc., p.24J-246.

27.Valyashko M.G., 1956, Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion: Geochemistry (Geokhimiya), no.6, p.570-589.

28.Wardlaw N.C., 1966, Halite-anhydrite seasonal Layers in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan, Cayada: Geol. Soc. America Bull., v.77, p. 331-342.

29.Wardlaw N.C., 1968, Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan: Geol. Soc. America Bull., v.79, p.1273-1294.

М.Г.Валяшко , А.Н.Лаврова

# О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БРОМХЛОРНЫХ ОТНОШЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Содержание брома в галите и величина бромхлорного отношения в нем оказались весьма удобным и действенным генетическим признаком, давшим очень много не только для установления условий образования отдельных пачек галита, но и для познания генезиса и истории развития соляных месторождений вообще.

Однако имеются еще не использованные возможности, на одну из которых мы и хотим обратить внимание.

При определении содержания брома в галите, когда надо получить точные его содержания, пробу мелко истолченного галита обрабатывают абсолютным спиртом, в котором галит практически нерастворим, но включенный маточный рассол легко переходит в раствор. Если теперь собрать эту спиртовую вытяжку и проанализировать ее, то мы можем получить данные о составе того маточного раствора, в котором отлагался галит, а так как содержание брома и величина бромхлорного отношения в твердом галите определяют его содержание и в жидкой фазе, то представляется возможным установить, насколько равновесна общая масса галита с теми микровключениями рассола, какие этим путем удалось проанализировать.

## Экспериментальная часть

Навеска (50–100 г) пробы природного галита, предварительно измельченного до состояния пудры, истиралась в агатовой ступке с 25–50 мл абсолютного спирта. После чего твердая и жидкая фазы разделялись, кристаллы галита промывались двумя порциями абсолютного спирта. Спиртовая вытяжка и промывная жидкость соединялись вместе и медленно выпаривались на водяной бане до сухого остатка. После чего сухой остаток анализировался. Очень небольшие количества рассола, включенные в галит, даже при навеске в 50–100 г потребовали большой тщательности анализа. Из-за малого количества солей в спиртовой вытяжке определялись только бром и хлор. В самом галите также определялись содержания брома и хлора.

Содержание ионов брома и хлора в галите из различных месторождений и величина и спиртовой вытяжки

| №№ пп | Возраст | Твердая фаза (галит) | | | Жидкая фаза, извлеченная из | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Br, % | Cl, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, мг | Cl, мг | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| I. | $Cm_1$ | 0,005 | 60,6 | 0,I | 0,I8 | 7I,I | 2,5 |
| 2. | -"- | 0,0I2 | 60,6 | 0,2 | 0,I2 | 28,0 | 4,5 |
| 3. | -"- | 0,0I2 | 60,6 | 0,2 | 0,I4 | 27,2 | 5,I |
| 4. | -"- | 0,024 | 59,3 | 0,4 | 0,24 | 34,0 | 7,I |
| 5. | -"- | 0,024 | 60,4 | 0,4 | 0,I8 | I8,6 | I0 |
| 6. | -"- | 0,036 | 60,6 | 0,6 | 0,48 | 29,0 | I6,2 |
| 7. | -"- | 0,04I | 60,4 | 0,68 | 0,44 | 24,4 | I7,8 |
| 8. | -"- | 0,032 | 55,0 | 0,58 | 0,70 | 38,0 | I8,0 |
| 9. | -"- | 0,047 | 59,8 | 0,79 | 0,90 | 45,0 | 20,0 |
| I0. | -"- | 0,042 | 60,6 | 0,70 | 0,98 | 5I,6 | I9,I |
| II. | -"- | 0,042 | 59,3 | 0,7I | I,60 | 77,4 | 20,I |
| I2. | -"- | 0,050 | 60,6 | 0,83 | I,I0 | 5I,0 | 2I,5 |
| I3. | -"- | 0,050 | 60,6 | 0,83 | 0,74 | 36,0 | 20,5 |
| I4. | -"- | 0,044 | 59,7 | 0,74 | I,60 | 75,6 | 2I,6 |
| I5. | -"- | 0,050 | 59,3 | 0,84 | I,0 | 43,4 | 22,5 |
| I6. | -"- | 0,056 | 59,7 | 0,90 | 0,43 | I7,0 | 23,9 |
| I7. | -"- | 0,0I8 | 56,7 | 0,3 | 0,02 | 35,0 | I |
| I8. | -"- | 0,022 | 60,6 | 0,36 | 0,02 | 29,0 | I |
| I9. | -"- | 0,044 | 60,6 | 0,73 | 0,50 | 39,0 | I2,6 |
| 20. | Д | 0,009 | 58,7 | 0,I5 | 0,39 | 58,2 | 6,7 |
| 2I. | -"- | 0,006 | 59,0 | 0,I0 | 0,35 | 57,3 | 6,I |

Таблица I

и спиртовых вытяжках из него
бромхлорных отношений галита

| 100 г.галита: с.о.г. | Район опробования | № скважины, ее название | Глубина опробования, м | Характеристика пробы |
|---|---|---|---|---|
| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 0,12 | Иркутский амфитеатр | Касьяновская | 214 | |
| 0,05 | | Петровская | 514 | |
| 0,07 | | -"- | 508 | |
| 0,1 | | -"- | 492 | |
| 0,08 | | -"- | 274 | |
| 0,05 | | -"- | 426 | |
| 0,07 | | -"- | 325 | |
| 0,14 | | -"- | 440 | |
| 0,08 | | -"- | 349 | |
| 0,11 | | -"- | 354 | |
| 0,11 | | Касьяновская | 135 | |
| 0,1 | | Петровская | 346 | |
| 0,16 | | -"- | 347 | |
| 0,1 | | Касьяновская | 55 | |
| 0,05 | | -"- | 119 | |
| 0,05 | | Петровская | 429 | |
| 0,06 | | Касьяновская | 16 | |
| 0,05 | | -"- | 173 | |
| 0,08 | | Петровская | 373 | |
| 0,14 | Белоруссия | № 269 | 1360 | |
| 0,14 | Припятская впадина | -"- | 1418 | |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | IO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22. | Д | 0,0I8 | 58,8 | 0,30 | I,32 | 99,5 | I3,3 | 0,25 | Солигорск |
| 23. | -"- | 0,009 | 59,4 | 0,I5 | 0,I6 | 59,7 | 2,6 | 0,II | |
| 24. | -"- | 0,006 | 58,6 | 0,I0 | 0,24 | 59,7 | 4,2 | 0,II | |
| 25. | -"- | 0,009 | 59,2 | 0,I5 | 0,35 | 54,7 | 6,4 | 0,I2 | |
| 26. | -"- | 0,0I0 | 58,6 | 0,I7 | 0,30 | 52,3 | 5,7 | 0,I2 | |
| 27. | -"- | 0,005 | 58,2 | 0,09 | 0,22 | 57,3 | 3,9 | 0,I2 | |
| 28. | -"- | 0,007 | 59,2 | 0,I2 | 0,22 | 79,7 | 2,8 | 0,I4 | |
| 29. | -"- | 0,026 | 59,0 | 0,44 | I,95 | I09,5 | I7,8 | 0,29 | |
| 30. | Р | 0,0I5 | 45,0 | 0,33 | 0,47 | 52,7 | 9,5 | 0,II | ГДР, пехштейн |
| 3I. | -"- | 0,0I7 | 45,0 | 0,38 | I,I7 | 92,I | I2,8 | 0,26 | |
| 32. | -"- | 0,0I6 | 38,8 | 0,4I | 0,60 | 59,7 | I0,I | 0,I5 | |
| 33. | -"- | 0,025 | 58,2 | 0,42 | 0,45 | 49,7 | 9,I | 0,I4 | |
| 34. | -"- | 0,023 | 5I,6 | 0,44 | I,82 | I84,2 | 9,9 | 0,74 | |
| 35. | -"- | 0,0I7 | 37,8 | 0,44 | 0,80 | 47,2 | I7,0 | 0,I4 | |
| 36. | -"- | 0,03I | 34,3 | 0,9 | 9,0 | 376,5 | 23,8 | 0,99 | |
| 37. | J | 0,007 | 58,4 | 0,I2 | 0,30 | 49,8 | 6,0 | 0,I2 | Юго-Восточная Туркмения |
| 38. | -"- | 0,007 | 56,6 | 0,I3 | 0,53 | I44,5 | 3,8 | 0,44 | |
| 39. | -"- | 0,008 | 58,0 | 0,I4 | 0,22 | 37,2 | 6,I | 0,08 | |
| 40. | -"- | 0,008 | 58,6 | 0,I4 | 0,22 | 44,7 | 5,0 | 0,07 | Кугитанское месторождение |
| 4I. | -"- | 0,009 | 59,4 | 0,I5 | 0,27 | 37,2 | 7,I | 0,07 | |
| 42. | -"- | 0,0II | 58,6 | 0,I8 | 0,27 | 44,7 | 6,I | 0,09 | |
| 43. | -"- | 0,0II | 58,6 | 0,I8 | 0,20 | 59,7 | 3,3 | 0,I5 | |
| 44. | Q | 0,0II | 58,6 | 0,I8 | 0,25 | 32,2 | 7,7 | 0,06 | |
| 45. | -"- | 0,0II | 57,6 | 0,I9 | 0,30 | 39,7 | 7,5 | 0,08 | |
| 46. | -"- | 0,0II | 55,4 | 0,I9 | 0,25 | 37,2 | 6,8 | 0,07 | |
| 47. | Cr | 0,0I0 | 59,4 | 0,I6 | 0,22 | 45,8 | 4,8 | 0,08 | Юго-Восточная Туркмения, Карлюкское м-ние |

Продолжение таблицы I

| II | I2 | I3 |
|---|---|---|
| № 249 | 656,I | |
| -"- | 566,6 | |
| -"- | I26I | |
| № 264 | I43I | |
| № 265 | 870 | |
| 266 | I388 | |
| 267 | 986 | |
| Нижняя галитовая зона | 608 | |
| | | Начало висячей группы калийного пласта Стассфурт |
| | | Маркирующий слой из зоны разубоживания |
| | | Лежачая группа калийного пласта Стассфурт |
| | | Маркирующий слой над хартзальцем |
| | | Маркирующий слой калийного пласта Стассфурт |
| | | Лежачая группа калийного пласта Стассфурт |
| | | Маркирующий слой калийного пласта |
| 34 | 365 | |
| 34 | 4I5 | |
| 34 | 520 | |
| 34 | 350 | |
| 34 | 509 | |
| 34 | 265 | |
| 34 | 320 | |
| 34 | 459 | |
| 34 | 475 | |
| 34 | 490 | |
| 95 | 409 | |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 48. | Cr | 0,009 | 57,0 | 0,I6 | 0,25 | 39,8 | 6,I | 0,I2 |
| 49. | -"- | 0,0I4 | 58,4 | 0,23 | 0,40 | 49,8 | 8,0 | 0,06 |
| 50. | N | 0,008 | 58,9 | 0,I4 | 0,35 | 49,3 | 7,0 | 0,I0 |
| 5I. | -"- | 0,009 | 58,5 | 0,I5 | 0,5 | 67,0 | 7,3 | 0,I3 |
| 52. | -"- | 0,009 | 58,5 | 0,I5 | 0,32 | 47,0 | 6,7 | 0,09 |
| 53. | -"- | 0,0II | 58,9 | 0,I8 | 0,48 | 49,6 | 9,7 | 0,I2 |
| 54. | -"- | 0,0II | 59,4 | 0,I9 | 0,88 | 50,6 | I7,6 | 0,I3 |
| 55. | -"- | 0,0I2 | 59,4 | 0,20 | I,26 | 90,I | I4,I | 0,23 |
| 56. | -"- | 0,0I3 | 55,8 | 0,23 | 0,47 | 37,5 | I2,4 | 0,08 |
| 57. | -"- | 0,0I4 | 58,9 | 0,24 | 0,57 | 75,3 | 7,6 | 0,I8 |
| 58. | -"- | 0,0I5 | 57,I | 0,26 | 0,98 | I24,2 | 7,9 | 0,3I |
| 59. | -"- | 0,0I6 | 52,7 | 0,29 | 4,I4 | I49,8 | 29,6 | 0,68 |
| 60. | -"- | 0,029 | 50,5 | 0,58 | I,62 | 59,8 | 27,0 | 0,I4 |
| 6I. | Q | 0,0I3 | 59,9 | 0,22 | 0,37 | 56,0 | 6,3 | 0,I5 |
| 62. | -"- | 0,0I2 | 60,3 | 0,22 | I,24 | I50,0 | 8,2 | 0,35 |
| 63. | -"- | 0,008 | 58,0 | 0,I2 | I,56 | 232,0 | 6,7 | 0,5 |
| 64. | -"- | 0,009 | 54,I | 0,I5 | I,00 | I64,0 | 6,2 | 0,3 |
| 65. | -"- | 0,005 | 59,2 | 0,09 | 0,90 | II2,0 | 8,0 | 0,42 |
| 66. | -"- | 0,007 | 55,2 | 0,I4 | I,32 | I23,2 | I0,7 | 0,38 |
| 67. | -"- | 0,009 | 42,I | 0,2I | 0,66 | I30,0 | 5,I | 0,39 |
| 68. | -"- | 0,0II | 56,I | 0,20 | 3,9 | 425,7 | 9,2 | I,25 |
| 69. | -"- | 0,0I3 | 57,0 | 0,23 | 3,0 | 353,0 | 8,7 | I,I2 |
| 70. | -"- | 0,0I5 | 54,3 | 0,28 | 6,0 | 626,0 | 9,4 | I,84 |
| 7I. | -"- | 0,006 | 5I,2 | 0,II | I,8 | I52,4 | II,5 | 0,48 |
| 72. | -"- | 0,0I2 | 42,I | 0,29 | I,3 | I63 | 8,I | 0,5 |
| 73. | -"- | 0,0I0 | 3I,8 | 0,3I | I,75 | 207,5 | 8,4 | 0,83 |

Окончание таблицы I

| I0 | II | I2 | I3 |
|---|---|---|---|
| Юго-Восточная Туркмения, Карлукское м-ние | 95<br>95 | 4I8<br>424 | |
| Предкарпатье, Стебникское месторождение | | | Галит из соленосной глины вблизи калийного пласта |
| | | | Галит из галитового прослоя в соленосной глине |
| | | | Галит из галитового прослоя в брекчированной соленосной глине |
| | | | Галит из соленосной глины вблизи контакта с астраханитовой линзой |
| | | | Галит из соленосной глины в 2 м от контакта с астраханитовой линзой |
| | | | Галит из соленосной глины вблизи контакта с шеннит-каинитовой породой |
| | | | Галит из прослоя глины в астраханитовой линзе |
| | | | Галит из галитового прослоя в астраханитовой линзе |
| | | | Галит из галитового прослоя в соленосной глине |
| | | | -"- |
| | | | Галит из прослоя галита в астраханитовой линзе |
| Индерское озеро | | | |
| Туркмения | 629 | 0-0,4 | |
| Южный Куули | | 0,8-I,2 | |
| Туркмения | | | |
| Кара-Богаз-Гол | | | |
| -"- | | | |
| -"- | | | |
| -"- | | | |
| -"- | | | |
| -"- | | | |
| -"- | | | |

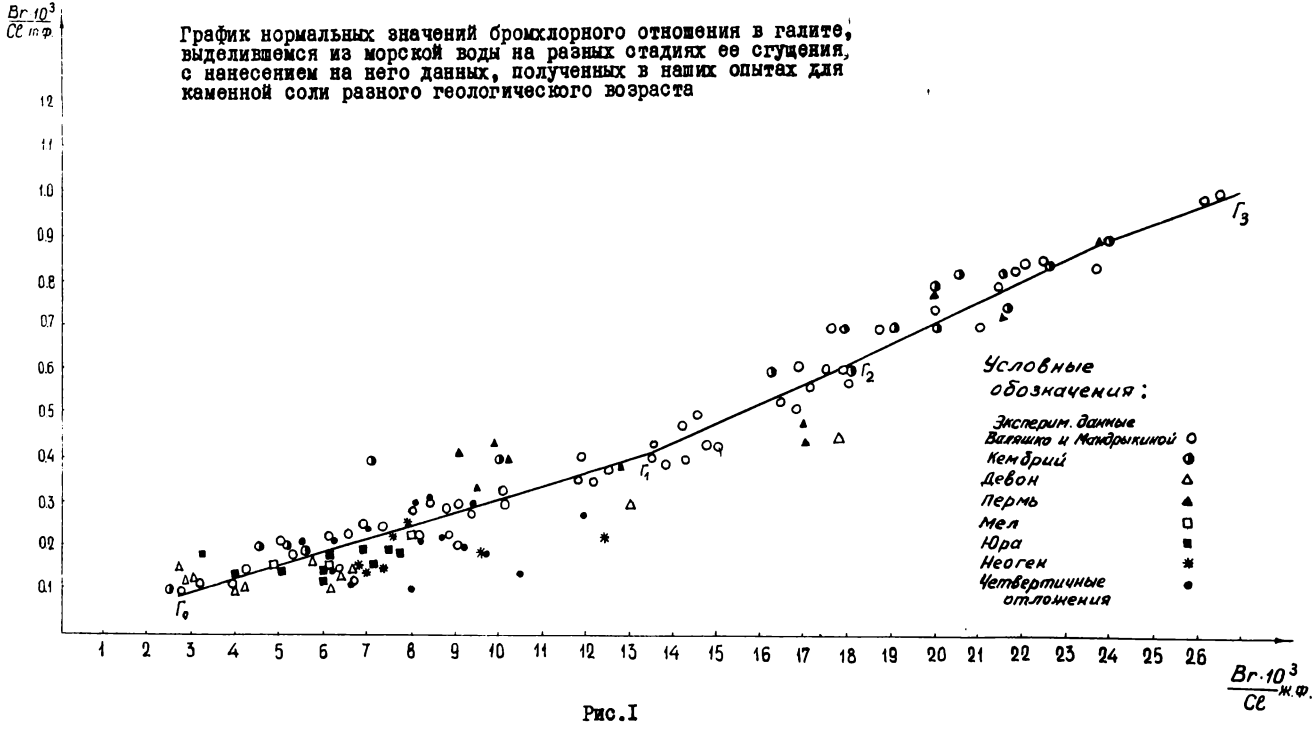



График нормальных значений бромхлорного отношения в галите, выделившемся из морской воды на разных стадиях ее сгущения, с нанесением на него данных, полученных в наших опытах для каменной соли разного геологического возраста

Рис.I

Таблица 2

Содержания ионов брома и хлора в галите и состав спиртовых вытяжек из галита Стебникского месторождения

| №№ шт | Возраст | Твердая фаза, галит, % | | | Жидкая фаза, извлеченная из галита | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Br | $Cl^-$ | Br/Cl | $Cl^-$ | $Br^-$ | $Mg^{++}$ | $SO_4^{--}$ | $K^+$ | $Na^+$ | $\frac{Br \cdot IO^3}{Cl}$ | $\frac{э\,Mg^x}{э\,Cl}$ | $\frac{K \cdot IO^3}{Cl}$ | $\frac{K}{Br}$ | $\frac{э\,Na}{э\,Cl}$ |
| 75 | | 0,007 | 57,2 | 0,I2 | 22,2 | 0,28 | 5,5 | 20,4 | I,2 | II,7 | I3,0 | 0,048 | 54 | 4,3 | 0,82 |
| 76 | | 0,0II | 38,6 | 0,28 | 33,2 | 0,43 | 6,I | 2I,6 | 3,4 | I3,8 | I2,4 | 0,053 | I03 | 7,9 | 0,65 |
| 77 | | 0,026 | 50,5 | 0,52 | 5I,0 | I,3I | I7,6 | 28,8 | 3,I | I2,4 | 25,7 | 0,594 | 60 | 2,I | 0,30 |
| 78 | | 0,0I6 | 55,8 | 0,28 | 75,3 | 2,23 | 34,0 | 46,I | 2,6 | 9,0 | 29,5 | 0,867 | 34 | I,2 | 0,I8 |

Это давало возможность рассчитать величину бромхлорного отношения и сопоставить их между собой, не определяя концентрации брома и хлора во включенном рассоле. Результаты исследования приведены в табл.I.

В 4 образцах галита Стебникского месторождения, кроме содержаний брома и хлора, во включениях были определены также содержания иона $Mg^{++}$, $SO_4^{--}$, $K^+$, $Na^+$ и рассчитаны генетические отношения. Данные анализа этих проб и рассчитанные значения отношений $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$, $\frac{\ni Na}{\ni Cl}$, $\frac{\ni Mg^{x}}{\ni Cl}$, $\frac{K \cdot 10^3}{Cl}$ представлены в табл.2. Они близки значениям этих отношений для продуктов сгущения морской воды. Величина этих отношений говорит о том, что извлеченные рассолы микровключений являются морскими рассолами, достигшими довольно высокой степени концентрирования (величина геохимических коэффициентов в двух последних случаях свидетельствует о том, что бассейн достигал стадии садки калийных солей).

## Обсуждение результатов и выводы

Как можно видеть из приведенных в табл.I данных, все значения бромхлорных отношений из спиртовых вытяжек лежат в пределах нормальных содержаний брома и величин бромхлорных отношений для рассолов морского генезиса. Для того чтобы установить соответствие твердой соли и жидкой фазы, из нее извлеченной, воспользуемся так называемой шкалой нормальных содержаний брома и величин бромхлорных отношений в галите морского генезиса, в свое время построенной одним из авторов (I). На графике (рис.I) по оси абсцисс отложены величины бромхлорных отношений в продуктах сгущения современной морской воды, по оси ординат – величины бромхлорных отношений в твердом галите. Линия $\Gamma_0\Gamma_I\Gamma_2\Gamma_3$ показывает величины бромхлорных отношений в галите, выделившемся из морских рассолов; $\Gamma_0\Gamma_I$ – на стадии садки галита, $\Gamma_I\Gamma_2$ – на стадии садки сильвина, $\Gamma_2\Gamma_3$ – на стадии садки карналлита. На этот же график нанесены значения бромхлорных отношений для галита и спиртовых вытяжек из него (маточных рассолов). Как можно видеть из табл.I и графика I, все точки, за исключением нескольких, группируются вдоль кривой $\Gamma_0\Gamma_I\Gamma_2\Gamma_3$ и пониже ее. Следовательно, мы имеем практически полное соответствие содержания брома в галите и

включенном в него маточнике. Для подавляющего большинства проб общая масса галита равновесна со включенным в него рассолом.

Это говорит о том, что для всех проанализированных месторождений, относящихся к разному генетическому типу и возрасту, от современных и до нижнего кембрия, определяющим был процесс сгущения воды и кристаллизация при этом из нее отложений галита. Одновременно эти данные лишний раз указывают нам на постоянство состава океанической воды. Подавляющее большинство точек располагается вдоль кривой $\Gamma_0\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3$, но некоторые точки, главным образом из месторождения Стебник, оказались расположенными ниже. Значительно отклонились две точки из Старобинского месторождения и одна из современных отложений.

Разброс точек и отклонения неизбежны при исследовании природного материала, иными словами, можно считать его явлением случайным. Но вот то обстоятельство, что для такого месторождения, как Стебник, отмечено больше всего отклонений, причем в одну сторону - снижения содержания брома в твердой фазе по сравнению с жидкой в участках, богатых бромом, обращает на себя внимание и может быть связано с природным явлением. Интересно заметить, что в Стебнике при исследовании содержания брома в глинистых прослоях обнаружены аномально высокие содержания брома, выше чем для морских рассолов.

Это явление еще ждет своего объяснения. Не желая вступать на путь предположений и догадок, мы пока воздерживаемся от высказываний, хотя некоторые предположения намечаются. Если они подтвердятся, то содержание брома и величина бромхлорного отношения в жидкой и твердой фазе окажутся объективным средством распознавания новых отдельных моментов в истории соляных месторождений.

В целом приведенный материал показывает нам новые возможности, которые заключает в себе использование бромхлорного отношения в предлагаемом варианте.

## Литература

Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Тр.ВНИИГалургии, вып.23, 1952.

23 - 1055

М.Г.Валяшко, В.С.Огиенко

# БРОМ В НИЖНЕКЕМБРИЙСКОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ ИРКУТСКОГО АМФИТЕАТРА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ СОЛЕРОДНОГО БАССЕЙНА

Интенсивное бурение первоначально с целью поисков нефти и газа, а позже специальное с целью поисков отложений калийных солей дало в руки исследователей большой каменный материал. По инициативе В.С.Огиенко с самого начала поступления каменного материала проводилось определение брома в образцах каменной соли. К моменту начала поисков отложений калийных солей был накоплен большой материал по распределению брома в соляных отложениях Иркутского амфитеатра и его юго-западного края (Канско-Тасеевской впадины). Это позволило уже в начале поисков использовать содержание брома и величину его отношения к хлору для стратификации немых галитовых толщ и одновременно как поисковый критерий на горизонты, перспективные на каменные соли. Дальнейшее поступление фактического материала позволило использовать содержание брома в галите и величину его отношения к хлору $\left(\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}\right)$ для восстановления истории развития солеродного бассейна.

В 1963 году М.Г.Валяшко и У-Би-Хао использовали содержание брома и величину бромхлорного отношения для анализа истории Старобинского месторождения каменных солей в Белоруссии. Тогда было убедительно показано циклическое развитие бассейна, причем величина бромхлорного отношения в галите использована для объективного выделения циклов и их подразделения. До этого, как хорошо известно, такие циклы выделялись по появлению в разрезе гипсово-карбонатно-глинистых пачек. Разные исследователи каждый по-своему выделяли такие циклы. Так, например, для Старобинского месторождения А.А.Иванов выделяет 5 крупных циклов, а В.Н.Щербина - только 2. Для усольских отложений Иркутского амфитеатра М.Л.Воронова выделяет 19 циклов, Б.И.Меттих - 15, а М.А.Цахновский - 3 цикла.

В упомянутой выше работе М.Г.Валяшко и У-Би-Хао предложили прежде всего выделять большие циклы, если бассейн процессом разбавления возвращался после садки соли в подготовительную ста-

дию и отложение солей как бы после такого разбавления начиналось заново. Величина бромхлорного отношения в первых слоях галита близка к 0,I.

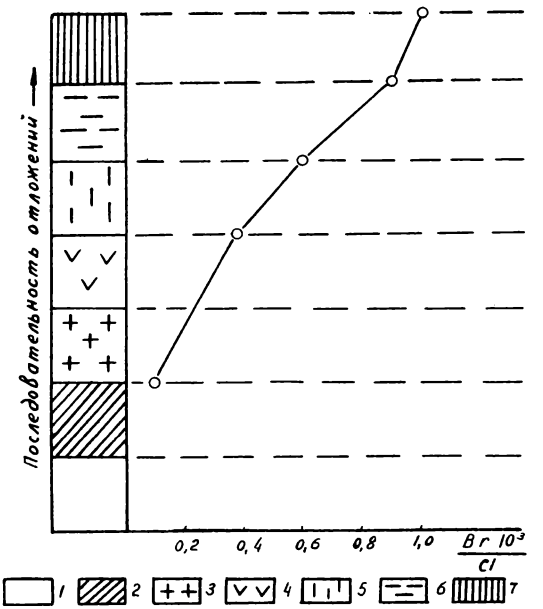



Рис.I. Нормальная стратиграфическая колонка морских соляных отложений и величина бромхлорного отношения в галите, выделившемся из морской воды при ее сгущении (М.Г.Валяшко, Т.В. Мандрыкина, 1952). Наименование зон: I - карбонатная, 2 - гипсово-ангидритовая, 3 - галитовая, 4 - магнезиальная, 5 - сильвинитовая, 6 - карналлитовая, 7 - бишофитовая

Далеко не всегда в галите, выделяющемся после отложения гипсово-карбонатно-глинистой пачки, свидетельствующей о разбавлении, величина бромхлорного отношения снижается до 0,I или близко к нему. В ряде случаев величина бромхлорного отношения в галите, выделяющемся после очередного разбавления, хотя и снижается по сравнению с галитом, выделяющимся до разбавления, но остается заметно выше 0,I. Это свидетельствует о том, что разбав-

ление в данном случае лишь временно нарушило нормальное развитие бассейна, несколько задержало его, но не вывело бассейн из самосадочной стадии. Такие циклы М.Г.Валяшко, У-Би-Хао (1963) предложили называть промежуточными циклами, мы их называем подциклами, в отличие от больших циклов, начинающихся отложением галита с величиной бромхлорного отношения, близкой к 0,1. Один большой цикл может содержать несколько подциклов.

По тому, какой максимальной величины достигает бромхлорное отношение в галите данной пачки, можно судить о том, была ли достигнута стадия садки следующей по порядку выделения соли. Например, в начале садки сильвина величина бромхлорного отношения в галите должна быть 0,3-0,4. Следовательно, если имеется галит с таким бромхлорным отношением, то это свидетельствует о том, что рапа в солеродном бассейне достигала стадии следующей по порядку выделения соли - сильвина. Такие циклы М.Г.Валяшко и У-Би-Хао предложили называть галитовыми завершенными, в отличие от галитового незавершенного, который в процессах сгущения морской воды не выводил солеродный бассейн из галитовой стадии. Если рапа в солеродном бассейне достигала стадии выделения карналлита, то образовывался сильвинитовый завершенный цикл, стадии бишофита - карналлитовый завершенный цикл.

По характеру изменения величины бромхлорного отношения по вертикали циклы можно разделить на прогрессивные (развивающиеся, прямые) и регрессивные (обратные). Прогрессивные циклы образуются в результате постепенного концентрирования морской воды. При этом величина бромхлорного отношения в рапе самосадочного бассейна постепенно увеличивается, следовательно, увеличивается вверх по разрезу и величина бромхлорного отношения в галите, выделяющемся в этом цикле. Этот процесс продолжается до того момента, пока по тем или иным причинам он не нарушается поступлением больших масс воды. Но отмечаются и такие циклы, в которых снизу вверх величина бромхлорного отношения в галите не растет, а снижается. Такие циклы названы нами регрессивными, и они свидетельствуют о заключительной фазе соленакопления.

Таким образом, бромхлорное отношение в галите не только позволяет разобраться в стратиграфии немых галитовых толщ, но и установить историю развития солеродного бассейна, выяснить харак-

тер отдельных ритмов соленакопления и наметить ритмы, перспективные для поисков отложений калийных солей.

Исследование каменной соли на содержание брома нами проведено в образцах и пробах, отобранных из кернов буровых скважин Иркутского амфитеатра на площадях: Усольской, Половининской, Тыретской, Кутуликской, Атовской, Балыхтинской, Заярской, Тулунской, Тыныссной, Мироновской и других (В.С.Огиенко, 1959, 1965). В районе исследования также данные по распределению брома и величин бромхлорного отношения по скв.№ 1-Тубинской площади и № 1-о Заярской, а также ряд данных Иркутского и Красноярского геологических управлений и Востсибнефтегеологии. Весь этот фактический материал (полученный нами) по распределению брома в соляных отложениях Иркутского амфитеатра позволяет установить некоторые закономерности в развитии нижнекембрийского солеродного бассейна. Сделать такой анализ можно лишь в первом приближении, вследствие редкой сети буровых скважин, относительно малого количества анализов солей при огромной территории солеродного бассейна и большой мощности соляных отложений.

Обработка всего фактического материала по распределению брома в галите нами проведена графически (рис.2, 3). По оси ординат откладывается глубина взятия пробы, абсцисс - бромхлорное отношение. Слева от графиков располагается разрез скважины, позволяющий достаточно подробно охарактеризовать пройденные породы. На графиках проведены вертикальные пунктирные линии, отвечающие величине бромхлорного отношения в галите, выделившемся на границе зон галитовой, сильвинитовой и карналлитовой. Графики наглядно показывают циклический характер развития нижнекембрийского солеродного бассейна.

Формирование осадков в солеродном бассейне шло постепенно. Впервые нижнекембрийский солеродный бассейн достигает самосадочной стадии в верхнемотское время. Во многих местах начинается засоление толщи, а в Усть-Кутско-Заярском и Бильчиро-Малышевском районах появляются пласты каменной соли. Не имея достаточных данных для суждения о ходе развития этого первого цикла садки солей в нижнекембрийском солеродном бассейне, мы его выделили в самостоятельный большой цикл А без дальнейшего рассмотрения.

В отложениях усольской свиты, судя по величине бромхлорного

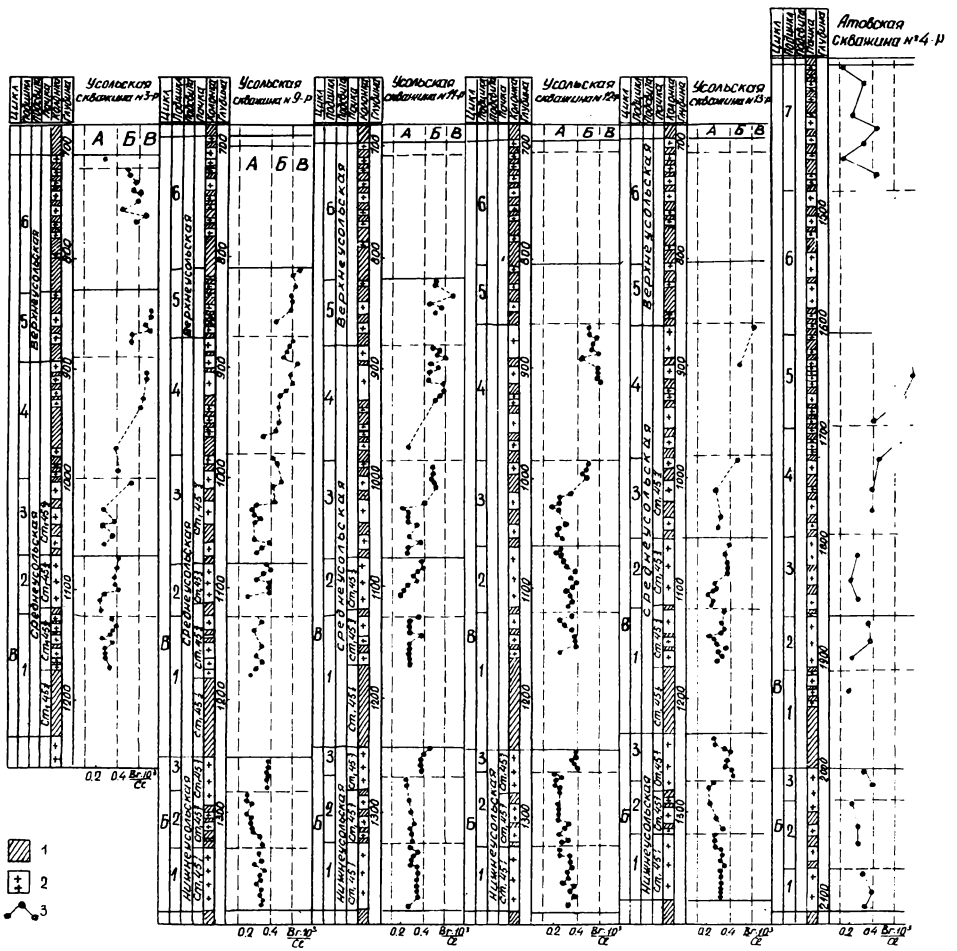

Усольская скважина № 3-р
Усольская скважина № 9-р
Усольская скважина № 11-р
Усольская скважина № 12-р
Усольская скважина № 13-р
Атовская скважина № 4-р
Цикл
Подцикл
Пачка
Колонка
Глубина
А Б В
Верхнеусольская
Среднеусольская
Нижнеусольская
Ст. 45
0.2 0.4 Br·10³/Cc
1
2
3

Рис 2.

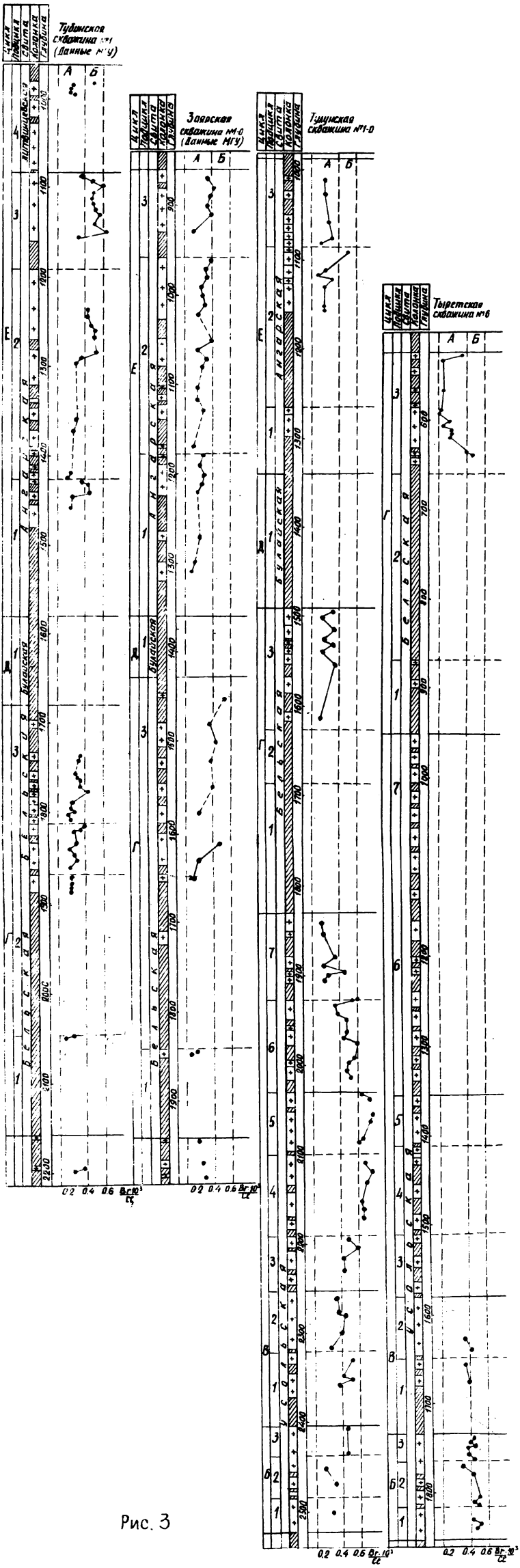

Цикл
Подцикл
Свита
Колонка
Глубина
Тубинская скважина №1 (Данные МГУ)
Заярская скважина №1-0 (Данные МГУ)
Тулунская скважина №1-0
Тыретская скважина №6
Литвинцевская
Бельская
Булайская
Ангарская
Усольская
А
Б
0.2 0.4 0.6 Br·10³/Cl

Рис. 3

отношения и геологическим данным, можно выделить два больших цикла, первый Б охватывает отложения нижнеусольской подсвиты, второй В – отложения среднеусольской и верхнеусольской подсвит.

На исследованных площадях большой цикл Б начинается галитом с довольно высоким значением бромхлорного отношения 0,2–0,4 (Усолье – 0,2; Половина – 0,2; Тыреть – 0,4; Тулун – 0,3; Касьяновка – 0,3) и нигде эта величина не снижается до 0,1. Высокое значение бромхлорного отношения в начале большого цикла можно объяснить следующими причинами: слабой опробованностью керна, низким его выходом, отсутствием самых нижних пластов каменной соли на исследованных площадях и, наконец, тем, что нижнюю границу этого большого цикла необходимо проводить значительно ниже и, может быть, в этот большой цикл необходимо даже включить пласты каменной соли мотской свиты. Это покажут будущие работы.

Внутри большого цикла Б выделяется три подцикла. Первый $Б_I$ характеризуется по всем исследованным скважинам относительно небольшими колебаниями величины бромхлорного отношения 0,35–0,40, второй $Б_2$ – медленным снижением величины бромхлорного отношения до 0,20, третий $Б_3$ – резким скачком величины бромхлорного отношения от 0,20 до 0,30–0,40. В подцикле $Б_3$ величина бромхлорного отношения медленно повышается (по Петровской скважине в отдельных пробах даже до 0,60, данные МГУ).

Подцикл $Б_I$ – прогрессивный, галитовый.

Подцикл $Б_2$ – регрессивный, галитовый.

Подцикл $Б_3$ – прогрессивный, галитовый завершенный на площадях Тагнинской, Тыретской, Нукутской, Половининской, Кутуликской, Киренской, Тубинской, Касьяновской, Петровской, Ахинской. Рапа солеродного бассейна на указанных площадях достигала стадии садки сильвина. Несмотря на то что на большинстве площадей по величине бромхлорного отношения подцикл $Б_3$ можно считать завершенным, значительных скоплений калийных солей среди этих отложений вряд ли можно ожидать, так как солеродный бассейн на изученных участках достигал только начала стадии садки сильвина.

Следующий большой цикл В начинается галитом с величиной бромхлорного отношения 0,1 (Касьяновская скважина, данные МГУ), но на некоторых площадях эта величина довольно высокая (Половина – 0,20; Туба – 0,22; Усолье – 0,14; Петровка – 0,4; Киренск –

0,4). Это объясняется слабой опробованностью керна или отсутствием на отдельных разведочных площадях самых нижних пластов галита данного цикла.

По характеру изменения бромхлорного отношения внутри большого цикла В можно выделить ряд прогрессивных и регрессивных подциклов. Все прогрессивные и регрессивные подциклы начинаются пластом доломита. Подцикл $B_I$ – мощным доломитовым пластом (осинский горизонт). Региональное распространение осинского горизонта указывает еще раз на общность закономерностей развития солеродного бассейна, характерных для всех его участков. Большая мощность осинского горизонта указывает на длительное распреснение рапы солеродного бассейна. Во всех прогрессивных подциклах пласты каменной соли равномерно чередуются с пластами сульфатно-карбонатных пород. В регрессивных подциклах наблюдается частая смена пластов каменной соли и сульфатно-карбонатных пород. Заканчивается каждый подцикл пластом каменной соли.

Величина бромхлорного отношения в прогрессивных подциклах снизу вверх по разрезу повышается, в подцикле $B_I$ от 0,10 до 0,38; в подцикле $B_2$ – от 0,18 до 0,42; в подцикле $B_3$ – от 0,22 до 0,56; в подцикле $B_4$ – от 0,24 до 0,64; в подцикле $B_5$ – от 0,42 до 0,62-0,82 и на некоторых площадях даже до 1,00.

Подцикл $B_I$ – прогрессивный, галитовый.

Подцикл $B_2$ – прогрессивный, галитовый завершенный.

Подцикл $B_3$ – прогрессивный, сильвинитовый.

Подцикл $B_4$ – прогрессивный, сильвинитовый завершенный.

Подцикл $B_5$ – прогрессивный, карналлитовый завершенный.

Начиная с конца подцикла $B_5$ величина бромхлорного отношения в галите снизу вверх по разрезу уменьшается, развитие большого цикла В переходит в регрессивную фазу. В отложениях этого периода можно выделить два регрессивных подцикла $B_6$, $B_7$. Величина бромхлорного отношения в галите подцикла $B_6$ снижается от 0,62-0,80 до 0,40-0,46, а в подцикле $B_7$ от 0,40-0,46 до 0,20-0,10.

Подцикл $B_6$ – регрессивный, сильвинитовый.

Подцикл $B_7$ – регрессивный, галитовый.

Рапа солеродного бассейна на исследованных площадях была сгущена до стадии садки в подцикле $B_I$ – галита, $B_2$ – сильвина (только в конце подцикла), $B_3$ – сильвина (почти в самом начале

подцикла), $B_4$ – сильвина, а на отдельных участках до стадии садки карналлита (Тыныс, Касьяновка), $B_5$ – карналлита, а на отдельных площадях даже до садки бишофита (Тыныс, Касьяновка, Петровка), $B_6$ – карналлита, $B_7$ – сильвина.

Следовательно, отложения подциклов $B_3$–$B_5$ будут наиболее перспективными для поисков в них калийных солей. В галите этих подциклов наблюдается обильная вкрапленность и прослойки калийных солей. Перспективными также будут отложения подциклов $B_6$ и $B_7$, где вкрапленность и прослойки калийных солей наблюдаются реже. Так, по Петровской скважине в подцикле $B_4$ (на глубине 1840 и 1870 м) и $B_5$ (на глубине 1792 и 1812 м) обнаружены тонкие прослойки калийных солей (МГУ). По Тынысской скважине в цикле В (на глубине 1240–1300 м) встречено 15 обычно по 0,5 см тонких прослойков (И.Н.Лепешков и др., 1960). Подциклы $B_1$ и $B_2$ на исследованных площадях малоперспективны для поисков калийных солей.

Количество подциклов на различных площадях не одинаково, так на площадях Усольской, Половининской отсутствует подцикл $B_7$.

Питание солеродного бассейна при образовании прогрессивных подциклов происходило главным образом за счет вод и рассолов морского происхождения, так как величина бромхлорного отношения закономерно увеличивается внутри каждого подцикла. При образовании подциклов $B_6$ и $B_7$ на исследованных площадях в питании солеродного бассейна начинают все большую роль играть воды, растворяющие галитовые отложения. В соответствии с этим бромхлорное отношение снизу вверх уменьшается.

В отложениях бельской свиты в соответствии с изменением величины бромхлорного отношения в галите выделяется один большой цикл Г. Начинается этот цикл величиной бромхлорного отношения в галите, близкой к 0,1 (Заярск – 0,12; Туба – 0,16; Тыреть – 0,18), и заканчивается величиной – 0,28–0,48. Внутри этого цикла можно выделить три подцикла. В галите каждого подцикла величина бромхлорного отношения снизу вверх увеличивается, кроме подцикла $Г_3$ на площадях Тыретской и Атовской. В подцикле $Г_3$ на этих площадях величина бромхлорного отношения в галите сначала уменьшается, а затем растет. Подцикл $Г_1$ начинается мощным пластом сульфатно-карбонатных пород и заканчивается тонкими прослойками каменной соли. Подцикл $Г_2$ начинается также мощным пластом сульфатно-карбо-

натных пород, но заканчивается пластами каменной соли средней мощности. В подцикле $Г_3$ пласты каменной соли равномерно чередуются с пластами сульфатно-карбонатных пород.

Подциклы $Г_I$, $Г_2$ – прогрессивные, галитовые.

Подцикл $Г_3$ – прогрессивный, галитовый завершенный на площадях Тыретской, Заярской, Тубинской, Мироновской, Тулунской; сильвинитовый – на Петровской; сильвинитовый завершенный – на Касьяновской.

В булайское время происходит разбавление рапы солеродного бассейна, которое переводит бассейн из самосадочной стадии в подготовительную. В соответствии с этим породы булайской свиты представлены доломитами, доломитизированными известняками. Все отложения булайского времени нами включены в большой цикл Д. Этот цикл не развился до стадии садки галита. В дальнейшем площадь солеродного бассейна сильно сокращается и в последующее ангарское время периодами солеродный бассейн достигает самосадочной стадии.

В ангарских отложениях выделяется один большой цикл Е. Начинается этот цикл галитом с величиной бромхлорного отношения, близкой к 0,I (Атовка – 0,I2; Заярск – 0,I8; Касьяновка – 0,I8), и заканчивается величиной 0,45. Цикл Е разделяется на три подцикла. В каждом подцикле величина бромхлорного отношения снизу вверх увеличивается.

Подциклы $Е_I$ и $Е_2$ – прогрессивные, галитовые.

Подцикл $Е_3$ – прогрессивный, галитовый завершенный на площадях Тулунской, Мироновской, Заярской; сильвинитовый – на Касьяновской; сильвинитовый завершенный – на Тубинской, Петровской.

После отложения пластов каменной соли ангарской свиты солеродный бассейн в самосадочную стадию переходил только в литвинцевское время (средний кембрий). Галитовые отложения литвинцевской свиты включаются в подцикл $Е_4$.

Подцикл $Е_4$ – прогрессивный, галитовый завершенный на площадях Тубинской, Петровской.

Как можно видеть из приведенного анализа, развитие солеродного бассейна представляет собой сложный многократно повторяющийся процесс концентрирования и разбавления морской воды, обусловленный балансом притока и испарением, с одной стороны, и перемещением мест наиболее интенсивного прогибания, с другой. Это при-

водит к тому, что на разных участках солеотложения в одно и то же время достигаются различные пределы сгущения и отлагаются разные мощности соляных отложений.

Анализ истории развития солеродного бассейна по величине бромхлорного отношения позволяет, опираясь на объективные критерии, выделить участки и площади, имеющие значение при оценке перспектив калиеносности. Рапа солеродного бассейна неоднократно достигала стадии садки калийных солей, и при благоприятных условиях в эти периоды весьма вероятно образование месторождений калийных солей промышленного значения. Наиболее перспективными участками для поисков калийных солей в усольских отложениях являются районы Присаянья (западнее Кутулика и Тырети), Канско-Тасеевской впадины (район Тыньской скважины), районы Ахинской, Жигаловский и северные районы (Усть-Кутско-Заярская впадина) и участок Марково-Киренск. Бельские отложения могут оказаться калиеносными в районе Присаянья, в Канско-Тасеевской впадине. Ангарские отложения ввиду их легкой доступности в настоящее время являются основным объектом поисков. Наиболее перспективными для поисков калийных солей в ангарских отложениях являются районы Канско-Тасеевской и Илгинской впадин.

Выводы о перспективе калиеносности Иркутского амфитеатра, полученные на основе изучения бромхлорного отношения в галите, находят подтверждение в целом ряде других поисковых признаков: наличие в соляном пласте включений калийных минералов (А.А.Иванов, 1950; И.Н.Лепешков и др., 1960; М.Л.Воронова, 1954 и другие), нахождение концентрированных метаморфизованных маточных рассолов, отвечающих стадии садки калийных солей (М.Г.Валяшко и др., 1965; А.Г.Василевская и др., 1965), высокое содержание калия в сухом остатке вод соляных источников (А.Г.Василевская и др., 1965), повышенная радиоактивная аномалия в соляной толще (В.Г.Ткачук, П.И.Трофимук, 1960), значения бромхлорного, магнийхлорного, натрийхлорного, калийхлорного отношений в рассолах (М.Г.Валяшко и др., 1966) и, наконец, находки прослоев калийных солей (И.Н.Лепешков и др., 1960; М.А.Жарков, 1965).

Литература

1. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Труды ВНИИГ, вып.23, 1952.

2. Валяшко М.Г. и У-Би-Хао. Бромхлорное отношение в галите Старобинского месторождения как критерий цикличного развития солеродных бассейнов. Литология и полезн.ископ., № 6, 1964.
3. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К., Меттих Б.И., Власова Н.К. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., Наука, 1965.
4. Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З. Геохимические методы поисков месторождений калийных солей. МГУ, 1966.
5. Василевская А.Г. и др. Итоги физико-химического изучения соляных отложений, минеральных вод и рассолов Канско-Тасеевского района. В сб."Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири". Новосибирск, 1965.
6. Воронова М.Л. Некоторые данные по петрографии соляной толщи нижнего кембрия Восточной Сибири. Тр.ВНИИГ, вып.29, 1954.
7. Иванов А.А. Калийные соли в Ангаро-Ленском соляном бассейне. Записки Всесоюзного минералогического общества, ч.79, № 4, 1950.
8. Лепешков И.Н. и др. О калиеносности природных солей Красноярского края. Изв.СО АН СССР, № 10, 1960.
9. Огиенко В.С. Распределение брома в каменной соли Ангаро-Ленского соляного бассейна и возможность нахождения калийных солей. Геохимия, № 8, 1959.
10. Огиенко В.С. Распределение брома в каменной соли Иркутского амфитеатра и возможность нахождения калийных солей. В сб."Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири". Новосибирск, 1965.

А.Козловски, Л.Карвовски

## БРОМХЛОРНОЕ ОТНОШЕНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

В литературе известны лишь единичные определения брома в газово-жидких включениях, хотя крупные исследователи включений, например, Roedder (1972), подчеркивают необходимость такого рода исследований. По-видимому, это связано с методическими затрудне-

ниями.

Содержание брома во включениях в диабазовых порфиритах по Осипову (1968) выше содержания хлора; это связано или с крайне необычными условиями гидротермального процесса, или является скорее всего аналитической ошибкой. Ефимова и др. (1972) пытались определить бром во включениях в галенитах и сфалеритах. Wickman и Khattab (1972) методом нейтронной активации определили величину отношения хлора к брому во включениях во флюорите, равную 63 ($\frac{Br}{Cl}.10^3$ = 15). Кроме того, существуют определения брома во включениях в гипсе, который кристаллизовался из вод Средиземного моря (Sabouraud и др., 1972).

Авторы для определения концентрации брома в водных вытяжках использовали метод ван дэр Мейлена, йон хлора определяли дистилляционно-калориметрическим методом с метиловым красным, а количество воды во включениях определяли методом потери веса при прокаливании (Karwowski, Kozlowski , 1971). Точность определений брома ±7%, хлора ±5%, воды ±10%.

Образцы для определений (гидротермальный кварц) были взяты из гранитоидных герцинских массивов: стшегомского и карконошского, а, кроме того, из метаморфических пород изерского района, вмещающих северо-западную часть Карконошского массива.

Было интересно сравнить бромхлорное отношение изученных реликтов гидротермальных растворов (флюидных включений) с бромхлорным отношением морской воды и продуктов ее испарения.

Как известно, для вод морей и океанов характерна величина $\frac{Br}{Cl}.10^3$ = 3,3, у жидких продуктов сгущения вод морского происхождения она растет до 22 (Валяшко, 1956). Для рассолов осадочной оболочки тоже несомненно морского происхождения встречены бромхлорные отношения до 31 (Валяшко, 1963). Бромхлорные отношения для водных вытяжек исследованных образцов кварцев, с исключением образца № 17 ($\frac{Br}{Cl}.10^3 \approx 2$), ложатся в пределы значений, характерных для морской воды и продуктов ее сгущения (таблица 1 ).

Это указывает на возможную генетическую связь между гидротермальными растворами и рассолами морского генезиса. Осадочные породы во всей своей массе преимущественно морского происхожде-

Таблица I

Содержание брома, хлора, лития, натрия, калия во флюидных включениях

| №№ шл | $T_{гом}$ или $T_{декр}$, °С | $Br^-$ в г/т кварца | $Cl^-$ в г/т кварца | $\frac{Br}{Cl} \cdot 10^3$ | % $Cl^-$ в растворе, заполняющем включение | $Li^+$ в г/т кварца | $Na^+$ в г/т кварца | $K^+$ в г/т кварца |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Кварц из Стшегомского массива | | | | | |
| I | 235–360 | 2,6 | 500 | 5,2 | I2 | I,3 | I30 | 29 |
| 2 | 2I5–340 | 2,9 | 340 | 8,5 | I0 | I,5 | 72 | I5 |
| 3 | 220–345 | 2,7 | 290 | 9,3 | 9,I | 0,9 | 90 | 20 |
| 4 | 280–335 | 2,I | 270 | 7,8 | – | 0,58 | 75 | I4 |
| 5 | 275–350 | 0,80 | I40 | 5,7 | – | 0,79 | 73 | I3 |
| 6 | 260–330 | 0,82 | II0 | 7,5 | 4,8 | – | – | – |
| 7 | 250–345 | I,3 | I30 | I0 | 5,4 | 0,22 | 93 | 20 |
| 8 | 265–330 | 0,9I | 82 | II | – | 0,I5 | 23 | 22 |
| 9 | 245–340 | 0,33 | 26 | I3 | 3,6 | 0,I0 | I6 | 6,7 |
| I0 | 220–335 | 0,5I | 3I | I7 | 2,9 | 0,I2 | 42 | 6,5 |
| II | I70–285 | I,9 | I50 | I3 | 7,I | I,I | 54 | I2 |
| I2 | I90–3I5 | 0,88 | 56 | I6 | – | 0,45 | 57 | I4 |
| I3 | I90–220 | 0,89 | 7I | I3 | – | 0,3I | 55 | – |
| I4 | I70–I80 | I,I | 73 | I5 | I2 | 0,40 | 57 | 5,7 |
| I5 | 275–320 | 0,63 | 30 | 2I | – | 0,42 | 23 | 4,3 |
| I6 | 2I0–350 | 0,55 | 35 | I6 | – | – | – | – |
| | | | Кварц из Карконошского массива | | | | | |
| I7 | 340–400 | 0,25 | I30 | 2 | – | – | 50 | 46 |
| I8 | 300–375 | 0,I8 | 49 | 3,7 | 3,3 | 0,34 | 47 | I6 |
| I9 | 270–340 | 0,22 | 62 | 3,6 | – | – | 4I | I8 |
| 20 | 245–340 | 0,66 | I50 | 4,4 | 6,8 | – | – | – |
| 2I | 200–335 | I,5 | I20 | I2 | – | – | 60 | I2 |
| 22 | I60–255 | 0,33 | 26 | I3 | – | – | – | – |
| 23 | * | I,05 | 83 | I3 | – | – | – | – |
| | | | Кварц из Изерского района | | | | | |
| 24 | I50 | 0,59 | 22 | 27 | 3,4 | 0,II | 29 | – |
| 25 | I60 | 0,87 | 33 | 26 | – | – | – | – |
| 26 | I45–I85 | I,I | 46 | 24 | 3,4 | 0,I4 | 48 | I5 |
| 27 | I65 | I,7 | 76 | 23 | – | 0,42 | 70 | I3 |
| 28 | 285–375 | 0,I7 | 5I | 3,3 | I3 | – | – | – |
| 29 | 225–340 | 0,92 | 200 | 4,6 | I3 | – | – | – |
| 30 | 230–300 | 0,68 | 77 | 8,8 | 7,0 | – | 82 | I7 |

* – гранит, минералы которого содержали многочисленные вторичные включения гидротермального раствора.

Таблица 2

Содержание брома и хлора во флюидных включениях в кварце

| №№ пп | $T_{гом}$ или $T_{декр}$, °С | $Br^-$ в г/т кварца | $Cl^-$ в г/т кварца | $\frac{Br}{Cl} \cdot 10^3$ | % $Cl^-$ в выполнении включений |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Кварц из Стшегомского массива | | | |
| I | 235–360 | 2,6 | 500 | 5,2 | I2 |
| 2 | 2I5–340 | 2,9 | 340 | 8,5 | I0 |
| 3 | 220–345 | 2,7 | 290 | 9,3 | 9,I |
| 4 | 280–335 | 2,I | 270 | 7,8 | – |
| 5 | 275–350 | 0,80 | I40 | 5,7 | – |
| 6 | 260–330 | 0,82 | II0 | 7,5 | 4,8 |
| 7 | 250–345 | I,3 | I30 | I0 | 5,4 |
| 8 | 265–330 | 0,9I | 82 | II | – |
| 9 | 245–340 | 0,33 | 26 | I3 | 3,6 |
| I0 | 220–335 | 0,5I | 3I | I7 | 2,9 |
| II | I70–285 | I,9 | I50 | I3 | 7,I |
| I2 | I90–3I5 | 0,88 | 56 | I6 | – |
| I3 | I90–220 | 0,89 | 7I | I3 | – |
| I4 | I70–I80 | I,I | 73 | I5 | I2 |
| I5 | 275–320 | 0,63 | 30 | 2I | – |
| I6 | 2I0–350 | 0,55 | 35 | I6 | – |
| | | Кварц из Карконошского массива | | | |
| I7 | 340–400 | 0,25 | I30 | 2 | – |
| I8 | 300–375 | 0,I8 | 49 | 3,7 | 3,3 |
| I9 | 270–340 | 0,22 | 62 | 3,6 | – |
| 20 | 245–340 | 0,66 | I50 | 4,4 | 6,8 |
| 2I | 200–335 | I,5 | I20 | I2 | – |
| 22 | I60–255 | 0,33 | 26 | I3 | – |
| 23 | * | I,05 | 83 | I3 | – |
| | | Кварц из Изерского района | | | |
| 24 | I50 | 0,59 | 22 | 27 | 3,4 |
| 25 | I60 | 0,87 | 33 | 26 | – |
| 26 | I45–I85 | I,I | 46 | 24 | 3,4 |
| 27 | I65 | I,7 | 76 | 23 | – |
| 28 | 285–375 | 0,I7 | 5I | 3,3 | I3 |
| 29 | 225–340 | 0,92 | 200 | 4,6 | I3 |
| 30 | 230–300 | 0,68 | 77 | 8,8 | 7,0 |

* – Гранит, минералы которого содержали многочисленные включения гидротермального раствора.

ния и они содержат поровые и адсорбированные растворы (морскую воду), которые в процессах метаморфизма принимают характер гидротерм. Метаморфизм, сопровождаемый возникновением минералов с

группой OH, связывает определенные количества воды из рассолов, процессы глубокого метаморфизма дают добавочные количества воды, выделяющейся из гидратированных минералов (порядка 100 млн.т воды из 1 км$^3$ метаморфизуемых пород, Belevtsev , 1970), будучи причиной определенного направления эволюции природных растворов. Зарождение палингенетических магм тоже происходит в присутствии остатков растворов первоначально морского происхождения.

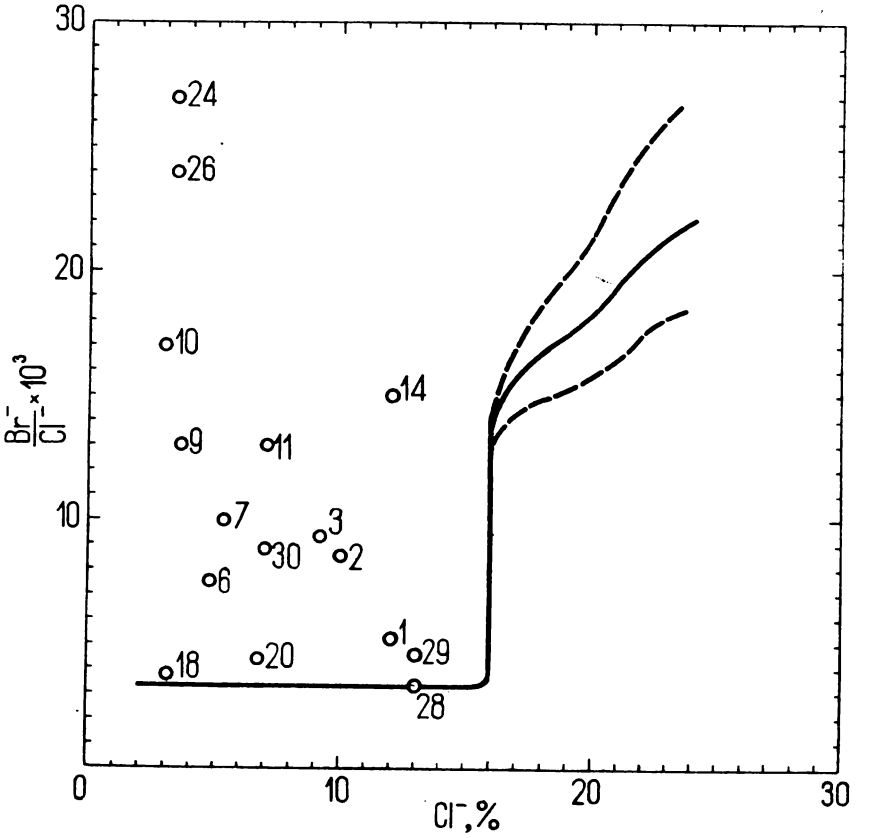



Рис. 1

График зависимости величины бромхлорного отношения от степени сгущения морской воды с нанесением на него данных для гидротермальных растворов

Конечно, часть воды из магматического расплава задерживают в себе минералы с группой OH, исключая ее из дальнейшей эволюции и попадания в гидротермальный раствор.

Авторы попытались тоже определить средние концентрации иона хлора во включениях и нанести фигуративные точки на диаграмму бромхлорного отношения (рис.I). Часть этих точек расположена очень близко к линии графика зависимости бромхлорного отношения от степени сгущения морской воды, остальные смещены в направлении более низких концентраций иона хлора, особенно среди низкотемпературных образцов. Возможны следующие варианты:

I. Концентрированные растворы морского генезиса были разбавлены более пресными водами, например возникшими во время кипения и "дистилляции" гидротермального раствора во время локального падения давления. Постепенное разбавление гидротермальных растворов - явление очень частое, например, исследованный авторами природный случай, когда расплав - рассол, содержащий при температуре 880°C около 84% растворенных солей, во включениях в кварце последовательных генераций по мере падения температуры постепенно разбавлялся и при температуре 200–300°C содержал менее I0% солей (**Karwowski, Kozlowski, 1973**).

2. Часть включений содержала более концентрированный раствор, часть - разбавленный. Методом вытяжки их разделить невозможно и отсюда может происходить эффект "разбавления".

Приведенные данные являются всего лишь предварительными, но, как нам кажется, указывают на целесообразность и перспективность использования геохимических критериев генезиса минерализованных вод при выявлении и интерпретации природы гидротермальных растворов.

Нужны более многочисленные и полные анализы и разработка методов определения состава и концентрации в индивидуальных включениях для более полного и уверенного определения природы и происхождения гидротермальных минералообразующих сред.

## Литература

I. Валяшко М.Г. Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического поискового критерия. - Геохимия, № 6, I956.

2. Валяшко М.Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. - Химия земной коры, т.I; ред.А.П.Виноградов, М., 1963.
3. Ефимова М.И. и др. Физико-химические условия минералообразования "продушин" месторождения Верхний Рудник. - Рудообразующая среда по включениям в минералах, ред.В.И.Смирнов, М., 1972.
4. Осипов М.А. Состав газово-жидких включений в гидротермально-измененных дайках диабазовых порфиритов. - Минералогическая термометрия и барометрия, т.I, М., 1968.
5. Belevtsev Ya.N. Sources of metals of metamorphic-hydrothermal deposits. - Problems of hydrothermal ore deposition - Symposium IAGOD St Andrews 1967, ed. Z. Pouba and M. Stemprok, Budapest, 1970.
6. Karwowski L., Kozlowski A. Investigations of inclusions in minerals by means of their calcination. - Bull. Acad. Polon. Sci., Sèr. Sci. de la Terre, vol.19 no 4. 1971.
7. Karwowski L., Kozlowski A. Zastosowanie wynikow badan inkluzji gazowo-cieklych w mineralach do odtwarzania warunkow krystakizacji tych mineralow. - Przeglad Geologiczny No 10, 1973.
8. Roedder E. Composition of fluid inclusions. - Data of geochemistry 6th edition, Geol. Surv. Profess. Paper 440-JJ. 1972.
9. Sabouraud C., Nio Bourelly Jen, Touray J.C. Dètermination par activation neutronique du rapport CL/Br dans inclusions fluides du gypse. - C.R. Acad. sci., D274, No 24, 1972.
10. Wiseman F.E., Khattab K.M. Non-destructive activation analysis of fluid inclusions in fluorite. - Econ. Geol. vol.67 No 2, 1972.

И.К.Коребцова

# ОТНОШЕНИЕ КАЛИЯ К БРОМУ В РАССОЛАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ - ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР НА КАЛИЙНЫЕ СОЛИ

Возросшая потребность сельского хозяйства в калийном сырье ставит перед геологами и геохимиками задачи разработки и усовершенствования прогнозных методов поисков калийных солей.

Известно, что природные воды являются прекрасным индикатором на месторождения солей и калийных в частности, особенно, учитывая хорошую растворимость последних.

Большинство месторождений солей было открыто по обнаружению на поверхности или глубине соляных вод.

Работы М.Г.Валяшко с сотрудниками (1,2,3) показали, что на территории развития соленосных отложений и прилегающих площадях могут быть встречены две разновидности рассолов, так или иначе связанных с формированием солеродного бассейна.

В одном случае это захороненные в коллекторах маточные рассолы того солеродного бассейна, в геологическую эпоху которого формировались данные соляные отложения.

Состав этих рассолов, которые являются продуктами испарения морской воды, определяется той стадией сгущения, до которой доходила в отдельные периоды рапа солеродного бассейна, и теми вторичными процессами, которые происходили в результате длительного взаимодействия рассолов с окружающей средой в поверхностных условиях и в процессе последующего захоронения рассолов.

Кроме маточных седиментационных рассолов могут быть встречены так называемые рассолы выщелачивания. Это природные воды, состав которых формируется за счет растворения инфильтрационными водами соляных отложений. Состав этих рассолов определяется в основном составом растворимых твердых отложений солеродного бассейна. Встречаются рассолы смешанного генезиса.

При наличии в соленосных отложениях гипсов воды, контактирующие с ними, могут обогащаться сульфатом кальция. Длительное выщелачивание водами отложений галита приводит к образованию насыщенных рассолов, содержащих до 75-90% хлористого натрия при минерализации порядка 250-270 г/кг.

Для распознавания природных рассолов М.Г.Валяшко, О.М.Корененко (1950), а затем М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцовой, Л.З.Садыковым (1965) были разработаны геохимические критерии, позволяющие отличить маточные рассолы от рассолов, выщелачивающих галитовые отложения. В качестве таких критериев были предложены геохимические отношения пары элементов: $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$; $\frac{\text{Э}Mg^x}{\text{Э}Cl}$; $\frac{\text{Э}Na}{\text{Э}Cl}$; $\frac{K \cdot 10^3}{Cl}$; $\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma\,\text{солей}}$; $\frac{K}{Br}$. Изменение последних было детально прослежено на различных стадиях сгущения морской воды и также были определены значения их для выделяющихся в процессе галогенеза солей, на основании обработки большого фактического материала по соляным месторождениям.

На основании этой работы маточные рассолы, соли и рассолы, выщелачивающие их, были охарактеризованы определенными величинами геохимических отношений выбранных пар элементов. Эти геохимические отношения были с успехом использованы для установления генезиса рассолов в работах Ю.П.Никольской, А.С.Колесова, Г.А.Минько, П.И.Трофимука и др.

Присутствие в соленосных отложениях калийных солей обогащает выщелачивающие их воды калием.

В связи с этим при постановке поисковых работ на калийные соли воды выщелачивания приобретают особый интерес.

Среди природных рассолов, обогащенных калием, можно выделить главным образом два типа рассолов, различных по своему генезису - маточные седиментационные рассолы, достигшие глубокой стадии сгущения в бассейне, но не выделившие калийные соли в процессе испарения, и рассолы выщелачивания - инфильтрационные воды, растворяющие отложения калийных солей наряду с галитом.

Соприкосновение - контакт вод, выщелачивающих соленосные отложения, с калийными солями накладывает особый отпечаток на состав этих вод, они как бы "метят" их, обогащая их калием, а иногда, в случае контакта с карналлитом - калием и магнием.

Естественно возникает вопрос, как отличить эти обогащенные калием, а в ряде случаев при контакте с карналлитом и магнием, высокоминерализованные рассолы выщелачивания от седиментационных маточных рассолов, также обогащенных калием и магнием.

Изучение поведения калия и брома в процессе сгущения

морской воды, а также содержания их в твердых отложениях галита и калийных солей показало, что отношение этих двух элементов (калия к брому) является чувствительным индикатором на рассолы, выщелачивающие калийные отложения.

Как было показано в работах В.П.Ильинского (1948), М.Г.Валяшко (1962), И.К.Жеребцовой, Н.Н.Волковой (1966) и др., бром в процессе испарения морской воды накапливается в жидкой фазе, включая и последнюю стадию – садку бишофита. Калий накапливается в жидкой фазе до стадии выделения сильвина и карналлита, на которых он выделяется в твердую фазу, и в эвтоническом растворе присутствует в незначительном количестве. Поведением калия и брома в процессе сгущения морской воды и определяется изменение величины их отношения.

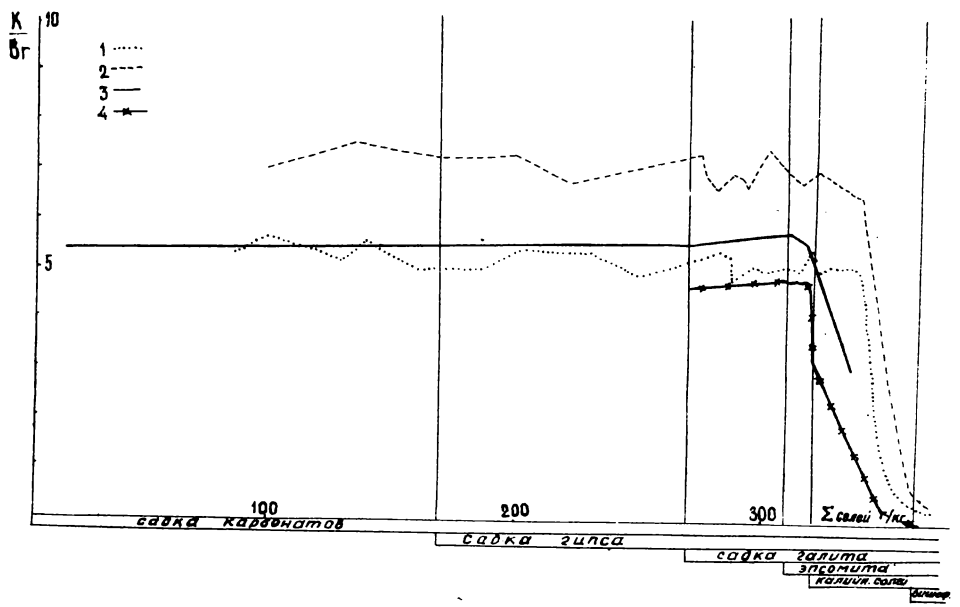



Рис.I. Кривые изменения калийбромного отношения в процессе испарения вод морского генезиса.
I – воды озера Сасык-Сиван, по данным В.П.Ильинского; 2 – воды озера Саки, по данным В.П.Ильинского, М.Г.Валяшко; 3 – воды Черного моря, по данным И.К.Жеребцовой, Н.Н.Волковой; 4 – воды озера Сасык-Сиван, по данным И.К.Жеребцовой, Н.Н.Волковой, 1966

24 X - 1055

На рис.I, где на оси абсцисс отложена общая минерализация рассолов, а на оси ординат величина калийбромного отношения, представлены кривые изменения величины этого отношения в процессе сгущения морской воды в различных водоемах Черноморского побережья Крыма (по данным В.П.Ильинского, I948 и И.К.Жеребцовой, Н.Н.Волковой, I966).

Как видно из рис.I, для рассолов различных морских бассейнов отношение калия к брому колеблется в пределах 4,5-7,8. В процессе сгущения морской воды калийбромное отношение до стадии садки калийных солей не меняется - остается постоянным. На стадии садки калийных солей оно резко падает. На стадии садки бишофита значение калийбромного отношения доходит до 0,I. Поскольку содержание брома на стадии садки бишофита в жидкой фазе растет, а калия остается неизменным, величина калийбромного отношения на стадии садки бишофита несколько уменьшается при постоянном значении хлора.

Таким образом, величина калийбромного отношения для маточных рассолов различных стадий сгущения от исходной морской воды до эвтоники колеблется в пределах от 8 до 0,I и менее. Фигуративные точки морских маточных рассолов должны располагаться вблизи или на этих кривых. Величина калийбромного отношения в маточных высокоминерализованных рассолах, выделивших калийные соли, меньше I. Из этих данных видно, что калийбромное отношение наряду с другими геохимическими отношениями позволяет судить о стадии сгущения маточных рассолов и о стадии выделения из них калийных солей.

Где же будут располагаться фигуративные точки состава вод, выщелачивающих отложения галита и калийных солей?

Обратимся к природному материалу.

Имеющийся в литературе фактический материал по содержанию калия и брома в природных солях из различных месторождений (Ю.В.Морачевский, М.Г.Валяшко, У-Би-Хао, I963, Р.Э.Шлеймович, М.Г.Валяшко, А.И.Поливанова, И.К.Жеребцова и др., I966, И.К.Жеребцова, I969, Павлюченко М.М., Акулович В.М. и др., I96I, Маликова И.Н., I965) позволяет установить величины этого отношения для галита, сильвинита, карналлитов и наряду с этим наметить пределы колебаний этого отношения для рассолов, формирующих свой состав за счет выщелачивания этих солей.

В таблице I приведены данные по содержанию калия, брома, хлора и калийбромного отношения в природных солях: галите Иркутского амфитеатра, Соликамска, Старобино, сильвините и карналлите Индера, Соликамска, Старобино, Волгограда, а также карналлите, выделяющемся при естественном испарении рапы Сасык-Сивашского озера и выкристаллизовавшегося из Иркутских высококонцентрированных хлоркальциевых рассолов, бишофите Волгограда.

Из приведенных данных видно, что содержание брома и калия в галите незначительно. Бром в галите из различных месторождений, как правило, изменяется в пределах от 0,0I до 0,I%, содержание калия колеблется в тех же пределах от 0,0I до 0,I%. Величина калийбромного отношения в галитах колеблется от 0,7 до 3. В связи с этим и воды, выщелачивающие галитовые толщи, будут иметь низкое значение калийбромного отношения, близкое к I-3.

Величина калийбромного отношения в рассолах, выщелачивающих галитовые отложения, очень мала и близка к величине этого отношения в рассолах маточных, седиментационных, отвечающих последним стадиям сгущения, выделившим частично или полностью калийные соли в твердую фазу.

Отличаются эти рассолы по содержанию хлора, а также по величине $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ ; $\frac{\Im Na}{\Im Cl}$ ; $\frac{\Im Mg^x}{\Im Cl}$ отношений. В рассолах выщелачивания содержание хлора не превышает I50 г/кг, в маточных рассолах, выделивших калийные соли, содержание хлора может колебаться от I80-220 г/кг и выше.

Фигуративные точки рассолов, выщелачивающих галит, будут располагаться в области ниже кривой, характерной для продуктов сгущения морской воды, - вблизи оси абсцисс и в отличие от седиментационных рассолов последних стадий сгущения в области низких значений хлора до I50 г/кг.

Из данных табл.I видно, что величина калийбромного отношения для карналлитов колеблется в пределах 27-70, для индерских - 27-32, соликамских - 28-70, т.е. карналлиты, содержащие n % калия и 0,n% брома, будут иметь величину калийбромного отношения n.I0,- значительно выше, чем для маточных седиментационных рассолов, обогащенных калием и бромом (0,I до 8).

Таким образом, фигуративные точки вод, выщелачивающих карналлиты, будут располагаться значительно выше кривой, характерной для продуктов сгущения морской воды.

Таблица I

Содержание хлора, брома и калия (в %) и величины калийбромных и бромхлорных отношений в природных солях различных месторождений

| Соли | № | Район, площадь | Возраст | Средняя глубина в м | Кол-во образцов | $Cl^-$ | $K^+$ | $Br^-$ | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | $\frac{K}{Br}$ | Авторы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Сибирская платформа | | | | | | | | | |
| | I | Скв.Балыхта 5 | | | | | | | | | М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцова, Ю.А.Ожевский и др., 1965 |
| | 2 | Скв.Тыреть 6 | -"- | 421-1865 | 30 | 57,5-60,3 | 0,010-0,07 | 0,01-0,043 | 0,18-0,68 | 1-3 | |
| | 3 | Скв.Усолка 9 | -"- | 394-700 | 10 | 56,0-59,36 | 0,026-0,056 | 0,018-0,026 | 0,3-0,4 | 1,0 | |
| Галит | 4 | Скв.Тыпта | -"- | 2257-2150 | 10 | 58,3-60,1 | 0,017-0,05 | 0,015-0,043 | 0,25-0,7 | 2,5-1-3 | -"- |
| | | Белоруссия | | | | | | | | | |
| | 5 | Старобино скв.116 | Д | 582-733 | 35 | 59,4-60,8 | 0,028-0,038 | 0,009-0,018 | 0,15-0,30 | 1,5-4,2 | М.Г.Валяшко, У-Би-Хао |
| | | Приуралье | | | | | | | | | |
| | 6 | Березники | Р | | 13 | 57,20-60,59 | 0,02 | 0,12 | 2 | 0,16 | Р.Э.Шлеймович 1974 |
| | | Белоруссия | | | | | | | | | |
| | I | Старобино | Д | | 10 | 38,03-39,24 | 13,1-14,5 | 0,20-0,38 | 5,25-10,00 | 35,0-67,5 | Ю.И.Лушинович, 1969 |
| | 2 | Шатилковская депрессия | Д | | 10 | 36,44-38,13 | | 0,29-0,32 | 7,8 8,6 | 40,0-47,4 | -"- |
| | I | Приволжская моноклиналь | Р | | 10 | 38,05 39,0 | 11,7 12,7 | 0,33-0,41 | 8,3 9,5 | 35-37 | М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцова, Ермаков, Гребенников, 1974 |
| Карналлит | | Прикаспий | | | | | | | | | |
| | I | Индер скв.244 | Р | 88-104 | 3 | 40,56-44,7 | 11,28 12,39 | 0,4-0,44 | 9,1-10,8 | 27,5-28,1 | М.Г.Валяшко, 1948 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | Выкристаллизовавшийся в процессе испарения рапы оз.Сасык-Сиваш | | | I | 39,I | I4,4 | 0,27 | 6,9 | 53,4 | И.К.Жеребцова, I969 |
| | 3 | Сибирская платформа | | | | | | | | | |
| | | Выкристаллизовавшийся из рассола в скв.Балахты 5 с глубины II00 м | | | 2 | 38,3 | I3,9 | 0,35 | 9,I | 35,6 | И.К.Жеребцова, I969 |
| | 4 | То же в скв.Тыреть 6 с глубины I676 м | | | I | 39,4 | I3,48 | 0,3I | 7,8 | 43,0 | -"- |
| | 5 | То же в скв.Марково 28 | | | I | 37,3 | I2,24 | 0,44 | I2,0 | 27,0 | -"- |
| | | Прикаспий | | | | | | | | | |
| Сильвин | I | Индер скв.223 | Р | 67-90 | 5 | 46,02-51,4 | 27,7-33,5 | 0,020-0,038 | 0,43-0,73 | 670,6-I384,5 | М.Г.Валяшко |
| | 2 | -"- скв.238 | | I33-I42 | | | | | | | |
| | | Белоруссия | | | | | | | | | |
| | 3 | Старобино скв.II6 | Д | 579-58I | 5 | 48,02-50,7 | 39,99-5I,2 | 0,020-0,040 | 0,42-0,80 | 937-I320 | У-Би-Хао, I963 |
| | 4 | Старобино скв.II6 | | 774-778 | 5 | 48-59,5 | 20-47,9 | 0,03-0,I9 | 0,6-4,I | 240-630 | -"- |
| | | Предкарпатье | | | | | | | | | |
| | 5 | Калуш УП гор. | -"- | | 7 | 46,7-54,2 | 25,I-50 | 0,059-0,I5 | I,I-3,86 | 340-775 | И.Н.Маликова, |
| | | Приуралье | | | | | | | | | |
| | 6 | Березники пл.А | Р | | I3 | 48,2-50,6 | 39,9-5I,6 | 0,04-0,I3 | I,9-2,7 | 400-900 | Р.Э.Шлеймович |
| Бишофит | I | Приволжская моноклиналь | Р | | 20 | 34,0-34,7 | 0,I-0,I3 | 0,5-0,8 | 20-I4 | 0,I-0,2 | М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцова, Гребенников, Ермаков, I974 |
| | 2 | Выкристаллизовавшийся в процессе изотермического испарения автонического раствора из Саки | | | 2 | 33 | 0,05 | 0,4 | II-I7 | 0,I2 | И.К.Жеребцова, I970 |

Что касается выщелачивания сильвинитов, содержащих п.10% калия и 0,п% брома, величина калийбромного отношения в них значительно выше по сравнению с выщелачиванием карналлитов.

В сильвинитах Соликамска величина калийбромного отношения имеет значение 750–1200, Индера – 600–1400 и т.д., то есть фигуративные точки вод, контактирующие с отложениями сильвинитов, будут располагаться значительно выше кривой для морской воды, вытягиваясь высоко вверх вдоль оси ординат при соответствующем значении хлора (см.рис. 2 ).

Таким образом, рассолы, контактирующие с калийными солями, будут иметь значительно более высокое значение калийбромного отношения, чем маточные рассолы, обогащенные калийными солями.

Таким образом, кривая калийбромного отношения для морской воды делит области рассолов на две зоны: одна – вдоль и под кривой, характерной для морской воды, – это зона маточных рассолов, рассолов выщелачивания галита и рассолов их смешения; другая над кривой – зона рассолов, выщелачивающих калийные соли. При этом воды, выщелачивающие отложения сильвина, за счет значительно большего содержания калия в сильвине имеют более высокое значение калийбромного отношения, чем воды, выщелачивающие отложения карналлита.

На рис.2, где представлена кривая изменения калийбромного отношения в процессе сгущения морской воды, нанесены фигуративные точки рассолов, выщелачивающих калийные соли Верхнекамского месторождения, Индера и рассолов, выщелачивающих галитовые толщи. Кроме того, на этом графике нанесены фигуративные точки маточных седиментационных рассолов Иркутского амфитеатра, Припятского прогиба, Оренбурга, Приволжской моноклинали и вод смешанного генезиса.

Фигуративные точки рассолов, выщелачивающих калийные соли, как видно из рис.2, располагаются выше кривой, характерной для продуктов сгущения морской воды, вытягиваясь высоко вверх в область высоких значений калийбромного отношения, особенно для рассолов, растворяющих отложения сильвинитов.

Фигуративные точки рассолов, выщелачивающих галитовые отложения, располагаются под кривой в области от низких концентраций хлора до максимальных 150 г/кг, отвечающих пределу растворимости галита.

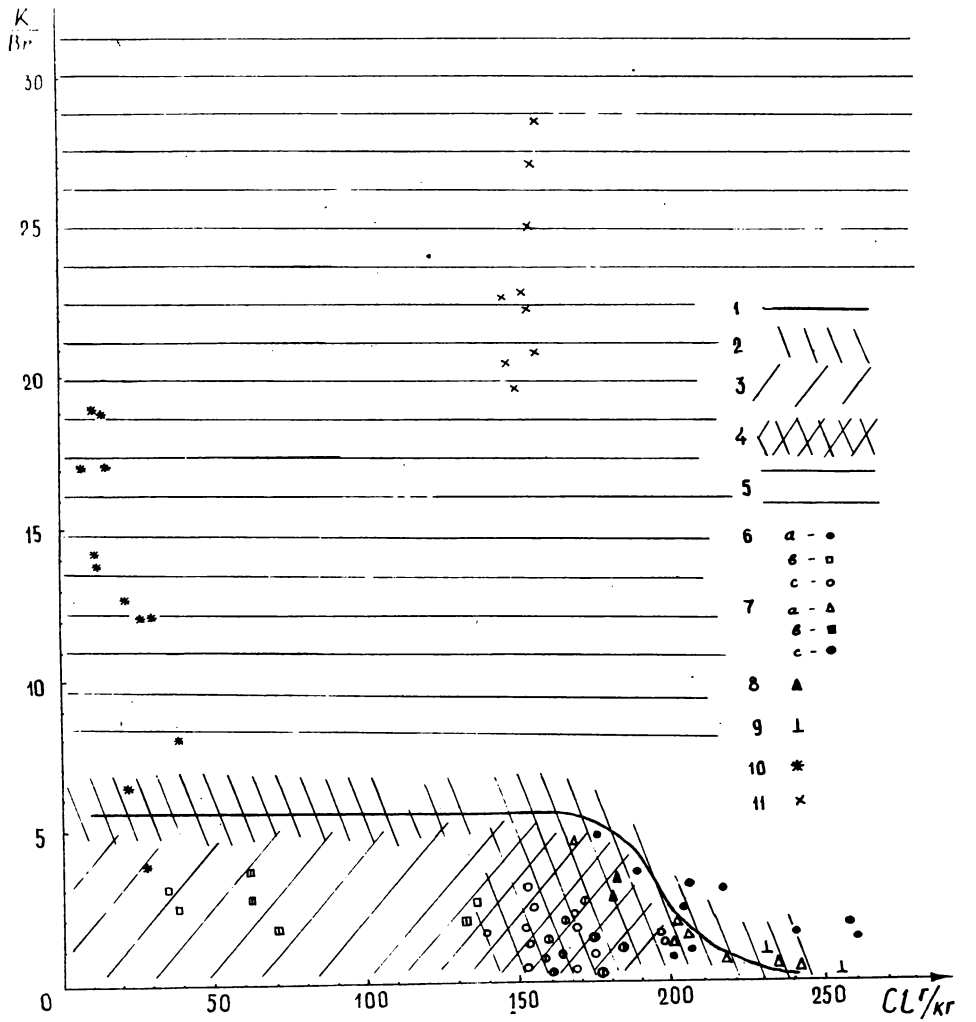



Рис.2. Расположение фигуративных точек природных рассолов различного генезиса на графике изменения калийбромного отношения

Фигуративные точки маточных седиментационных рассолов, обогащенных калием и выделивших его, располагаются вдоль и вблизи кривой, характерной для продуктов сгущения морской воды, а рассолы смешения (маточных рассолов с водами выщелачивания галита) – под ней.

Как видно из этих данных, калийбромное отношение позволяет четко установить, с чем связано аномальное содержание калия в исследуемых рассолах – с выщелачиванием калийных отложений или с влиянием маточных седиментационных рассолов, обогащенных калием.

Применение калийбромного отношения при изучении подземных и поверхностных рассолов позволяет выделить среди рассолов, выщелачивающих соляные отложения, рассолы, контактирующие с отложениями калийных солей.

Литература


I. Валяшко М.Г. Геохимия брома в процессе галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. Геохимия , вып.6, 1956.

2. Валяшко М.Г. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., Наука, 1965.

3. Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З. Геохимические методы поисков калийных солей. Изд-во МГУ, 1966.


---

Условные обозначения к рис.2.

I – кривая изменения калийбромного отношения в процессе испарения морской воды.

Области расположения фигуративных точек рассолов:

2 – испарения морской воды (морского генезиса),
3 – выщелачивающих галитовые отложения,
4 – смешанного генезиса,
5 – выщелачивающих калийные соли,
6 – нижнекембрийские рассолы Иркутского амфитеатра: а – морского генезиса; б – воды выщелачивания галита; с – рассолы смешанного генезиса,
7 – девонские рассолы Припятского прогиба: а – морского генезиса; б – выщелачивания галита; с – смешанного генезиса,
8 – пермские рассолы Оренбурга,
9 – пермские рассолы Приволжской моноклинали,
10 – источники Тунгусско-Непского района,
11 – рассолы выщелачивания калийных солей Индера.

4. Валяшко М.Г., Кореневко О.М. Гидрохимические поисковые признаки калийных месторождений. Гидрохимические материалы , 1950, т.18.
5. Ильинский В.П. Получение хлористых и сернокислых солей магния и калия и рассолов для производства брома. Тр.ГИПХа, в.40, 1948.
6. Жеребцова И.К., Волкова Н.Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапа Салык-Сивашского озера. Геохимия , № 7, 1966.
7. Жеребцова И.К. Поведение брома в эвтоническую стадию сгущения морских рассолов. В сб. Геология и калиеносность Сибирской платформы и др. районов соленакопления СССР . СО АН СССР, Тр.Ин-та геологии, и геофизики, 1970.
8. Маликова И.Н. Закономерности распределения рубидия, таллия и брома в отложениях калийных солей. Новосибирск, Наука, 1967.
9. Жеребцова И.К., Филонов В.А. Геохимия рассолов девонских отложений Припятской впадины. Фонды МГУ, 1968.
10. У-Би-Хао. Изучение геохимии брома в Старобинском месторождении. Автореферат канд.диссертации. Изд-во МГУ, 1963
11. Жеребцова И.К. Закономерности поведения редких и рассеянных элементов в процессе сгущения морской воды и особенности их распространения в природных рассолах. Автореферат канд.диссертации, М., 1969.

М.Г.Валяшко, И.К.Жеребцова,
А.Н.Лаврова, У-Би-Хао

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ БРОМА МЕЖДУ КРИСТАЛЛАМИ СОЛЕЙ И РАСТВОРАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИЙ

Использование содержания брома в кристаллах солей как геохимического индикатора основано на представлении о изоморфном его вхождении в решетку хлоридов, где он замещает хлор. Закономерность такого вхождения, как хорошо известно, управляется законом Бертло-Нернста-Хлопина, который гласит, что $\frac{C_{тв}}{C_{ж}} = K$ или $C_{тв.} = K.C_{ж}$. Величина "К" получила название коэффициента распре-

деления (коэффициент кристаллизации и т.д.). Количественными наши знания становятся с того момента, когда достигается точное знание величины этого "К" для исследуемого элемента.

Для решения геологических и геохимических вопросов весьма существенно знать, является ли "К" постоянным или он зависит от различных факторов, таких как изменение состава раствора, температуры и т.д.

Несомненно большое значение для познания природных процессов имеет изучение влияния на величину "К" изменения концентраций ряда компонентов, присутствующих в морской воде, содержание которых изменяется в процессе естественного ее сгущения.

Как известно, при сгущении морской воды изменяется солевой состав рассолов. В процессе садки хлористых солей, например галита в растворе, уменьшается содержание хлористого натрия, увеличивается содержание сульфата магния, хлоридов калия и магния до тех пор, пока раствор не достигнет насыщения этими солями, и они не начнут выделяться в твердую фазу.

В процессе метаморфизации морских рассолов из состава морской воды исчезает сульфат магния и в пределе в рассолах может появиться хлористый кальций. Все эти изменения состава рассолов, с которыми мы сталкиваемся при изучении процессов, происходящих в природных условиях, могли оказывать влияние на распределение брома между кристаллами и раствором, о чем имеются несколько разноречивые сведения в литературе.

В связи с этим в данной работе была предпринята попытка на основании изучения распределения брома в различных по составу системах с переменными концентрациями составляющих их солей дополнить известные представления о поведении брома в природных процессах.

Влияние изменяющейся концентрации хлористого магния на величину коэффициента распределения брома между галитом и раствором изучалось ранее рядом исследователей. Так, Бёке (1908) исследовал закономерности, управляющие распределением брома между твердой и жидкой фазами в системах – $NaCl$, $NaBr-H_2O$ и $KCl-MgCl_2(Br)-H_2O$ при $+25^0C$. В его работе впервые было установлено, что бром изоморфно увлекается с хлоридами натрия и калия. При исследовании системы, содержащей хлористый магний, он пришел к выводу,

что коэффициент распределения брома выше в растворах, содержащих большее количество хлористого магния.

Н.А.Шлезингер, Ф.П.Зоркин (II,I2), изучая влияние магнезиальных солей на распределение брома между хлористым натрием и раствором, пришли к противоположному выводу, установив, что присутствие магнезиальных солей снижает содержание брома в твердой фазе.

С.К.Чирков (7), изучая влияние KCl и NaCl на коэффициент распределения брома между фазами, приходит к выводу, что коэффициент распределения брома не зависит от состава раствора.

О.Брайтш и А.Геррманн (I3,I4), на основании исследования систем $NaCl-(Br)-H_2O$; $NaCl-MgCl_2(Br)-H_2O$; $KClMgCl_2(Br)-H_2O$ и др. при +25°, а также при +55° и +83°С, пришли к выводу, что коэффициент распределения брома между галитом и раствором при возрастающем количестве хлористого магния вначале уменьшается вдвое, а затем при содержании $MgCl_2$ выше I0% практически остается неизменным. По их данным коэффициент распределения брома = 0,073[1].

Наличие столь разноречивых данных о влиянии изменения состава на величину распределения брома между твердой и жидкой фазами заставило нас провести ряд дополнительных экспериментов. Тем более, что влияние на величину коэффициента распределения возрастающих концентраций сульфата магния, а также хлористого кальция до сего времени практически не изучалось.

Наше исследование распределения брома при кристаллизации га-

---

1) Коэффициент распределения брома в работах Бёке, О.Брайтша, А.Геррманна рассчитывался по следующей формуле:

$$\beta = \frac{\text{Содержание брома в кристалле в \%}}{\text{Содержание брома в жидкой фазе в \%}}.$$

Содержание брома в растворе бралось просто в процентах, а не в процентах по отношению к сухому остатку жидкой фазы, как рассчитывался коэффициент распределения (J) в работах С.К.Чиркова и наших работах (см.далее), в связи с чем величина коэффициента распределения в работах Брайтша и Геррманна имеет несколько иное цифровое выражение.

лита проводилось для двух систем: системы, содержащей сульфаты магния (морской),и системы бессульфатной – хлоридной.

При проведении исследований изучалось влияние следующих факторов:

I) роста содержания сульфата магния;

2) увеличение содержания хлористого магния;

3) увеличение содержания хлористого магния в присутствии сульфата магния;

4) увеличение содержания хлористого кальция.

Для сильвина изучалась только хлоридная система, т.е. влияние роста концентраций хлоридов магния и кальция.

Все эти исследования проводились на кафедре геохимии МГУ У-Би-Хао, И.К.Жеребцовой, А.Н.Лавровой под руководством профессора М.Г.Валяшко с I96I г.

Постановка эксперимента

Изучение распределения брома между твердой и жидкой фазами проводилось при температуре +25°С.Исследовались следующие системы:

$NaCl\,(Br)\,H_2O$ ; $Na^+, Cl^-, Br^-, H_2O$

$NaCl\,(Br)\text{-}MgCl_2\text{-}H_2O$; $Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, H_2O$

$NaCl\,(Br)\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$; $Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, H_2O$

$NaCl\,(Br)\text{-}MgSO_4\text{-}H_2O$; $Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, H_2O$

$NaCl\,(Br)\text{-}MgSO_4\text{-}MgCl_2\text{-}H_2O$

$KCl\,(Br)\text{-}MgCl_2\text{-}H_2O$; $K^+, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, H_2O$

$KCl\,(Br)\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$; $K^+, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, H_2O$

Для каждой системы исследовалось несколько точек с различной концентрацией $MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ и т.д. Содержание брома в исследуемых растворах было выбрано близкое к содержанию в природной морской воде, сгущенной до конечных стадий садки галита, садки сульфата магния и калийных солей, т.е. 0,35–0,6%, а для системы $NaCl(Br)\text{-}H_2O$ 0,I–0,5%. Исследуемый раствор (объем ~ 500 мл) в колбе с оттянутым дном помещался в водяной термостат при +25°С.Раствор перемешивался с помощью мешалки, приводимой в движение электромотором. Постоянство температуры регулировалось

автоматически, с помощью контактного термометра с простым реле.

Раствор подвергался медленному изотермическому испарению. Интенсивное испарение, приводящее к резкому изменению объема и концентрации брома в растворе, не допускалось. Выделенная твердая фаза в поставленных опытах не превышала 10 г. Каждый опыт длился несколько суток. Составы жидкой и выделенной твердой фазы анализировались. Результаты анализа сведены в таблицах и представлены графически (см.рис.1, табл.1-5).

---

Коэффициент распределения брома ( $J$ ) рассчитывался по отношению весовой концентрации брома в кристаллах соли к весовой концентрации его в солевом остатке жидкой фазы:

$$J = \frac{C_{тв.ф.}\ \%}{C_{с.о.ж.ф.}\ \%}.$$

Количество захваченного твердой фазой раствора определялось по компоненту, который не выделяется в твердую фазу в данной системе, в частности, по магнию, кальцию или калию, а для системы $NaCl(Br).H_2O$ по иодату, определенные количества соли которого вводились в раствор.

Расчет количества ( $X$ ) раствора, включенного во влажный осадок (тв.+ж)

$$X = \frac{Mg_{тв.+ж} \cdot 100}{Mg_{ж}\ (в\ \%)}.$$

Содержание брома во включенном растворе ( $y$ )

$$y = \frac{X_{гр} \cdot Br_{ж}\ (\%)}{100}.$$

Содержание брома в твердой фазе ( $z$ ) в г

$$z = Br_{тв+ж} - y\ ;$$

$$Br_{тв}\ \% = \frac{z \cdot 100}{g\ (тв+ж) - x}.$$

Определение количества раствора, включенного во влажный осадок, рассчитанное по магнию и калию, приведено ниже.

| № опыта | Кол-во включенного раствора, г | |
|---|---|---|
| | по магнию | по калию |
| I | 0,556 | 0,55I |
| 2 | 0,592 | 0,597 |

Как известно, преобладающим компонентом морской воды после хлористого натрия является сульфат и хлорид магния, которые в процессе садки галита накапливаются в жидкой фазе.

В связи с этим представлялось интересным изучить распределение брома как в системах, содержащих различные количества сульфата магния - NaCI(Br) - $MgSO_4$ - $H_2O$, так и хлористого магния.

С целью изучения влияния сульфата магния на величину коэффициента распределения брома между кристаллами галита и раствором было поставлено 4 серии опытов. Концентрация сульфата магния изменялась в пределах от 2 до I0%. Содержание брома соответствовало конечной стадии садки галита ~ 0,4%. Результаты опытов приведены в таблице I.

Как видно из данных таблицы I и рис.I, присутствие в растворе сульфата магния и увеличение его концентраций до I0% на величину коэффициента распределения брома между галитом и раствором NaCI(Br)-$MgSO_4$.$H_2O$ не влияет, т.е. коэффициент распределения брома ( J ) остается постоянным, неизменным, равным 0,0297-0,03I и близким к величине этого коэффициента для системы бессульфатной NaCI(Br).$H_2O$ (0,0296-0,03I).

---

Изучалось распределение брома между галитом и раствором в системах, содержащих хлористые соли магния и кальция: NaCI(Br) - $MgCl_2$ - $H_2O$ и NaCI(Br) - $CaCl_2$ - $H_2O$.

С целью изучения влияния на коэффициент распределения брома между галитом и раствором системы NaCI(Br) - $MgCl_2$ - $H_2O$ возрастающего содержания хлористого магния было поставлено 8 опытов. Содержание хлористого магния в этих опытах возрастает от I,6% до 2I,5%. Количество брома меняется в пределах 0,38-0,60%.

Таблица I

Коэффициент распределения брома между кристаллами галита и раствором систем $NaCl(Br)-H_2O$ и $NaCl(Br)-MgSO_4-H_2O$

| № п/п | $MgSO_4$, % | Фазы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Mg^{++}$, % | $\frac{Br \cdot IO^3}{Cl_{ж.ф.}}$ | $\frac{Br \cdot IO^3}{Cl_{тв.ф.}}$ | $J=\frac{Br_{тв.ф.}}{Br_{с.о.ж.ф.}}$ | $D=\frac{Br\cdot 10^3/Cl_{тв.ф.}}{Br\cdot 10^3/Cl_{ж.ф.}}$ | $\beta=\frac{Br_{тв.ф.}\%}{Br_{ж.ф.}\%}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
| I. | отс. | ж.ф. | I5,457 | 0,44I | отс. | 28,53 | | | | |
| | | с.р.ж.ф. | | I,689 | | | | 0,029 | 0,03 | 0,II |
| | | тв.+ж | 58,055 | 0,056 | | | | | | |
| | | тв.ф. | 57,84 | 0,050 | | | 0,86 | | | |
| 2. | отс. | ж.ф. | I4,79 | 0,I3I | отс. | 8,85 | | | | |
| | | с.о.ж.ф. | | 0,496 | | | | 0,030 | 0,03 | 0,II |
| | | тв.+ж | 58,08 | 0,029 | | | | | | |
| | | тв. | 56,47 | 0,0I5 | | | 0,26 | | | |
| 3. | отс. | ж.ф. | I5,I6 | 0,I04 | отс. | 6,70 | | | | |
| | | с.о. | | 0,409 | | | | 0,03I | 0,03 | 0,I2 |
| | | тв.+ж | 56,04 | 0,0I9 | | | 0,23 | | | |
| | | тв.ф. | 55 | 0,0I3 | | | | | | |
| 4. | отс. | ж.ф. | I5,I0 | 0,595 | отс. | 39,4 | | | | |
| | | с.о.ж.ф. | | 2,22 | | | | 0,028 | 0,028 | 0,I |
| | | тв.+ж | 57,38 | 0,I00 | | | | | | |
| | | тв.ф. | 56,38 | 0,063 | | | I,I2 | | | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | | ж.ф. | I4,7I4 | 0,4I73 | 0,554 | 28,36 | | | | |
| | 2,0 | с.о.ж.ф. | | I,455 | | | | 0,029 | 0,026 | 0,I |
| | | тв.+ж | 57,478 | 0,077I | 0,045 | | | | | |
| | | тв.ф. | 56,284 | 0,0432 | | | 0,767 | | | |
| | | ж.ф. | I3,27 | 0,4073 | I,I39 | 30,60 | | | | |
| 6. | 5,0 | с.о.ж.ф. | | I,4I4 | | | | 0,03I | 0,026 | 0,II |
| | | тв.+ж | 56,65 | 0,0899 | 0,I29 | | | | | |
| | | тв.ф. | 55,I5 | 0,0438 | | | 0,79 | | | |
| 7. | | ж.ф. | I2,95 | 0,4I2 | I,676 | 3I,8I | | | | |
| | 8,3 | с.о.ж.ф. | | I,363 | | | | 0,029 | 0,024 | 0,09 |
| | | тв.+ж | 55,0 | 0,0756 | 0,I38 | | | | | |
| | | тв.ф. | 53,85 | 0,0408 | | | 0,76 | | | |
| 8. | | ж.ф. | I2,79 | 0,465 | 2,074 | 36,33 | | | | |
| | I0,2 | с.о.ж.ф. | | I,478 | | | | 0,03I | 0,022 | 0,I |
| | | тв.+ж | 58,8I | 0,0780 | 0,I4 | | | | | |
| | | тв.ф. | 57,95 | 0,0467 | | | 0,805 | | | |

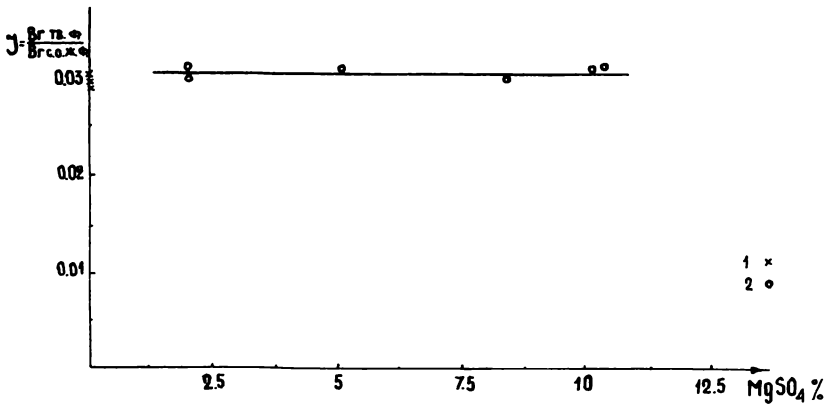



Рис.I. Коэффициент распределения брома ( J ) между кристаллами галита и растворами системы NaCI(Br) - $MgSO_4$ - $H_2O$ при увеличивающимся содержании сульфата магния: I - NaCl(Br)-$H_2O$ ; 2 - NaCl(Br)-$MgSO_4$-$H_2O$

Как показали результаты этих опытов, коэффициент распределения брома при увеличении содержания хлористого магния вначале изменяется незначительно, уменьшается от 0,029 до 0,025 при I0% содержании хлористого магния, а затем при большей концентрации $MgCI_2$ - 2I,5% понижается до значений 0,0I7 (см.табл.2, рис.2).

Влияние содержания хлористого кальция на коэффициент распределения брома между галитом и раствором системы NaCI(Br) - - $CaCI_2$.$H_2O$ изучалось 9 опытами. Содержание хлористого кальция изменялось от 5,8 до 23%. Содержание брома колебалось от 0,37 до 0,45%. Результаты опытов приведены в таблице 3 и рис.2.

Из данных таблицы 3 и рис.2 следует, что для системы, содержащей хлористый кальций, коэффициент распределения брома понижается от 0,03 до 0,024 (при 5% содержании $CaCI_2$) и до 0,02I при 23% содержании $CaCI_2$.

Таблица 2

Коэффициент распределения брома между кристаллами галита и растворами системы $NaCl(Br) - MgCl_2 - H_2O$

| № п/п | NaCl, % | $MgCl_2$, % | Фазы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Mg^{++}$, % | $\frac{Br_ж \cdot 10^3}{Cl_ж}$ | $\frac{Br_{тв.} \cdot 10^3}{Cl_{тв.}}$ | J | Д | в |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
| I. | 24,463 | I,63 | ж.ф. | I5,675 | 0,3928 | 0,4I6 | 25,03 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,469 | | | | 0,027 | 0,026 | 0,I |
| | | | тв.+ж | | 0,057 | 0,0024 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,66 | 0,0896 | | | 0,65 | | | |
| 2. | 23,96 | I,62 | ж.ф. | I5,739 | 0,387I | 0,4I33 | 24,53 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,45II | | | | 0,027 | 0,026 | 0,I |
| | | | тв.+ж | | 0,0589 | 0,0023 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,86 | 0,0395 | | | 0,659 | | | |
| 3. | I9,448 | 5,498 | ж.ф. | I5,892 | 0,4259 | I,4039 | 26,8 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,6I94 | | | | | | |
| | | | тв.+ж | | 0,064 | | | | 0,0292 | 0,029 | 0,II |
| | | | тв.ф. | 60,93 | 0,0473 | | | 0,78 | | | |
| 4. | I9,8I7 | 5,22 | ж.ф. | I5,9I2 | 0,4I46 | I,3344 | 26,05 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,5744 | | | | 0,028I | 0,028 | 0,I07 |
| | | | тв.+ж | | 0,0656 | | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,78 | 0,0442 | | | 0,73 | | | |

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | I3,79 | I0,59 | ж.ф. | I6,256 | 0,468 | 2,7057 | 28,79 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,8067 | | | | 0,026 | 0,26 | 0,I |
| | | | тв.+ж | | 0,0698 | | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,89 | 0,0465 | | | 0,76 | | | |
| 6. | I3,92 | I0,60 | ж.ф. | I6,342 | 0,469I | 2,7085 | 28,70 | | | | |
| | | | с.о. | | I,8024 | | | | 0,026 | 0,026 | 0,I |
| | | | тв.+ж | | 0,0698 | 0,0I06 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6I,43 | 0,0465 | | | 0,756 | | | |
| 7. | 8,80 | I5,63 | ж.ф. | I6,985 | 0,5I85 | 3,9926 | 30,53 | | | | |
| | | | с.о. | | I,9745 | | | | 0,023 | 0,024 | 0,087 |
| | | | тв.+ж | | 0,07I | 0,0I65 | | | | | |
| | | | тв. | 60,85 | 0,045I | | | 0,74 | | | |
| 8. | 3.82 | 2I,5 | ж. | I8,33 | 0,60I6 | 5,4904 | 32,82 | | | | |
| | | | с.о. | | 2,20I7 | | | | 0,0I7 | 0,0I9 | 0,063 |
| | | | тв.+ж | | 0,065 | 0,0288 | | | | | |
| | | | тв. | 60.53 | 0,0379 | | | 0,63 | | | |

Таблица 3

Коэффициент распределения брома между кристаллами галита и растворами системы $NaCl(Br)-CaCl_2-H_2O$

| № пп | $NaCl$, % | $CaCl_2$, % | Фазы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Ca^{++}$, % | $\frac{Br_{ж.ф.}\cdot 10^3}{Cl_{ж.ф.}}$ | $\frac{Br_{тв.ф.}\cdot 10^3}{Cl_{тв.ф.}}$ | J | Ф | в |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
| I. | 2I,29 | 5,842 | ж.ф. | I6,654 | 0,372I | 2,I08 | 22,34 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,5944 | | | | 0,024 | 0,024 | 0,09 |
| | | | тв.+ж | | 0,0583 | 0,I0I | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6I,2 | 0,033 | | | 0,538 | | | |
| 2. | I6,2I | II,77 | ж.ф. | I7,357 | 0,3873 | 4,2474 | 22,3I | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,3687 | | | | 0,023 | 0,023 | 0,08 |
| | | | тв.+ж | | 0,065 | 0,0523 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6I,08 | 0,032 | | | 0,524 | | | |
| 3. | I5,69 | I2,I6 | ж.ф. | I7,285 | 0,3988 | | 23,I | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,405 | | | | 0,023 | 0,023 | 0,08 |
| | | | тв.+ж | | 0,0568 | | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,79 | 0,324 | | | 0,533 | | | |
| 4. | I0,584 | I6,795 | ж.ф. | I7,775 | 0,39I7 | 6,0I | 22,04 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,367 | | | | 0,025 | 0,025 | 0,088 |
| | | | тв.+ж | | 0,063 | 0,362 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,6 | 0,0345 | | | 0.569 | | | |

Продолжение таблицы 3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | I0,3I | I7,236 | ж.ф. | I8,067 | 0,39934 | 6,2I9 | 2I,8 | | | | |
| | | | с.о. | | I,3537 | | | | 0,020 | 0,02I | 0,07 |
| | | | тв.+ж. | | 0,055 | 0,0484 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,84 | 0,0277 | | | 0,455 | | | |
| 6. | I0,435 | I8,5 | ж.ф. | I8,I56 | 0,4353 | 6,6749 | 23,98 | | | | |
| | | | с.о. | | I,4755 | | | | 0,022 | 0,022 | 0,07 |
| | | | тв.+ж. | | 0,055 | 0,0325 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6I,4 | 0,0323 | | | 0,526 | | | |
| 7. | 7,6I4 | 2I,56 | ж.ф. | I8,77 | 0,3975 | 7,7794 | 2I,2 | | | | |
| | | | с.о. | | I,3I86 | | | | | | |
| | | | тв.+ж. | | 0,059 | 0,0477 | | | 0,022 | 0,02I | 0,07 |
| | | | тв.ф. | 60,33 | 0,03 | | | 0,458 | | | |
| 8. | 7,I39 | 2I,84 | ж.ф. | I8,65 | 0,3975 | 7,88I2 | | | | | |
| | | | с.о. | | I,3I8 | | | | 0,020 | 0,020 | 0,067 |
| | | | тв.+ж. | | 0,06I | 0,07I8 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 60,62 | 0,0268 | | | 0,44 | | | |
| 9. | 6,84 | 23,I6 | ж.ф. | I8,95 | 0,455 | 8,358 | 24,0I | | | | |
| | | | с.о. | | I,4733 | | | | 0,02I | 0,02 | 0,068 |
| | | | тв.+ж. | | 0,072 | 0,0747 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6I,27 | 0,0308 | | | 0,503 | | | |

Таблица 4

Коэффициент распределения между кристаллами сильвина и растворами системы $KCl(Br)-MgCl_2-H_2O$

| № п/п | $MgCl_2$, % | KCl, % | Фазы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Mg^{++}$, % | $\frac{Br_{ж.ф.} \cdot 10^3}{Cl_{ж.ф.}}$ | $\frac{Br_{тв.ф.} \cdot 10^3}{Cl_{тв.ф.}}$ | $\frac{Br_{тв.ф.}}{Br_{с.о.ж.ф.}}$ | b | D |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | I,08 | I3,377 | ж.ф. | I5,888 | 0,375 | 0,276 | 23,597 | | | 0,63 | 0,2I |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,2445 | | | | 0,I9 | | |
| | | | тв.+ж. | | | 0,00I4 | | | | | |
| | | | тв. | 47,994 | 0,2384 | | | 4,968 | | | |
| 2. | 3,239 | I2,4I4 | ж.ф. | I5,86I | 0,4094 | 0,827 | 25,8I5 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,3837 | | | | 0,I9 | 0,63 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | | 0,0059 | | | | | |
| | | | тв. | 47,4I9 | 0,26I2 | | | 5,508 | | | |
| 3. | 6,533 | I2,08 | ж.ф. | I5,64I | 0,4234 | I,668 | 27,069 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,4936 | | | | 0,I86 | 0,65 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | | 0,0094 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,323 | 0,2774 | | | 5,862 | | | |
| 4. | 8,906 | II,6I3 | ж.ф. | I5,I79 | 0,425I | 2,274 | 28,000 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,5493 | | | | 0,I93 | 0,70 | 0,22 |
| | | | тв.+ж. | | | 0,0I85 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,30 | 0,2997 | | | 6,336 | | | |
| 5. | II,873 | II,276 | ж.ф. | I5,332 | 0,4482 | 3,032 | 29,234 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | | I,6785 | | | | 0,I9 | 0,705 | 0,23 |
| | | | тв.+ж. | | | 0,0238 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,245 | 0,3I74 | | | 6,7I9 | | | |

Таблица 5

Коэффициент распределения брома между кристаллами сильвина и растворами системы $KCl\,(Br) - CaCl_2 - H_2O$

| № п/п | KCl, % | $CaCl_2$, % | Фазы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Ca^{++}$, % | $\frac{Br_{ж.ф.} \cdot 10^3}{Cl_{ж.ф.}}$ | $\frac{Br_{тв.ф.} \cdot 10^3}{Cl_{тв.ф.}}$ | J | в | Ф |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
| I. | II,333 | 0,808 | ж.ф. | I6,252 | 0,3644 | 0,29I6 | 22,422 | | | | |
| | | | с.о. | | I,20I4 | | | | 0,I9 | 0,63 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0088 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,38I | 0,2296 | | | 4,85I | | | |
| 2. | I3,426 | 3,036 | ж.ф. | I5,846 | 0,3332 | I,095 | 2I,028 | | | | |
| | | | с.о. | | I,097 | | | | 0,20 | 0,65 | 0,22 |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0065 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,9I | 0,2I69 | | | 4,627 | | | |
| 3. | I2,666 | 6,2II | ж.ф. | I5,903 | 0,3487 | 2,24I | 2I,92 | | | | |
| | | | с.о. | | I,I55 | | | | 0,I8 | 0,60 | 0,20 |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,I7I | | | | | |
| | | | тв.ф. | 48,079 | 0,2I | | | 4,36 | | | |
| 4. | I2,965 | 8,98 | ж.ф. | I5,639 | 0,33I8 | 3,24 | 2I,2I6 | | | | |
| | | | с.о. | | I,I225 | | | | 0,I9 | 0,65 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0I82 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 48,257 | 0,2I6I | | | 4,473 | | | |
| 5. | I2,66 | I2,08 | ж.ф. | I5,573 | 0,3422 | 4,36I | 2I,974 | | | | |
| | | | с.о. | | I,I655 | | | | 0,I9 | 0,66 | 0,22 |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0242 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,449 | 0,2278 | | | 4,80I | | | |

Продолжение таблицы 5

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6. | I3,I29 | 0,8I7 | ж.ф. | I6,072 | 0,3895 | 0,2947 | 24,235 | | | | |
| | | | с.о. | | I,2759 | | | | 0,I9 | 0,62 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0027 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 48,095 | 0,2433 | | | 5,059 | | | |
| 7. | I2,534 | 3,296 | ж.ф. | I6,358 | 0,4I55 | I,I89I | 25,40 | | | | |
| | | | с.о. | | I,348 | | | | 0,I87 | 0,60 | 0,20 |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0088 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,603 | 0,25I9 | | | 5,292 | | | |
| 8. | I2,9I | 6,044 | ж.ф. | I5,773 | 0,3808 | 2,I507 | 24,I43 | | | | |
| | | | с.о. | | I,2757 | | | | 0,I9 | 0,65 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0I94 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,838 | 0,2469 | | | 5,I6I | | | |
| 9. | I3,2I8 | 8,779 | ж.ф. | I5,605 | 0,373 | 3,I676 | 23,902 | | | | |
| | | | с.о. | | I,2667 | | | | 0,I9 | 0,64 | 0,2I |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0I67 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 48,08 | 0,2405 | | | 5,002 | | | |
| I0. | I2,99 | I2,563 | ж.ф. | I5,I7I | 0,389 | 4,533 | 25,6 | | | | |
| | | | с.о. | | I,3548 | | | | 0,I9 | 0,68 | 0,22 |
| | | | тв.+ж. | | - | 0,0252 | | | | | |
| | | | тв.ф. | 47,399 | 0,2649 | | | 5,58 | | | |

Таблица 6

Коэффициент распределения брома между кристаллами галита и раствором системы $NaCl(Br)-MgSO_4-MgCl_2-H_2O$

| № п/п | $MgSO_4$, % | $MgCl_2$, % | Фазы | Все пробы | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $Mg^{++}$, % | $SO_4$, % | $\frac{Br.10^3}{Cl_{ж.ф.}}$ | $\frac{Br.10^3}{Cl_{тв.ф}}$ | J | D | в |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 7,5 | I,45 | ж.ф. | 6,II05 | I3,47 | 0,52I | 2,05 | 6,68 | 38,6 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | I,775 | - | I,80 | - | - | | | 0,029 | 0,023 | 0,I |
| | | | тв.+ж. | 7,2525 | 58,34 | 0,08I | 0,II7 | 0,33I | | | | | |
| | | | тв.ф. | 6,8386 | 57,62 | 0,053 | - | - | | 0,9I | | | |
| 2. | 7,5 | 2,I | ж.ф. | 7,2008 | II,25 | 0,4550 | I,97 | 5,68 | 40,4 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | I,720 | | I,90 | | | | | 0,028 | 0,023 | 0,II |
| | | | тв.+ж. | I2,I637 | 59,0 | 0,075 | 0,I09 | 0,2I0 | | | | | |
| | | | тв.ф. | I0,9500 | 58,40 | 0,053 | | | | 0,9 | | | |
| 3. | 2,5 | I6 | ж.ф. | 3,8339 | I7,25 | 0,463 | 4,4I | I,98 | 26,8 | | | | |
| | | | с.о.ж.ф. | I,495 | | I,I9 | | - | | | 0,0273 | 0,02I | 0,07 |
| | | | тв.+ж. | 2,0789 | 58,73 | 0,0524 | 0,I89 | - | | | | | |
| | | | тв. | I,9899 | 58,00 | 0,0326 | | - | | 0,56 | | | |

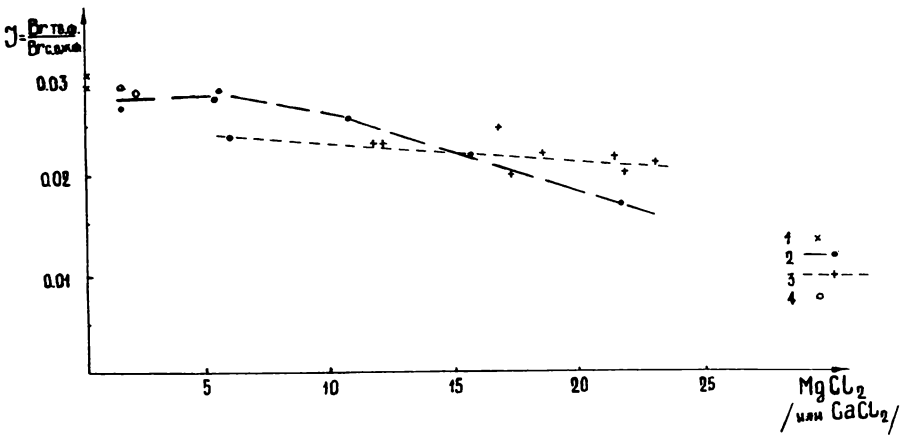



Рис.2. Коэффициент распределения брома ( J ) между кристаллами галита и растворами различных систем:

I - $NaCl(Br) - H_2O$

2 - $NaCl(Br) - MgCl_2 \cdot H_2O$

3 - $NaCl(Br) - CaCl_2 \cdot H_2O$

4 - $NaCl(Br) - MgSO_4 - MgCl_2 \cdot H_2O$

Как видно из приведенных данных для системы, содержащей хлористый кальций, коэффициент распределения брома при больших количествах хлористого кальция в растворе понижается менее резко, чем для хлористого магния. Таким образом, наибольшее отклонение коэффициента распределения от величины 0,03, характерной для систем $NaCl(Br) - H_2O$ и $NaCl(Br) - MgSO_4 - H_2O$, наблюдается для системы $NaCl(Br) - MgCl_2.H_2O$, содержащей высокие концентрации хлористого магния.

Результаты проведенных исследований позволяют говорить о том, что хлористые соли магния и кальция в больших концентрациях, причем соли магния в большей мере, чем кальция, оказывают влияние на распределение брома между твердой фазой и раствором в

сторону уменьшения изоморфного осаждения брома с галитом. В таблицах I, 2, 3, 4 представлены значения коэффициентов распределения брома $J$, $D$ и $b$

$$J = \frac{Br\ тв.ф.\ \%}{Br\ с.о.ж.ф\%}\ ; \qquad D = \frac{Br/Cl\ тв.ф.}{Br/Cl\ ж.ф.} \qquad b = \frac{Br\ тв.ф.\ \%}{Br\ ж.ф.\ \%}\ ;$$

*формулы пересчёта:* $D = \frac{100}{\sum солей\ ж.ф.\%} \cdot J \cdot \frac{Cl\ ж.ф}{Cl\ тв.ф}$; $b = J \cdot \frac{100}{с.о.ж.ф.\%}$; $D = b \cdot \frac{Cl\ ж.ф}{Cl\ тв.ф}$

$$J = D \frac{100}{\sum солей\ ж.ф\%} \frac{Cl\ тв.ф}{Cl\ ж.ф.}$$

С целью изучения коэффициента распределения брома между кристаллами сильвина и жидкой фазой в системах KCl - (Br) - $MgCl_2$ - $H_2O$ и KCl(Br) - $CaCl_2$ - $H_2O$ было поставлено I5 опытов. Содержание брома в этих опытах колебалось от 0,33I до 0,448%. Как показали исследования, при увеличении концентрации хлористого магния от I,08 до II,87% (по данным 5 опытов) коэффициент распределения брома остается неизменным, постоянным. Он колеблется в пределах 0,I86-0,I93.

При увеличении содержания в растворе хлористого кальция от 0,8% до I2,56%, как показали результаты I0 опытов, коэффициент распределения брома ( $J$ ) колеблется в пределах 0,I8 до 0,I9 (см.таблицу 4 и 5, рис.3).

Таким образом, коэффициент распределения брома между кристаллами сильвина и жидкой фазой в системах KCl(Br) - $MgCl_2$ - $H_2O$ и KCl(Br)$CaCl_2.H_2O$ остается постоянным неизменным, равным в среднем 0,I9. Эти данные хорошо совпадают со средними значениями для сильвина, полученными ранее М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной.

---

Большой интерес представляет исследование влияния состава более сложной системы, содержащей в растворе и сульфаты и хлориды магния. NaCl(Br) - $MgCl_2$ - $MgSO_4$ - $H_2O$. С целью изучения этой системы было поставлено 3 опыта с различным содержанием сульфата магния от 2,5 до 7,5% и различным (табл.4) содержанием хлористого магния от I,45 до I6,0%. Результаты этих предварительных исследований приведены в таблице 6. Коэффициент распределения

брома между галитом и раствором в системе $NaCl(Br) - MgSO_4 - MgCl_2 - H_2O$ несколько уменьшается (до 0,027) при увеличении содержания хлористого магния, но значительно в меньшей степени, чем в присутствии только одного хлористого магния.

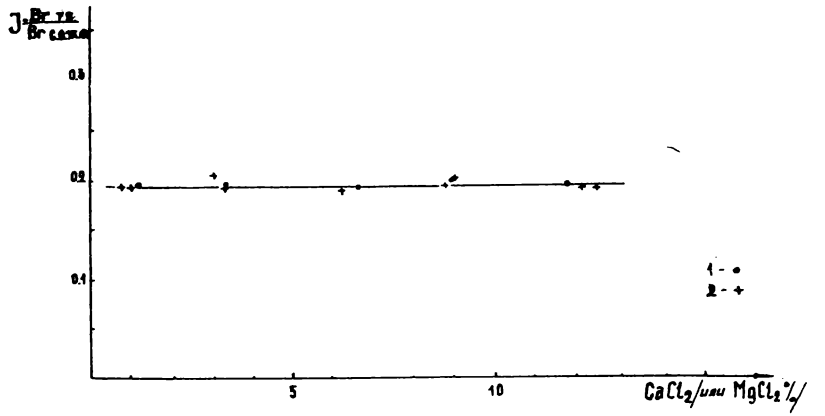



Рис.3. Коэффициент распределения брома ( J ) между кристаллами сильвина и растворами систем:
1 - $KCl(Br) - MgCl_2 - H_2O$
2 - $KCl(Br) - CaCl_2 - H_2O$

## Выводы

Как показали экспериментальные исследования, усложнение состава раствора по-разному сказывается на величине коэффициента распределения брома между кристаллами галита и раствором. Так, появление и увеличение концентрации в растворе $CaCl_2$ и $MgCl_2$ снижает величину коэффициента распределения брома, причем хлористый магний больше, чем хлористый кальций. Присутствие сульфата магния не сказывается на величине коэффициента распределения брома между раствором и кристаллами галита. Наконец, одновременное с хлористым магнием присутствие в растворе сульфата магния резко снижает влияние первого и в таком сложном растворе коэффициент распреде-

ления несколько ближе к таковому в системе $NaCl(Br) - H_2O$.

Появление хлоридов магния и хлоридов кальция в растворе на коэффициенте распределения брома между кристаллами сильвина и раствором не сказывается.

Полученные экспериментальные данные о незначительных изменениях коэффициента распределения брома между кристаллами галита и сильвина и растворами нормальной морской системы находятся в хорошем соответствии с величиной содержания брома и его распределением в отложениях галита и сильвина на разных стадиях сгущения морской воды.

В заключение приводятся величины коэффициентов распределения брома "$\mathfrak{J}$", "$\mathfrak{D}$" и "$\mathfrak{b}$" по данным разных авторов (см.табл.7), а в таблице 8-рассчитанные по наиболее вероятным значениям коэффициентов распределения содержания брома и величины бромхлорных отношений в хлоридах, кристаллизующихся из морской воды на различных стадиях ее сгущения, включая и эвтоническую стадию.

Таблица 7

Значения коэффициентов распределения брома "$\mathfrak{D}$", "$\mathfrak{b}$", "$\mathfrak{J}$" между хлоридами и растворами по данным разных авторов

| | Данные автора | Галит | Сильвин | Карналлит | Бишофит |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{D}$ | Чирков, Валяшко | 0,034–0,03 | 0,24–0,26 | 0,3I–0,34 | 0,374<br>0,36–0,38[x] |
| | Брайтш, Геррманн | 0,049–0,0I8 | 0,29–0,34 | 0,26–0,3I | 0,464 |
| $\mathfrak{b}$ | Чирков, Валяшко | 0,I37–0,I23 | 0,60–0,62 | 0,57–0,6I | 0,53<br>0,52–0,54[x] |
| | Брайтш, Геррманн | 0,I6–0,073 | 0,73–0,8I | 0,5I–0,59 | 0,66 |
| $\mathfrak{J}$ | Чирков, Валяшко | 0,037 | 0,I9–0,20 | 0,I96 | 0,I97<br>0,I92–0,2[x] |
| | Брайтш, Геррманн | 0,04–0,02 | 0,22 | 0,I7–0,I9 | 0,24 |
| | Чирков, Валяшко и др. (в расчете на безводную соль) | 0,037 | 0,20 | 0,32 | 0,42 |

x) По экспериментальным данным И.К.Жеребцовой (I970).

$26\frac{I}{2}$ - I055

Таблица 8

Содержание брома и значения бромхлорного отношения в жидкой и твердых фазах - хлоридах на различных стадиях сгущения морской воды.

Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В., Жеребцова И.К.

| Стадия кристаллизации | Жидкая фаза | Твердая фаза | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | галит | | сильвин | | карналлит | | бишофит | |
| | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ |
| Галита | 3,24 | 0,006 | 0,II | | | | | | |
| | 5,34 | 0,0II | 0,I8 | | | | | | |
| | 9,0 | 0,0I7 | 0,288 | | | | | | |
| | II,7 | 0,022 | 0,36 | | | | | | |
| | I3,7 | 0,025 | 0,4I | | | | | | |
| Сильвина | I4,8 | 0,027 | 0,44 | 0,I37 | 2,9 | | | | |
| | I6,5 | 0,033 | 0,54 | 0,I76 | 3,7 | | | | |
| | I7,5 | 0,037 | 0,605 | 0,I9 | 4,0 | | | | |
| Карналлита | I7,8 | 0,037 | 0,6 | 0,205 | 4,3 | 0,20 | 5,25 | | |
| | 20,0 | 0,045 | 0,74 | 0,26 | 5,46 | 0,255 | 6,65 | | |
| | 2I,4 | 0,049 | 0,805 | - | - | 0,278 | 7,28 | | |
| | 22,4 | 0,050 | 0,96 | - | - | 0,308 | 8,05 | | |
| | 26,4 | 0,06I | I,0 | - | - | 0,322 | 8,4 | | |
| | 26,7 | 0,067 | I,I | - | - | 0,355 | 9,3 | | |
| Бишофита | 28,0 | 0,068 | I,I2 | - | - | 0,36 | 9,5 | 0,36 | I0,4 |
| | 3I,5 | 0,075 | I,24 | - | - | 0,40 | I0,4 | 0,40 | II,4 |
| | 4I,0 | 0,I0I | I,67 | - | - | 0,53 | I4,0 | 0,54 | I5,4 |
| | 47,5 | 0,II8 | I,95 | - | - | 0,62 | I6,2 | 0,63 | I8,0 |
| | 59,0 | 0,I46 | 2,42 | - | - | 0,77 | 20,0 | 0,78 | 22,0 |

Использование приведенных в таблице 8 данных при геохимических исследованиях соляных месторождений позволяет более объективно установить стадию галогенеза, на которой выделился тот или иной минерал, а также ее начальную или конечную фазу.

При расчетах содержания брома и величины бромхлорных отношений были использованы следующие значения коэффициентов распределения: $\mathcal{D}_{Br}$ для галита 0,037; $\mathcal{D}_{Br}$ для сильвина 0,20; $\mathcal{D}_{Br}$ для карналлита - 0,196 (для кристаллогидрата); $\mathcal{D}_{Br}$ для бишофита - 0,197 (для кристаллогидрата).

## Литература


1. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический поисковый признак. Тр.ВНИИ Галургии, вып.XXIII, 1952.
2. Валяшко М.Г. Геохимия брома в процессе галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. Геохимия I, вып.6, 1956.
3. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., „Наука", 1965.
4. У-Би-Хао. Изучение геохимии брома в Старобинском месторождении. Канд.дисс. МГУ, 1963.
5. Хлопин В.Г. О связи между твердыми растворами и смешанными кристаллами и об условиях, при которых может быть экспериментально осуществлено истинное равновесие между смешанными кристаллами и раствором. Избр.тр. М.-Л. Изд-во АН СССР, 1957.
6. Хлопин В.Г. К изучению дробной кристаллизации радиоактивных веществ. Избр.тр. М.-Л. Изд.АН СССР, 1957.
7. Чирков С.К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Тр.Уральского филиала АН СССР, вып.5, Свердловск, 1935.
8. Чирков С.К. Твердые растворы галогенидов калия, натрия и магния. Изв.сектора физ.хим.анализа, 1941, т.XIУ, вып.3.
9. Жеребцова И.К. Поведение брома в эвтоническую стадию сгущения морской воды. В кн. "Геология и калиеносность Сибирской платформы и других районов соленакопления СССР". М., „Наука", 1970.

I0. Чирков С.К. Распределение брома в водносильвинитовой системе. Калий, № I0, I935.
II. Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П. О выделении смешанных кристаллов хлористого и бромистого натрия из водных растворов. Уч.зап.Саратовского гос.ун-та, I935.
I2. Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П., Новоженова Л.В. О распределении брома между кристаллами и раствором хлористого и бромистого калия. Журн.прикл.химии, вып.9, I938.
I3. Braitsch O., Herrman A. Zur Brom Verteilung in salinaren Salzsystemen bei 25°C. Naturwissenshaften 49, no.15, 1962.
I4. Braitsch O.,Herrman A. Zur Geochemie des Brom in salinaren Sadimenten. Geochimica et cosmochimica Acta 27, 4, 1963.
I5. Böeke H. Über der Kristallisation schema der Chloride Bromide und Jodide von Na, K, Mg usw Zo für Kristallogr. XLI, H4, 1908.

В.П.Федин, Б.Г.Гурбанов, А.Д.Алтаев

## К ГЕОХИМИИ БРОМА В СОВРЕМЕННОМ СОЛЕРОДНОМ БАССЕЙНЕ НА ПРИМЕРЕ ЗАЛИВА КАРА-БОГАЗ-ГОЛ

Изучение геохимических особенностей брома в процессе кристаллизации солей приобретает очень важное значение в связи с использованием этого элемента как поискового признака на калийные соли, а также в качестве генетического при разработке некоторых теоретических вопросов, касающихся формирования соляных месторождений в различные геологические периоды. В этой связи представляется интересным рассмотреть поведение брома в процессе естественного концентрирования рассолов и садки солей в заливе Кара-Богаз-Гол. Тем более что по своей площади залив может быть сопоставим в какой-то степени с солеродными бассейнами более ранних геологических эпох.

Гидрохимические исследования в заливе проводятся уже более 50 лет, однако степень концентрации и особенно характер распре-

деления микроэлементов в рассолах и донных осадках освещены еще недостаточно.

Впервые бром в рассолах Кара-Богаз-Гола был обнаружен А.А.Лебединцевым в 1897 году, позднее некоторые исследования в этом направлении проводились В.П.Ильинским и Я.Б.Блюмбергом; в последние годы содержание микроэлементов в рассолах залива изучается в Институте общей и неорганической химии АН СССР и Институте химии АН Туркм.ССР (1,2,3).

Материалом для настоящей работы послужили данные, полученные при гидрохимических и геологоразведочных исследованиях, проводившихся в 1964–1965 годах по всей площади залива.

Аналитическая обработка фактического материала была проведена в лабораториях Туркменской геологической экспедиции по методикам, разработанным во ВНИИГалургии.

При испарении морской воды бром не образует собственных минералов, а выделяется в твердую фазу вместе с хлоридами в виде изоморфной примеси к ним (4) . Содержания брома в океане и открытых морях очень близки, а бромхлорное отношение $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ можно считать характерной постоянной для морской воды, которое составляет 3,4. В морях, не имеющих связи с океаном, например Каспийском, содержание брома и соответственно бромхлорное отношение значительно снижаются (табл.1). Это обусловлено тем, что химический состав вод подобных морей изменен под влиянием стока с континента поверхностных вод. В Каспий основная масса поверхностных вод поступает на протяжении четвертичного времени из Волги и Урала.

Таблица I

Бромхлорное отношение различных водоемов

| Водоем | $Cl^-$, % | $Br^-$, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Исследователи и дата |
|---|---|---|---|---|
| Океан | 1,935 | $6,59.10^{-3}$ | 3,40 | Бруевич, 1966 |
| Черное море | 1,02 | $3,5.10^{-3}$ | 3,40 | Жеребцова, Волкова, 1966 |
| Каспийское море | 0,54 | $0,75.10^{-3}$ | 1,38 | Федин, 1966 |
| Речная вода (Волга и Урал) | 0,02 | $0,29.10^{-6}$ | 1,45 | Коновалов, 1966 |

По данным Т.Х.Колесникова и Г.С.Коновалова содержание брома в воде этих рек очень низкое (5) , но величины бромхлорных отношений каспийской и речных вод сравнительно близки (табл.I).

Прежде чем рассматривать поведение брома в рассолах и донных образованиях залива, остановимся на геолого-гидрогеологических и гидрохимических особенностях этого солеродного бассейна.

Залив Кара-Богаз-Гол занимает обширную впадину сложного денудационного происхождения, выработанную в породах неогена, палеогена и мела, образующих пологий эпипалеозойский свод. Большая часть впадины выработана в водонепроницаемых глинах олигоцена и лишь на юге и юго-востоке в районе Кызыл-Купа, Ходжа-Су подстилающими породами являются карбонатные отложения верхнего мела.

Структурное положение и литолого-фациальный состав отложений дают основание предполагать, что впадина залива в гидрогеологическом отношении не является региональным базисом разгрузки подземных вод. Вероятно, дренаж пластовых вод мезозоя возможен только в юго-восточной части впадины, однако коллекторские свойства и водообильность карбонатных образований верхнего мела довольно низкие (6) .

Необходимо также упомянуть о фильтрации грунтовых вод с западного и частично юго-западного побережья в акваторию залива, но в количественном отношении фильтрация на водно-солевой баланс всей массы поверхностных рассолов не имеет.

Таким образом, основным источником питания залива является Каспийское море. От объема поступающей морской воды зависит гидрохимический режим залива. За последние пятьдесят лет годовой объем стока морской воды снизился почти в три раза. Это привело к значительному сокращению акватории залива. Изменился и состав поверхностных рассолов. Сопоставляя содержания некоторых компонентов поверхностных рассолов (табл.2), в основном после испарительного сезона, можно отметить, что за период с 1897 по 1960 год рассолы залива постоянно концентрировались, однако в дальнейшем (1960-1968 гг.) отмечается замедление этого процесса. Вероятно, наступившее в последние годы равновесие между стоком морской воды в залив и ее испарением привело к относительной стабилизации состава рассолов.

Таблица 2

Среднее содержание хлора, брома, бромхлорного отношения в поверхностной рапе залива Кара-Богаз-Гол

| Удельный вес, г/см³ | Cl, % | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Кол-во анализов | Время отбора пробы и автор |
|---|---|---|---|---|---|
| I,I36 | 8,25 | 0,0I4 | I,64 | I | I897 г., апрель, А.А.Лебединцев |
| I,I7 | II,0I | 0,0I6 | I,46 | I | I933 г., В.П.Ильинский |
| I,26 | I2,96 | 0,032 | 2,46 | I | I947 г., сентябрь, ИОНХ АН СССР |
| I,2I9 | II,85 | 0,04I | 3,38 | I8 | I958 г., декабрь, ИОНХ АН СССР |
| I,24 | II,98 | 0,039 | 2,90 | I0 | I960 г., декабрь, ИОНХ АН СССР |
| I,2I | II,76 | 0,034 | 2,84 | I8 | I964 г., декабрь, Карабогазская экспедиция АН ТССР |
| I,207 | II,7I3 | 0,032 | 2,7I | I8 | I965 г., декабрь, Карабогазская экспедиция АН ТССР |
| I,222 | I2,423 | 0,033 | 2,88 | 32 | I966 г., декабрь, авторы статьи |

Морская вода, поступая в залив, растекается по поверхности концентрированных рассолов, постепенно смешиваясь с ними и одновременно испаряясь. По составу поверхностных рассолов и характеру физико-химических процессов в заливе выделяются три гидрогеохимические зоны: гипсово-карбонатная, глауберитовая и галитовая (рис.I). Границы между зонами не постоянны и зависят от гидрологических, метеорологических факторов и рельефа дна акватории залива.

Гипсово-карбонатная зона распространяется вдоль западного побережья полосой 8–35 км, на северо-западе она достигает косы Кара-Сукут и на юге полуострова Омчали (рис.I). Концентрация рассолов здесь варьирует в весьма широких пределах от I,8% у дельты пролива до 24,0%. Коэффициент метаморфизации Н.С.Курнакова ($K_{мк} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$) изменяется от I,2 до I,4, бромхлорное отношение

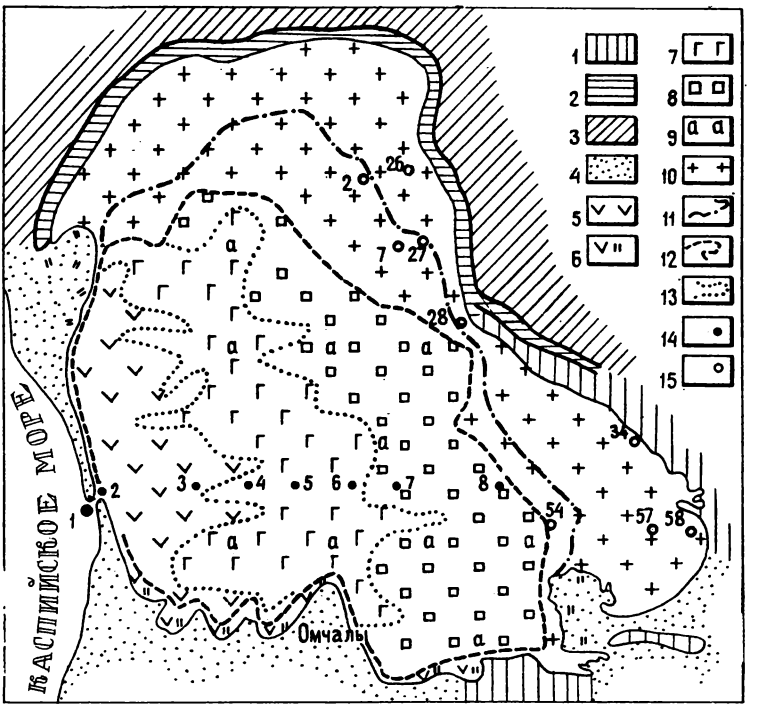



Рис.I. Схема залива Кара-Богаз-Гол и его обрамления: I - Верхнемеловые отложения ($Cr_2sn$); 2 - палеогеновые отложения ($Pg_3$), 3 - неогеновые отложения ($N_1^{2-3}$); 4 - четвертичные отложения ($Q_{3-4}$); 5 - лагунные отложения ($Q_4$); 6 - гипсово-карбонатные илы; 7 - глауберит; 8 - галит; 9 - астраханит; I0 - смешанная соль (галит, астраханит, эпсомит); II - современный контур залива; I2 - граница поверхностных рассолов нагона; I3 - граница между гидрохимическими зонами залива; I4 - стронции гидрохимического опробования, поверхностных рассолов при батиметрической съемке залива; I5 - скважины, пробуренные на обсохшей поверхности залива

порядка 2,8. В прибереговой полосе в результате фильтрации слабо минерализованных грунтовых вод побережья (северная карабогазская коса) происходит некоторое местное разубоживание поверхностных рассолов. В результате этого бромхлорное отношение с 2,8 снижается до I,35. Однако распространение этих разбавленных рассолов ограниченное.

Смешение морской воды с концентрированными рассолами, происходящее в этой зоне, сопровождается интенсивными физико-химическими и биохимическими процессами. При этом рассол становится мутным и на дно оседает мягкий карбонатно-гипсовый иловый осадок.

Глауберитовая зона характеризуется стабильностью состава рассолов с концентрацией 26,0-28,0% $K_{мк}$= I,I3, бромхлорное отношение - 2,8. Влияние морских и грунтовых вод в эту зону не распространяется. Донные отложения центральной зоны представлены в основном гипсом, глауберитом, в меньшей степени галитом (I4-II%) и астраханитом (ед.зерна).

Вдоль северо-восточного, восточного и юго-восточного побережья распространяется галитовая зона. За последние годы в связи с уменьшением стока морской воды и обмелением залива площадь этой зоны значительно увеличилась. В настоящее время она занимает I/3 акватории залива. Концентрация рассолов здесь максимальная - 29,5%, $K_{мк}$ снижается до I,0, а бромхлорное отношение возрастает от 2,8 до 3,6. Рассолы круглый год насыщены по хлористому натрию, в результате чего здесь происходит летняя и зимняя садка галита, зачастую вместе с астраханитом, отмечается небольшая примесь глауберита (до 5%) и эпсомита (ед.зерна).

Как известно, в результате сокращения водной поверхности залива вдоль его северного, восточного и южного коренного берега обнажилась широкая полоса дна (рис.I), сложенная на севере и востоке хемогенными образованиями (галит, астраханит, эпсомит), а вдоль южного берега лагунно-терригенными (ил гипсово-карбонатный, гипсовые пески, пески). Эти отложения насыщены межкристальными рассолами. Состав межкристальных рассолов в основном идентичен поверхностным рассолам галитовой зоны и в результате нагонных явлений, вызываемых ветрами западного направления, находится под их непосредственным влиянием. На периферии соляной поверхности под воздействием атмосферных осадков, стока поверхностных и грун-

Таблица 3

Современный состав рассолов залива Кара-Богаз-Гол

| № п/п | | Место отбора рассолов | Глубина отбора, м | Плотность, г/см³ | Сумма солей % | Солевой состав, % NaCl | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ | Ионы, г/кг Cl⁻ | Br⁻ | Br·10³ Cl | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | Поверхностные рассолы | Гипсово-карбонатная зона | 0,8 | I,040 | 6,87 | 3,56 | I,I7 | I,85 | 3I,20 | 0,08 | 2,58 | В таблице приведены выборочные данные из 50 анализов |
| 2. | | | I,00 | I,070 | 8,73 | 4,27 | I,75 | 2,42 | 40,00 | 0,I0 | 2,50 | |
| 3. | | | I,I0 | I,I29 | I7,I4 | 8,38 | 3,65 | 4,55 | 80,30 | 0,23 | 2,86 | |
| 4. | | | I,I0 | I,I80 | 22,62 | I0,64 | 5,II | 5,88 | I02,00 | 0,28 | 2,86 | |
| 5. | | Глауберитовая зона | I,5 | I,200 | 24,I0 | II,70 | 4,78 | 6,74 | II0,20 | 0,32 | 2,9I | Местоположение точек отбора рассолов показано на рис. I |
| 6. | | | I,5 | I,225 | 27,35 | I3,07 | 5,II | 5,26 | I27,70 | 0,38 | 2,97 | |
| 7. | | | I,5 | I,235 | 27,84 | I3,22 | 6,I2 | 7,70 | I29,80 | 0,40 | 3,I0 | |
| 8. | | | I,5 | I,250 | 28,00 | I3,69 | 5,72 | 7,56 | I29,20 | 0,37 | 2,87 | |
| 9. | | | I,5 | I,255 | 29,I0 | I3,II | 6,42 | 8,57 | I3I,60 | 0,40 | 3,03 | |
| I0. | | Галитовая зона | 0,70 | I,260 | 29,29 | I3,88 | 6,30 | 7,98 | I33,40 | 0,42 | 3,I5 | |
| II. | | | 0,4 | I,26I | 29,27 | I3,5I | 6,34 | 8,45 | I33,55 | 0,40 | 3,00 | |
| I2. | | | 0,4 | I,265 | 29,64 | I3,27 | 6,40 | 8,57 | I36,00 | 0,49 | 3,60 | |
| I3. | | | 0,4 | I,265 | 29,50 | I2,48 | 7,29 | 8,64 | I24,80 | 0,44 | 3,26 | |
| | | Галит-эпсомитовая зона (обсохшая поверхность) | | | | | | | | | | |
| I4. | | скв.2 | 5,70 | I,270 | 29,60 | 9,96 | I0,00 | 8,I6 | I44,30 | I,I4 | 8,I4 | |
| I5. | Межкристальные рассолы | скв.26 | 3,50 | I,26I | 29,02 | I2,I8 | 8,53 | 7,2I | I42,20 | 0,85 | 5,98 | |
| I6. | | скв.26 | 4,70 | I,300 | 30,I0 | 5,I2 | I6,44 | 6,35 | I62,80 | 0,98 | 7,0I | |
| I7. | | скв.28 | 3,00 | I,276 | 3I,90 | II,28 | I4,95 | 8,45 | I59,0I | 0,77 | 4,8I | |
| I8. | | скв.54 | 3,40 | I,267 | 29,30 | 9,39 | I0,88 | 7,70 | I43,90 | I,02 | 7,08 | |
| I9. | | скв.57 | 3,00 | I,24 | 28,90 | I8,42 | 3,34 | 6,67 | I44,30 | 0,I2 | 0,80 | |
| 20. | | скв.58 | 3,50 | I,22 | 27,50 | 2I,22 | I,93 | 4,08 | I38,60 | 0,22 | I,60 | |
| 2I. | | скв.34 | I,20 | I,23 | 27,50 | 2I,29 | 2,54 | 3,29 | I49,80 | 0,I6 | I,06 | |
| 22. | | скв.40 | 3.50 | I,2I | 26,00 | 20,70 | 0,74 | 4,40 | I43,60 | 0,II | 0,84 | |

товых вод коренного побережья происходит размыв, растворение соляного пласта и разубоживание межкристальных рассолов. Этот процесс вызывает увеличение в солевом составе рассолов хлористого натрия, повышение $K_{мк}$ от 0,71 до 6,45 и резкое снижение бромхлорного отношения, до 0,84 (табл.3).

Таким образом, на современном этапе залив Кара-Богаз-Гол находится на динамической стадии развития, которая определяется тремя основными процессами, происходящими одновременно в пределах солеродного бассейна. а) Направленное концентрирование морской (каспийской) воды, достигающее кристаллизации сульфатов магния. б) Смешение концентрированных (тяжелых) рассолов с морской водой, происходящее в результате противотоков, создаваемых действием ветра и разницей в плотности растворов. Смешение вод различной концентрации способствует не только образованию гипсово-карбонатных илов, но и таких специфических соляных минералов, как натрий-сингенит и глауберит:

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 + MgSO_4 \rightarrow \underline{CaSO_4\ Na_2SO_4} + Mg(HCO_3)_2$$

в) Разубоживание межкристальных рассолов под влиянием вод поверхностного и грунтового стока. Однако на современном этапе эволюции залива зона разубоживания ограничена краевой частью обсохшей поверхности и на акваторию залива не распространяется.

Основным геохимическим свойством миграции брома в растворах, находящихся в обстановке испарительной концентрации, является способность к накоплению в жидкой фазе раствора по мере сгущения последнего (4) .

Вероятно, вышеперечисленные процессы, характеризующие эволюцию залива как солеродного бассейна, неодинаково влияют на интенсивность накопления брома. Для выяснения степени влияния этих процессов на поведение брома обратимся к характеру изменения бромхлорного отношения при сгущении каспийской воды (рис.2), так как именно каспийская вода является основным "поставщиком" брома в солеродный бассейн.

В качестве опорных точек нами используются данные Я.Б.Блюмберга по сгущению каспийской воды на галит-эпсомитовой стадии (точки В, С, Д), проведенному в лабораторных условиях (изотермическое испарение) (2) , и дополнительно приводятся данные по начальным (до галитовой) стадиям сгущения (точки К, А', А А"), полу-

ченные в наших исследованиях (табл.4).

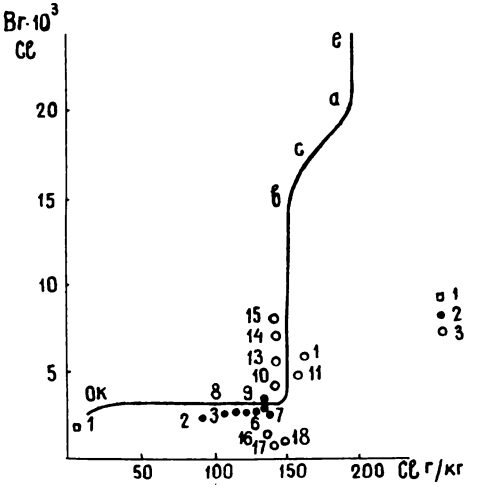



Рис.2. Изменение бромхлорного отношения при сгущении морской (каспийской) воды

Положение фигуративных точек поверхностных рассолов (точки I-6,I0,II), соответствующих интервалу сгущения от исходного раствора до насыщения галитом, совпадает с направлением кривой К АА А"ВСD и по своим абсолютным значениям (табл.3) близки опорным данным.

Рассолы, соответствующие галит-эпсомитовой стадии сгущения, распространены на обсохшей поверхности залива. Фигуративные точки этих рассолов, приуроченных к той части обсохшей поверхности, которая периодически заливается поверхностными рассолами (точки I4-I8), расположены несколько выше опорных данных (точки В,С,D). Фигуративные точки рассолов из зоны разубоживания (точки I9-2I) расположены значительно ниже опорных данных (точки В,С).

Резюмируя изложенное, отмечаем, что в заливе происходит накопление брома соответственно увеличению концентрации рассолов. Смешение рассолов с морской водой на интенсивности накопления брома не отражается. В межкристальных рассолах интенсивность накопления брома возрастает сильнее чем в поверхностных рассолах.

Таблица 4

Изменение состава морской (каспийской) воды в процессе сгущения при температуре 25–35°С

| Стадия сгущения | Плотность, г/см³ | Минерализация, г/кг | Ионы, г/кг | | | | | | Br·10³ / Cl | Равновесная твердая фаза (иммерсия) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Na^+$ | $Mg^{++}$ | $Ca^{++}$ | Cl | $SO_4^{--}$ | $Br^-$ | | |
| К – исходный раствор (морская вода) | 1,010 | 13,1 | 3,30 | 0,70 | 0,30 | 5,40 | 3,10 | 0,007 | 1,80 | |
| А – стадия | 1,102 | 118,7 | 26,30 | 11,74 | 0,23 | 56,10 | 24,05 | 0,141 | 2,51 | гипс |
| А′ -сульфатов кальция | 1,195 | 226,6 | 44,57 | 22,25 | 0,21 | 101,91 | 45,7 | 0,25 | 2,45 | гипс |
| А"- -"- | 1,211 | 250,4 | 55,80 | 23,24 | 0,12 | 113,90 | 50,50 | 0,31 | 2,72 | гипс |
| В – стадия хлоридов натрия | 1,260 | 290,3 | 43,7 | 39,2 | 0,20 | 146,10 | 53,10 | 0,50 | 3,42 | галит |
| С – стадия сульфатов магния | 1,280 | 320,5 | 29,5 | 58,3 | 0,10 | 156,90 | 72,80 | 0,80 | 4,90 | галит астраханит |
| D – -"- | 1,318 | 332,0 | 19,6 | 68,13 | – | 184,10 | 52,80 | 0,97 | 5,30 | галит, астраханит, эпсомит |

Разубоживание рассолов приводит к резкому обеднению последних бромом.

Изменение гидрохимического режима, начавшееся в конце 20-х годов, отразилось на характере минералообразования в заливе. Начиная с 1939 года, поверхностные рассолы достигли насыщения по хлористому натрию и, как было отмечено Я.Б.Блюмбергом, осенью 1939 года в заливе началась садка нового минерала - галита. В первое время галит выпадал на ограниченной площади, в основном в северной части залива. Однако сейчас, как показали результаты химических и кристаллооптических исследований донных осадков из различных гидрохимических зон залива, галит является наиболее распространенным минералом. Он встречается в парагенезисе с различными сульфатами (гипс, глауберит, астраханит, эпсомит). На значительной площади галит кристаллизуется без примеси. Новосадка галита представлена мелкокристаллическими образованиями типа "вороночек" (рис.2), в большинстве своем сильно деформированных, беспорядочно сросшихся друг с другом. Старосадка представлена более крупными образованиями кубической и зубовидной формы (рис.3). Примесь нерастворимых компонентов в галите от 0,37 до 2,4%.

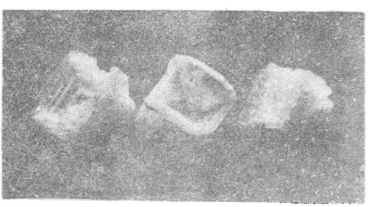


Рис.2

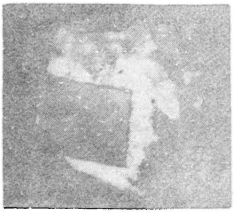


Рис.3

Как только в заливе выпали первые кристаллы галита, началось распределение брома между рассолами и соляным осадком. Содержание брома из донных образований галитовой зоны изменяется от 0,005 до 0,008% (бромхлорное отношение 0,12-0,22). В среднем эти величины ниже содержаний брома (и бромхлорного отношения) галитов, выкристаллизовавшихся из растворов океанического состава (4).

Исследованиями Ю.В.Морачевского, М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкиной, С.К.Чиркова установлено, что коэффициент распределения ( $J$ ) брома между жидкой и твердой фазой есть величина постоян-

Таблица 5

Расчет коэффициента изоморфного замещения для галита, выделившегося из рассолов Кара-Богаз-Гола

| Сумма солей, % / Плотность, г/см³ | Жидкая фаза: $Cl^-$, % | Жидкая фаза: $Br^-$, % | Жидкая фаза: $\frac{Br \cdot IO^3}{Cl}$ | Жидкая фаза: B, % в солевом остатке жидкой фазы | Твердая фаза: Br, % x) | Твердая фаза: $Cl^-$, % | Твердая фаза: $\frac{Br \cdot IO^3}{Cl}$ | Коэффициент распределения ($\mathcal{D}$) $\frac{Br(т.ф.)}{Br(с.о.ж.ф.)}$ | Минералогический состав соляной породы (иммерсия) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 28,80 / I,256 | I3,7 | 0,040 | 2,9 | 0,I39 | 0,005 | 5I,83 | 0,096 | 0,036 | галит (I00%) |
| 28,69 / I,254 | I3,8 | 0,037 | 2,6 | 0,I28 | 0,005 | 54,6I | 0,09I | 0,039 | -"- |
| 28,52 / I,252 | I4,2 | 0,048 | 3,4 | 0,I68 | 0,007 | 42,90 | 0,I7 | 0,044 | -"- |
| 28,I0 / I,234 | I3,3 | 0,042 | 3,I5 | 0,I45 | 0,006 | 5I,24 | 0,II | 0,04I | основная масса - галит, единичные зерна астраханита |
| 29,20 / I,257 | I3,7 | 0,044 | 3,2 | 0,I5I | 0,003 | 42,60 | 0,07 | 0,0I9 | -"- |
| 28,90 / I,257 | I3,8 | 0,047 | 3,4 | 0,I62 | 0,006 | 45,7 | 0,I3 | 0,037 | -"- |

x) Приводится содержание брома за вычетом включенного маточного рассола.

ная для минералов группы хлоридов (галита, сильвина, карналлита и т.д.). Для галита, выделившегося из нормальной морской (океанической) воды, $\mathcal{J}$ - 0,037 (4).

Следовательно, при помощи коэффициента распределения можно рассчитать содержание брома в твердой фазе раствора, насыщенного хлористым натрием. Расчет содержания изоморфно применяемого брома в твердой фазе с помощью величины $\mathcal{J}$ в галитовой зоне дал положительные результаты, т.е. расчетное содержание брома в галите оказалось близким к данным, полученным аналитическим методом.

Для проверки этого факта, с использованием данных по содержанию брома в галитовой породе и контактирующих с ней рассолах был произведен расчет $\mathcal{J}$ для карабогазских хлоридов. При этом учитывались факторы, искажающие величину содержания брома. Сюда относится прежде всего минералогическая неоднородность пробы, величина нерастворимой примеси в соли, приставшей в процессе кристаллизации, маточный рассол. Поэтому при расчете коэффициента распределения выбиралась соляная порода следующего состава: содержание хлористого натрия 85,0-100,0%, примеси сульфатов до 15,0%, нерастворимый остаток не более 1,0%. Жидкие включения учитывались внесением поправки по невыпадающему компоненту, за который был принят калий, так как кристаллизации хлоридов и сульфатов калия в заливе не происходит, и в отдельных случаях магний (при содержании галита - 100,0%). По массовому расчету величина поправки на бром твердой фазы составляет 0,002%. Параллельно была определена поправка на хлор и рассчитано бромхлорное отношение включенного маточника, которое варьирует от 2,5 до 3,0. Эти величины согласуются с бромхлорным отношением поверхностных рассолов, соответствующих стадии насыщения галитом (табл.3).

Расчеты коэффициента распределения приведены в табл.4, в среднем его величина составляет - 0,036. Отметим, что $\mathcal{J}$, рассчитанное ранее для галита промыслового озера № 5, составило 0,032 (3).

## Выводы

1. Распределение концентраций брома в рассолах залива Кара-Богаз-Гол характеризуется последовательным накоплением элемента соответственно увеличению концентрации рассолов. Интенсивность

накопления брома повышается в межкристальных рассолах из зоны обсохшей поверхности, периодически заливаемой поверхностными рассолами, однако в целом она ниже, чем при сгущении растворов океанического состава.

2. Рассчитан коэффициент распределения брома между твердой и жидкой фазами галитовой зоны залива. Средняя величина коэффициента распределения близка к данным, полученным в исследованиях М.Г.Валяшко и Т.В.Мандрыкиной.

Литература


I. Лазарева А.И., Седельников Г.С. Бром в рассолах Кара-Богаза. Неорганическая химия , вып.I, т.9, I964.

2. Блюмберг Я.Б. О комплексном использовании рапы Кара-Богаз-Гола. Химическая промышленность , № 7, I947.

3. Ефименко Л.С., Азарова Е.Р., Соловьев В.К., Греков П.А. Физико-химическое исследование условий кристаллизации калийных солей из маточников промыслового озера № 6 на комбинате "Карабогазсульфат". Сб.Проблемы комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-Гола, Ашхабад, I959.

4. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Тр.ВНИИГалургии, вып.23, I952.

5. Колесников Т.Х., Коновалов Г.С. Содержание брома и йода в воде главнейших рек Советского Союза. Гидрохимические материалы, т.62, I966.

6. Висковский Ю.А. Гидрогеологические условия Прикарабогазья в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности. Тр.ККГТЭ, вып.8, I962.

7. Сергеев В.А. Оценка условий фильтрации через Карабогазские косы. Уч.записки ЛГУ, сер.геологич., № 225, вып.9, I957.

8. Жеребцова И.К., Волкова Н.Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера. Геохимия , № 7, I966.

М.Г.Валяшко, Н.С.Петрова

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БРОМА И РУБИДИЯ В КАЧЕСТВЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ГЕНЕЗИСА КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Распределение микроэлемента, изоморфно замещающего в природных соединениях макрокомпонент, является чрезвычайно эффективным и чувствительным геохимическим индикатором, позволяющим решать многие вопросы условий образования и истории отдельных минералов и даже месторождений. Для соляных минералов-хлоридов таким микроэлементом явился бром, изоморфно замещающий хлор. Как можно было убедиться, применение его оказалось чрезвычайно эффективным при решении многих задач и позволило выявить не только генезис, но и ряд деталей условий образования месторождений.

Довольно заманчиво иметь не один, а несколько таких изоморфно распределяющихся элементов, тогда появляется возможность контроля заключений и выводов, сделанных по одному элементу. Для отложений калийных солей морского генезиса вторым таким элементом может явиться рубидий, изоморфно замещающий калий в его минералах. Применение рубидия для этих целей началось сравнительно недавно, хотя распределение этого элемента в основных калийных минералах изучалось многими исследователями (Д'Анс и Буш, 1937; С.З.Макаров, Ф.М.Перельман, Т.К.Легкова, 1941; И.Н.Маликова, 1967; W.C.Wardlaw, 1968, 1970 и др.). Одновременное использование брома и рубидия применимо для калийных соляных минералов-хлоридов: сильвина, карналлита, каинита.

В настоящей работе рассматривается поведение брома и рубидия для двух главных породообразующих минералов - сильвина и карналлита, характеризующих природный путь кристаллизации солей из сгущающейся морской воды, и разбираются примеры одновременного использования этих элементов для решения некоторых генетических задач. К настоящему времени вполне определенно можно говорить о характере закономерностей, управляющих распределением брома и рубидия между раствором и кристаллами сильвина и карналлита.

Как известно, в процессе сгущения морской воды бром постоянно (вплоть до эвтоники) накапливается в жидкой фазе. Значения коэффициентов распределения для всех минералов-хлоридов и, в част-

ности, для сильвина и карналлита, меньше единицы. Рубидий же накапливается в растворе только до начала садки карналлита. К моменту кристаллизации бишофита этот элемент практически не обнаруживается в жидкой фазе. Это происходит потому, что коэффициент распределения рубидия между кристаллами сильвина и раствором меньше единицы и по нашим экспериментальным данным составляет 0,10± 0,01 (М.Г.Валяшко, Н.С.Петрова, 1973), а для карналлита – больше единицы (2,44±0,18, Н.С.Петрова, 1973). Таким образом, для сильвина характер распределения брома и рубидия совпадают: содержание обоих элементов в первых порциях кристаллов сильвина будет наиболее низким и по мере дальнейшей кристаллизации постепенно возрастает. В соответствии с этим в нормальном разрезе сильвинитовой залежи содержания брома и рубидия должны возрастать от подошвы к кровле. В разрезе наблюдается прямая корреляция содержаний этих элементов. В случае перекристаллизации сильвина при потере маточных растворов минерал будет обедняться бромом и рубидием, поскольку величины коэффициентов распределения обоих элементов меньше единицы. Для карналлита характерна обратная (инверсионная) корреляция этих элементов, так как величина коэффициента распределения брома между кристаллами карналлита и раствором меньше единицы, а рубидия – больше единицы. В связи с этим содержание брома по мере кристаллизации будет возрастать от первых кристаллов к последним, а содержание рубидия – снижаться. В нормальном разрезе карналлитовой залежи содержание рубидия падает от подошвы к кровле пласта, а содержание брома в этом направлении увеличивается. При переотложении должно происходить обеднение этого минерала бромом и обогащение рубидием.

Установление закономерности позволяет по величине $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ и $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ – отношений судить об условиях кристаллизации и дальнейшей судьбе выделившихся минералов. Образование сильвина в калийных отложениях возможно несколькими путями: 1) кристаллизация минерала из сгущающейся морской воды, в этом случае от начала до конца кристаллизации содержание брома в кристаллах KCl меняется от 0,13 до 0,20 вес.%; $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – от 2,9 до 4,2 (М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкина, 1952), содержание рубидия в таком сильвине изменяется от 0,0017 до 0,0053 вес.%, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ – от 0,32 до 1,02 (М.Г.Валяшко, Н.С.Петрова, 1973); 2) выделение сильвина при разложении карнал-

лита; содержание брома в сильвине будет составлять 0,5 количества элемента в исходном карналлите (N.C.Wardlaw, 1968), количество рубидия может достигать 0,0542 вес.% (Н.С.Петрова, 1973); 3) сильвин вторично кристаллизуется из рассолов, образовавшихся при растворении сильвинита; в этом случае содержание брома и рубидия значительно уменьшается во вновь выделяющемся сильвине.

Наиболее интересным и важным в генетическом плане является случай разложения карналлита и образование за счет него сильвина. Напомним, что германская школа (Г.Борхерт и др.) в отличие от советской (М.Г.Валяшко и др.) объясняла генезис пласта Стассфурт только таким путем. Одновременное использование брома и рубидия как геохимических индикаторов дает возможность объективно и однозначно решать этот кардинальный вопрос.

Образование карналлита может происходить: 1) в процессе кристаллизации при сгущении морской воды (содержание брома меняется от 0,24 до 0,60 вес.%, $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – от 6 до 14,5; содержание рубидия от первых кристаллов к последним снижается от 0,0347 вес.% до следов в конце стадии садки карналлита, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ – от 24,7 и ниже; 2) из рассолов, ранее растворивших карналлитовые залежи (по нашим расчетам содержание рубидия во вторичном карналлите резко возрастает и может достигать 0,3550 вес.%, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ – 252, содержание брома при этом снижается. Все числовые данные, касающиеся значений бромхлорного и рубидийкалиевого отношений, содержаний брома и рубидия для различных случаев образования сильвина и карналлита сведены в таблицу:

Таблица

| | Бром | Рубидий |
|---|---|---|
| Сильвин | | |
| первично-седиментационный | от 0,13 до 0,20 вес.% ($\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ от 2,9 до 4,2) | от 0,0017 до 0,0053 вес.% ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 0,32 до 1,02) |
| вторичный, за счет разложения карналлита | до 0,5 количества брома в исходном карналлите | до 0,0542 вес.% ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ до 10,33) |

Продолжение таблицы

| | | Бром | Рубидий |
|---|---|---|---|
| Карналлит | первично-седиментационный | от 0,24 до 0,60 вес.% ($\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ от 6 до 14,5) | от 0,0347 вес.% до следов ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 24,7 и ниже) |
| | вторичный, из рассолов выщелачивания карналлитовой залежи | снижается | до 0,3550 вес.% ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ – до 252) |

Знание содержаний брома и рубидия, характерных для каждой стадии сгущения морской воды, а также величин коэффициентов распределения для сильвина и карналлита, позволяет установить нормальные содержания этих элементов в солях, выделившихся из морской воды нормального состава при ее концентрировании, или так называемую "шкалу нормальных содержаний" (М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкина, 1952; М.Г.Валяшко, Н.С.Петрова, 1973) (рис.1 и 2). Эти шкалы нормальных содержаний позволяют судить об обеднении или обогащении соляных пород бромом или рубидием. Большинство сильвинитов как сульфатных, так и бессульфатных месторождений калийных солей укладываются в границы области нормальных содержаний рубидия. Часть точек, располагающаяся выше этой области, может быть отнесена к образованиям, сформировавшимся за счет карналлитовых пород. Точки, лежащие ниже области, по-видимому, характеризуют сильвиниты, выделившиеся в осадок из растворов выщелачивания. Нами на этот график нанесены содержания рубидия для сильвинитов некоторых соляных месторождений Советского Союза и мира. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Сильвиниты Карлинского месторождения Средней Азии, описанные В.И.Седлецким, В.С.Деревягиным (1971) и отнесенные авторами к вторичным, по содержанию рубидия располагаются выше области "нормальных сильвинитов". Валовое содержание рубидия в сильвинитах достигает 0,0300 вес.% ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ до 9,33). Для этих пород наблюдаются пониженные содержания брома (от 0,029 до 0,050 вес.%, $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – от 0,60 до 1,51). Несомненно, что для сильвинитов этого месторож-

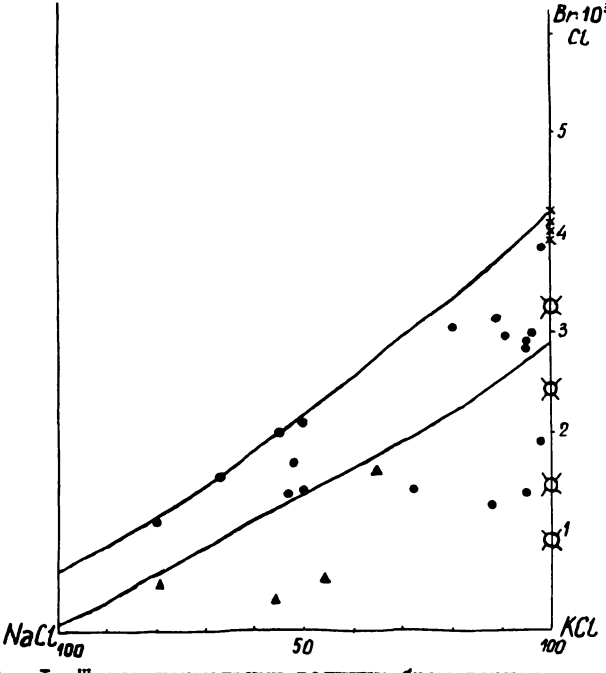



Рис.I. Шкала нормальных величин бромхлорного отношения для сильвинитов, выделившихся из морской воды в процессе ее сгущения (по М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкиной, I952)

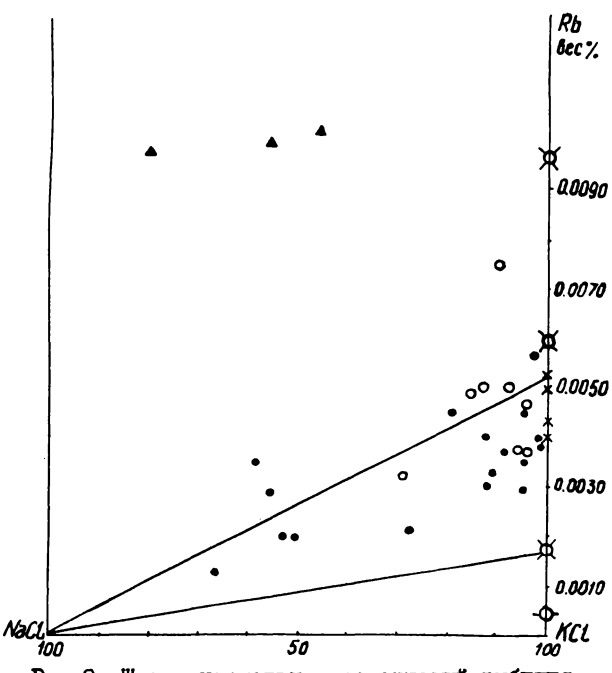



Рис.2. Шкала нормальных содержаний рубидия для сильвинитов, выделившихся из морской воды в процессе ее сгущения (по М.Г.Валяшко, Н.С.Петровой, I973)

Условные обозначения к рис.I и 2:

- • – Предкарпатье (И.Н.Маликова, I967);
- ○ – Соликамск (И.Н.Маликова, I967);
- ▲ – Карлик, Средняя Азия (В.И.Сердлецкий, В.С.Деревягин, I97I);
- × – пласт Стассфурт (Р.Мейер и др., I97I);
- ⌑ – эвапоритовая формация Прери (Вардлоу, I968, I970)

дения имел место процесс образования из карналлитов.

Приведенные в работе И.Н.Маликовой (1967) данные по содержанию рубидия и брома в сильвинитах месторождений Предкарпатья позволяют говорить о первично-седиментационной природе этих образований. Сильвиниты Березниковского месторождения (И.Н.Маликова, 1967) по содержанию рубидия и величинам $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - отношения также укладываются в пределы областей "нормальных сильвинитов" (4) Для Соликамского месторождения (пласт Б) наблюдаются следующие соотношения: содержание рубидия повышено как в сильвинитах ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ - 2,29-2,38), так и в карналлитах ($\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ - 31,9-44,6), содержание брома понижено (М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкина, 1952). Эти соотношения позволяют сделать вывод о переотложенности пласта Б Соликамского месторождения.

Данные Р.Мейера и др. (1971) по содержанию рубидия и брома в хартзальце пласта Стассфурт говорят о п е р в и ч н о с т и этих образований и не дают оснований рассматривать их генезис за счет карналлитовых пород, как предполагают авторы[1] (бром - от 0,186 до 0,227 вес.%, $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ - до 4,9; рубидий - от следов до 0,0060 вес.%, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ до 1,14). Карналлитовые залежи также первичны. Содержания рубидия изменяются от 0,0070 до 0,0230, брома - от 0,215 до 0,269 вес.%.

Высокие содержания рубидия в сильвинах (до 0,0252 вес.%) характерны для залежи Амели (Верхний Рейн) (O.Braitsch , 1966). Эти концентрации могут быть связаны с вторичной кристаллизацией минерала в процессе растворения карналлита. Такой же уровень содержаний для сильвинитов этой залежи приводит и Р.Кюн (1972).

Вторичное происхождение, по всей вероятности, имеют и сильвиниты эвапоритовой формации Прери (Саскачеван) ( Wardlaw, 1968; Schwerdtner , 1964). Наблюдающееся в них низкое содержание брома (0,0427-0,1553 вес.%) и колебания содержаний рубидия (0,0007-0,0097 вес.%) сочетаются с инверсионной корреляцией элементов в разрезе сильвинитовой залежи. Пониженные содержания брома характерны и для карналлитовых пород (от 0,0810 до 0,1754 вес.%).

Достаточно полная сводка данных по содержаниям брома и руби-

---

1) Этот вывод сделан Р.Мейером без согласования с другими соавторами.

дия в сильвинитах и карналлитовых породах различных месторождений мира помещена в работе Р.Кюна (1972). Для большинства карналлитовых пород немецкого цехштейна содержания брома и рубидия изменяются в нормальных пределах. Значительно сложнее обстоит дело с сильвинитами этих месторождений, которые иногда содержат повышенные концентрации брома и рубидия (содержание брома от 0,212 до 0,387 вес.%, $\frac{Br \cdot 10^4}{Cl}$ от 4,45 до 8,12; рубидия от 0,0045 до 0,0178 вес.%, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 0,94 до 3,39).

Исследованные нами образцы калийных пород соляных отложений Припятской впадины показали относительно низкие концентрации брома в сильвинитах Старобинского месторождения ( $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ от 0,35 до 2,07) при нормальных или близких к ним содержаниях рубидия (от 0,0008 до 0,0088 вес.%, $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 0,2 до 1,08) (рис.3 и 4). Основная масса сильвинитов этого месторождения, по всей вероятности, образовалась в результате кристаллизации из растворов, к которым были примешаны рассолы выщелачивания калийных солей. Это привело к формированию залежей слоистых сильвинитов со следами скелетно-зонального строения с нормальным содержанием рубидия и пониженным брома. На территории Припятской впадины располагается и Петриковское месторождение, в калийных горизонтах которого отсутствует четкая слоистость, характерно обилие вкрапленных структур для сильвин-карналлитовых ассоциаций. Содержание рассматриваемых компонентов отлично от таковых в Старобинском месторождении (рис.3 и 4). В исследованных образцах содержание рубидия меняется от 0,0022 до 0,0111 вес.% ( $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 0,78 до 2,18), концентрация брома - от 0,0400 до 0,3962 вес.% ( $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ от 0,77 до 8,05). Наблюдаемые высокие содержания брома в сильвинитах могут быть объяснены смешением эвтонических растворов, чрезвычайно богатых бромом, с водами нормального седиментационного бассейна. Геохимическое изучение карналлитовых пород Припятской впадины показало, что по значениям бромхлорного отношения и содержаниям рубидия они могут быть отнесены к первичным образованиям.

Одновременный анализ поведения брома и рубидия в калийных минералах-хлоридах (сильвин и карналлит), опираясь на законы распределения между кристаллами и раствором и изменение этих элемен-

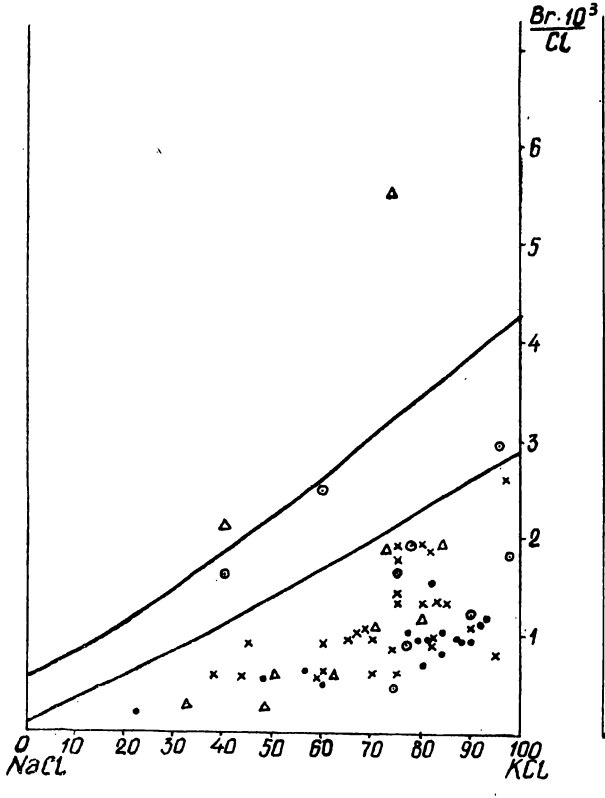
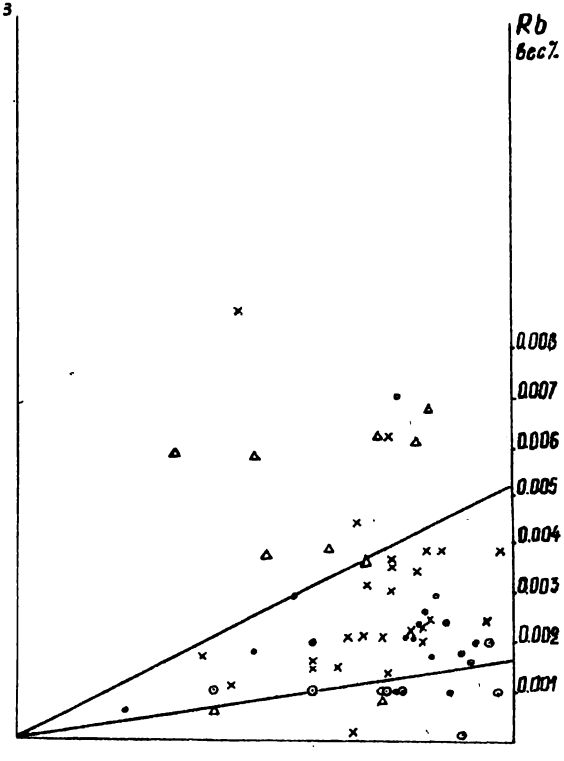



Рис.3. Шкала нормальных величин бромхлорного отношения для сильвинитов




Условные обозначения к рис.3, 4:

- ○ – I горизонт Старобинского месторождения
- • – II горизонт Старобинского месторождения
- × – III горизонт Старобинского месторождения
- △ – Петриковское месторождение

Рис.4. Шкала нормальных содержаний рубидия для сильвинитов

тов в сгущающейся морской воде, значительно уточнил и расширил наши представления как об условиях образования, так о последующей истории соляных калийных отложений. Все наблюдающееся разнообразие содержаний брома и рубидия в калийных солях находит себе естественное объяснение, если мы будем представлять развивающийся солеродный бассейн как сложную систему, живущую активной жизнью в конкретных условиях земной поверхности.

## Литература


1. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных месторождениях как генетический и поисковый признак. Труды ВНИИГа, вып.23, 1952.
2. Валяшко М.Г., Петрова Н.С. Экспериментальное определение коэффициента распределения рубидия между кристаллами сильвина и раствором в системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ при 25°С. Геохимия, № 4, 1973.
3. Макаров С.З., Перельман Ф.М., Легкова Т.К. Изотерма растворимости и твердые фазы системы $KCl - RbCl - MgCl_2 - H_2O$ при 100°С. Изв.АН СССР, отд.хим.наук, № 2, 1941.
4. Маликова И.Н. Закономерности распределения рубидия, таллия и брома в отложениях калийных солей. "Наука" СО АН СССР, Новосибирск, 1967.
5. Петрова Н.С. Экспериментальное определение коэффициента распределения рубидия между кристаллами карналлита и раствором в системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ при 25°С. Геохимия, № 6, 1973.
6. Седлецкий В.И., Деревягин В.С. О распределении рубидия в соляных отложениях калиеносного бассейна Средней Азии. Геохимия, № 9, 1970.
7. D'Ans J., Busch F. Über die Fraktionierung inkongruent löslichen isomorpher Doppelsalze. Die quaternären Systeme KCL - RbCL(CsCL) - $MgCl_2$ - $H_2O$ bei 25°C. Z.f. anarganische und allegemeine Chemie. Bd.252, 1937.
8. Braitsch O. Bromine and Rubidium als indikators of environment during sylvite and carnallite deposition of the Upper Rhine Valley Evaporites. Second Sympo-

sium on Salt. The Northern Ohio Geological Society. Inc.Cleveland/Ohio, 1966.
9. Kühn R. Zur Kenntnis der Rubidiumgehalte van Kalisalzen ozeanischer Salzlagerstätten nebst einigen lagerstättenkundlichen Ausdeutungen. Geologisches Jahrbuch. 2, 1972, Hannover.
10. Meier R., Bartman W., Waljaschko M.G., Kusjaewa N.S. Die Rubidiumverteilung in Hartsalz/Carnallitit-Übergängen des Kaliflozes Stassfurt usw. Z.f.angewandte Geologie. 17, 11, 1971.
11. Wardlaw N.C. Effects of fusion. rates of crystallisations in halite, sylvite and carnallite. Third Symposium on Salt, I The Northern Ohio Geological Society. Inc., Cleveland/Ohio, 1970.
12. Wardlaw N.C. Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation. Saskatschewan. Geol.Soc. of America Bull., 79, 1968.
13. Schwerdtner W.M. Entstehung der Kaligesteine in der Mitteldevonischen Prairie-Formation von Saskatschewan. Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull., vol.48, 1964.

В.С.Отменко

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМА В РАССОЛАХ - ПРОДУКТАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ И В ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ХЛОРИДАХ РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ

Поведение брома в процессе концентрирования морской воды изучалось В.П.Ильинским (1942, 1948), М.Г.Валяшко (1952), Т.В.Галаховской (1967), И.К.Еребцовой, Н.Н.Волковой (1966) и многими другими. Один из графиков изменения концентрации брома в процессе ее сгущения приведен на рис.1. График показывает, что концентрация брома в морской воде по мере ее испарения сначала возрастает в прямолинейной зависимости от величины $n$ ( $n$ есть отношение первоначального объема к объему оставшегося рассола). Затем на кривой наблюдается излом, соответствующий началу выделения галита. Следующий излом отмечается в момент выделения силь-

вина, карналлита и, наконец, при достижении эвтонической точки – начала садки бишофита. Интенсивность накопления брома при концентрировании морской воды все время уменьшается, кривая с появлением новой твердой фазы становится все менее крутой, так как часть брома увлекается в осадок в виде изоморфной примеси к хлоридным минералам (галит, сильвин, карналлит, бишофит).

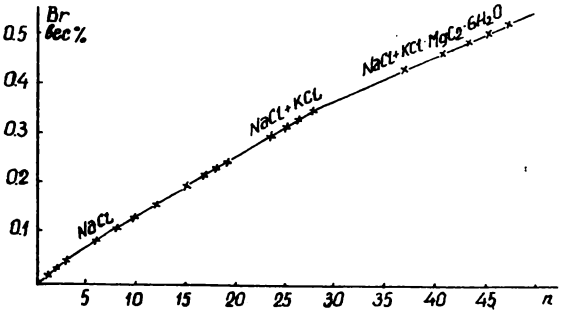



Рис.I. Изменение содержания брома в морской воде в процессе ее концентрирования (по данным В.П.Ильинского, 1948, озеро № 5)

Установлением закономерностей распределения брома между раствором и кристаллами при выделении галита (хлористого натрия), сильвина (хлористого калия), карналлита, бишофита занимались Н.Е.Бёке (1908), В.И.Николаев и др. (1935), С.К.Чирков и др. (1935–1948), Н.А.Изгингер и др. (1938), М.Г.Валяшко и др. (1952), О.Брайти, А.Г.Герман (1962, 1963) и другие. Бром в природных солях и рассолах содержится в небольших количествах. Для небольших концентраций С.К.Чирковым (1935) было показано, что отношение содержания брома в кристаллах к содержанию брома в солевом остатке жидкой фазы есть величина постоянная

$$J = \frac{C_{кр.}}{C_{с.о.}}. \qquad (1)$$

На основании литературных данных и исследований М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкина (1952) приводят следующие коэффициенты распределения брома для солей, выделяющихся из морской воды. $J$ галита = 0,037; $J$ сильвина = 0,20; $J$ карналлита = 0,32; $J$ бишофита = 0,42.

Константы распределения брома, по данным М.Г.Валяшко, Т.В.Мандрыкиной (1952), остаются постоянными на всем протяжении концентрирования морской воды. В настоящее время появились работы, в которых отмечается снижение константы распределения для галита по мере увеличения в растворе содержания хлористых солей магния или кальция (О.Брайтш, А.Г.Геррманн, 1962, 1963). Однако данные по содержанию брома в галите ряда месторождений говорят о постоянстве коэффициентов распределения на всем протяжении концентрирования морской воды (У-Би-Хао, М.Г.Валяшко, 1963).

Установим зависимость между концентрацией брома и объемом сгущающейся морской воды. Допустим, что начальная концентрация брома в морской воде будет $X_н$ г/1000 г $H_2O$, количество воды в солеродном бассейне $V$ кг, тогда $X_н V_н$ будет количество брома в морской воде. При сгущении морской воды концентрация брома будет увеличиваться, объем рассола – уменьшаться, но количество брома в морской воде будет оставаться постоянным до тех пор, пока морская вода не достигнет насыщения по хлористому натрию. Следовательно, концентрацию брома в морской воде при ее сгущении до выделения хлористого натрия можно рассчитать по следующему уравнению:

$$X_к = \frac{X_н V_н}{V_к} \qquad (1)$$

где $X_н$ и $X_к$ – начальная и конечная концентрации брома в морской воде, в г/1000 г $H_2O$;

$V_к$ – начальное и конечное количество воды в солеродном бассейне, в кг.

По мере дальнейшего концентрирования морская вода становится насыщенной по отношению к хлористому натрию (при $\frac{V_н}{V_к} = 10$, М.Г.Валяшко, 1962), при выделении которого часть брома увлекается в осадок, и количество брома в морской воде будет уменьшаться. Предположим, что для концентрирования взято определенное количество морской воды, содержащей $V$ г солей, а концентрация брома в солевом остатке жидкой фазы равна $C$ г/г солевого остатка. Количество брома в морской воде будет $VC$. При испарении некоторого объема воды с поверхности солеродного бассейна концентрация брома в морской воде увеличится на $dC$ и при этом выделится $dV$ г хлористого натрия в осадок в виде кристаллов. Ко-

личество брома в морской воде станет равным $(C_{с.о} + dC_{с.о})[(V-(-dV)]$, в осадке $JC_{с.о}(-dV)$. Знак минус поставлен потому, что $dV < 0$. Тогда $VC_{с.о} - (C_{с.о}+dC_{с.о})(V+dV) = -JC_{с.о}\,dV$; $C_{с.о}dV + VdC_{с.о} + dC_{с.о}dV = JC_{с.о}dV$. Величиной $dC_{с.о}dV$ можно пренебречь ввиду ее небольшого значения $\frac{(1-J)dV}{V} = -\frac{dC_{с.о}}{C_{с.о}}$.

Интегрируем $(1-J)\ln V\Big|_{V_н}^{V_к} = -\ln C_{с.о}\Big|_{C_{нс.о}}^{C_{кс.о}}$ $\qquad C_{кс.о} = C_{нс.о}\left(\frac{V_о}{V_к}\right)^{1-J}$. (3)

Проведенный нами расчет показывает, что при небольших концентрациях брома вместо количества солей в морской воде в уравнение ( 3 ) можно подставлять объем рассола, а вместо концентрации брома в г/г солевого остатка подставлять в г/л или массовых процентах.

Нетрудно показать, что при выделении из морской воды сильвина, карналлита, бишофита расчет концентрации брома производят также по формуле ( 3 ), только вместо $J$ галита подставляют $J$ сильвина, $J$ карналлита, $J$ бишофита.

Как мы видим, полученное уравнение позволяет рассчитывать содержание брома в морской воде в процессе ее концентрирования в различных условиях. Рассмотрим несколько примеров вычисления концентрации брома по данному уравнению.

Пример I. Рассчитать концентрацию брома в морской воде при ее концентрировании, если начальный объем равен I000 мл, начальная концентрация брома 0,024%, конечный объем 644,6 мл (см.табл.I), $X_к = 0{,}024\ \frac{1000}{644{,}6} = 0{,}037\%$. Экспериментально определено 0,035%. Расхождения, как мы видим, в пределах ошибок опыта.

Пример 2. При концентрировании 327 мл рассола морского происхождения до объема I60,3 мл происходит выделение хлористого натрия. Начальная концентрация брома 0,068%. Определить концентрацию брома в рассоле.

$X_к = 0{,}068\ (\frac{327{,}1}{160})^{1-0{,}037} = 0{,}134\%$. Экспериментально определено 0,138% (см.табл.I).

Таблица I

Результаты сравнения содержания брома в рассолах - продуктах испарения морской воды, определенные экспериментально В.П.Ильинским (1948) и рассчитанные нами по уравнению

| № п/п | Уд.вес | Объем рассола, мл | Содержание брома, % | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | рассчитано по уравнению | определено экспериментально | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | | Озеро Саки | | |
| I | I,083 | I000,0 | 0,024 | 0,024 | |
| 2 | I,090 | 906,5 | 0,026 | 0,025 | |
| 3 | I,I08 | 755,6 | 0,03I | 0,029 | |
| 4 | I,I24 | 644,6 | 0,037 | 0,035 | |
| 5 | I,I43 | 53I,9 | 0,045 | 0,04I | |
| 6 | I,I62 | 482,0 | 0,049 | 0,046 | |
| 7 | I,I80 | 424,8 | 0,056 | 0,056 | |
| 8 | I,200 | 37I,9 | 0,064 | 0,060 | |
| 9 | I,224 | 33I,0 | 0,067 | 0,067 | NaCI |
| I0 | I,23I | 327,I | 0,067 | 0,068 | -"- |
| II | I,240 | 22I,9 | 0,098 | 0,I04 | -"- |
| I2 | I,25I | I60,3 | 0,I34 | 0,I38 | -"- |
| I3 | I,263 | I36,3 | 0,I57 | 0,I57 | -"- |
| I4 | I,273 | I24,8 | 0,I7I | 0,I60 | -"- |
| I5 | I,284 | I08,2 | 0,I96 | 0,I90 | -"- |
| I6 | I,297 | 98,8 | 0,2I5 | 0,2I8 | -"- |
| I7 | I,308 | 87,I | 0,242 | 0,222 | $NaCI+MgSO_4.7H_2O(KCI)$ |
| I8 | I,332 | 45,9 | 0,37I | 0,352 | $NaCI+MgSO_4.7H_2O$ + + $KCI.MgCI_2.6H_2O$ |
| I9 | I,346 | 38,7 | 0,4I6 | 0,4I4 | -"- |
| 20 | I,36I | 36,4 | 0,434 | 0,43I | $NaCI+KCI.MgCI_2.6H_2O$+ + $MgCI_2.6\ H_2O$ |
| | | | Озеро Сасык-Сиваш | | |
| 2I | I,067 | I000,0 | 0,0I5 | 0,0I5 | |
| 22 | I,075 | 867,5 | 0,0I7 | 0,0I8 | |
| 23 | I,09I | 722,5 | 0,02I | 0,022 | |
| 24 | I,I0I | 665,2 | 0,023 | 0,023 | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | I,I08 | 608,4 | 0,025 | 0,025 | |
| 26 | I,I25 | 498,7 | 0,030 | 0,028 | |
| 27 | I,I42 | 432,I | 0,035 | 0,033 | |
| 28 | I,I62 | 379,I | 0,039 | 0,039 | |
| 29 | I,I80 | 325,7 | 0,046 | 0,043 | |
| 30 | I,I99 | 299,2 | 0,050 | 0,047 | |
| 3I | I,220 | 267,6 | 0,05I | 0,05I | NaCI |
| 32 | I,23I | I65,2 | 0,08I | 0,083 | -"- |
| 33 | I,24I | I2I,7 | 0,I06 | 0,II5 | -"- |
| 34 | I,252 | I02,6 | 0,I29 | 0,I37 | -"- |
| 35 | I,263 | 84,0 | 0,I56 | 0,I56 | -"- |
| 36 | I,273 | 73,6 | 0,I77 | 0,I79 | -"- |
| 37 | I,284 | 65,I | 0,I99 | 0,I96 | -"- |
| 38 | I,29I | 59,7 | 0,2I6 | 0,2I4 | -"- |
| 39 | I,296 | 58,6 | 0,223 | 0,2I2 | -"- |
| 40 | I,300 | 56,4 | 0,228 | 0,226 | -"- |
| 4I | I,308 | 52,8 | 0,243 | 0,236 | $NaCI+MgSO_4.7H_2O(KCI)$ |
| 42 | I,3I5 | 42,7 | 0,288 | 0,297 | -"- |
| 43 | I,32I | 39,9 | 0,304 | 0,320 | -"- |
| 44 | I,323 | 38,5 | 0,3I3 | 0,334 | -"- |
| 45 | I,325 | 37,7 | 0,3I8 | 0,343 | $NaCI+MgSO_4.7H_2O$ + + $KCI.MgCI_2.6H_2O$ |
| 46 | I,33I | 27,I | 0,42I | 0,42I | -"- |
| 47 | I,336 | 24,5 | 0,456 | 0,469 | -"- |
| 48 | I,344 | 23,4 | 0,473 | 0,486 | -"- |
| 49 | I,350 | 22,2 | 0,490 | 0,5I6 | -"- |
| 50 | I,359 | 2I,3 | 0,504 | 0,520 | -"- |
| | | | Азовское море | | |
| 5I | I,22I | 348,4 | 0,044 | 0,044 | NaCI |
| 52 | I,24I | I79,5 | 0,083 | 0,083 | -"- |
| 53 | I,28I | 86,5 | 0,I68 | 0,I79 | -"- |
| 54 | I,297 | 74,5 | 0,I94 | 0,202 | -"- |
| 55 | I,308 | 67,0 | 0,2I5 | 0,223 | $NaCI+MgSO_4.7H_2O(KCI)$ |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 56. | I,326 | 40,9 | 0,33I | 0,33I | $NaCl+MgSO_4.7H_2O$ + + $KCl.MgCl_2.6H_2O$ |
| 57. | I,332 | 25,7 | 0,454 | 0,424 | -"- |
| 58. | I,345 | 20,6 | 0,528 | 0,576 | -"- |
| 59. | I,357 | I9,3 | 0,552 | 0,608 | $NaCl+KCl.MgCl_2.6H_2O$+ + $MgCl_2.6H_2O$ |

Содержание брома в рассолах – продуктах концентрирования морской воды, рассчитанное по уравнению (3) хорошо согласуется с опытными данными, полученными В.П.Ильинским (I948), М.Г.Валяшко и другими исследователями (см.табл.I).

Подставляя в уравнение (3) значение концентрации брома в кристаллах $C_{c.o} = \frac{C_{к\,кр}}{J}$, мы получим уравнение для расчета содержания брома в хлоридах, выделяющихся из морской воды в процессе ее концентрирования

$$\frac{C_{к\,кр}}{J} = \frac{C_{н\,кр}}{J}\left(\frac{V_н}{V_к}\right)^{1-J} \qquad C_{к\,кр} = C_{н\,кр}\left(\frac{V_н}{V_к}\right)^{1-J} \qquad (4)$$

где $C_{н\,кр}, C_{к\,кр}$ – начальная и конечная концентрация брома в хлоридных минералах.

Для расчета величины бромхлорного отношения в хлоридах, выделяющихся из морской воды в уравнение (4) подставим

$$C_{кр} = \frac{K \cdot Cl}{10^3}, \qquad \frac{K_к\,Cl}{10^3} = \frac{K_н\,Cl}{10^3}\left(\frac{V_н}{V_к}\right)^{1-J} \qquad K_к = K_н\left(\frac{V_н}{V_к}\right)^{1-J} \qquad (5)$$

где $C_{н\,кр}, C_{к\,кр}$ – начальное и конечное значение бромхлорного отношения в хлоридах, выделяющихся из морской воды.

Мощность пласта каменной соли, выделившегося из морской воды при ее концентрировании также можно установить путем расчета. При полном испарении I кг морской воды, сгущенной до состояния насыщения по хлористому натрию, галита выделится $\frac{2I4,I}{2,I7} = S \cdot m$, объем морской воды будет: $\frac{I000}{I,22} = S\,H$. Разделив первое на второе, получим

$$\frac{S \cdot m}{S\,H} = \frac{2I4,I.I,22}{2,I7.I000} = 0,I2 \qquad m = 0,I2\,(H_н - H_к) \qquad (6)$$

где $m$ – мощность пласта каменной соли;

$H_н, H_к$ – начальная и конечная глубина солеродного бассейна;

$S$ – площадь солеродного бассейна;

I,22 – удельный вес морской воды, сконцентрированной до состояния насыщения по хлористому натрию;

I,I7 – удельный вес галита;

2I4,I – количество хлористого натрия (в граммах), содержащегося в I000 г морской воды, сгущенной до состояния насыщения по хлористому натрию.

Пример расчета. Определить мощность пласта каменной соли, выделившегося при концентрировании морской воды. Начальная глубина солеродного бассейна равна 833,0 м, конечная – 749,3 м. Площадь солеродного бассейна остается постоянной.

$$m = 0{,}I2\ (833{,}0-749{,}3) = I0 \text{ м}.$$

Применение расчетного метода для определения содержания брома в морской воде, в хлоридах, выделяющихся из морской воды, позволяет сэкономить время исследователя, сопоставить данные различных исследователей, разрешить ряд вопросов, связанных с генезисом соляных месторождений.

## Литература


I. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Труды ВНИИГ, вып.23, I952.

2. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ, I962

3. Валяшко М.Г., У-Би-Хао. Бромхлорное отношение в галите Старобинского месторождения как критерий циклического развития солеродных бассейнов. Литология и полезные ископаемые, № 6, I964.

4. Ильинский В.П. Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды. Сб.Гос.института прикладной химии, вып.40, I948.

5. Николаев В.И., Косман С.К. О равновесии в соляных системах, содержащих бром и калий. ИФХА АН СССР, т.7, I935.

6. Николаев В.И., Петрова Е.М. К вопросу о получении брома из сильвинитовых щелоков. Калий, № 8, I935.

7. Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П., Новоженова Л.А. О распределении брома между кристаллами и раствором хлористого и бромистого калия. Журнал прикладной химии, т.II, № 9, I938.
8. Чирков С.К. Распределение брома в водно-сильвинитовой системе. Калий, № I0, I935.
9. Чирков С.К., Шнее М.С. К вопросу о влиянии примесей на распределение веществ при их кристаллизации. Калий, № 9, I936.
I0. Чирков С.К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Труды Уральского филиала АН СССР, вып.5, I935.
II. Чирков С.К., Шнее М.С. Распределение иода и брома в процессе кристаллизации хлористых солей калия и натрия из водных растворов. Калий, № 4, I937.
I2. Чирков С.К. Распределение изоморфных солей при кристаллизации их из водных растворов. Журнал прикладной химии, т.II, № 9, I938.
I3. Чирков С.К., Шнее М.С. Распределение брома в водно-карналлитовой системе. Журнал прикладной химии, т.I2, № 2, I939.
I4. Чирков С.К. О распределении брома между кристаллами и раствором хлористого и бромистого калия. Журнал прикладной химии, т.I2, № II, I939.
I5. Чирков С.К. Твердые растворы галогенидов калия, натрия и магния. Известия сектора физико-химического анализа. АН СССР, т.I6, вып.3, I948.
16. Boeke H.E. Uber der Kristallisationschema der Chloride, Bromide und Jodide von Na, K, Mg usw. Z. fur Krostallogr., XLI, H. 4, 1908.
17. Braitsch O., Herrmann A.G. Zur Bromoerteilung in salinaren Salzsystemen bei 25°C. Der Naturwissenschaften, Heft 15, 1962.
18. Braitsch O., Herrmann A.G. Zur Geochimie des Broms in salinaren sedimenten. Geochimica et, Cesmochica, vol.27, 1963.

М.Г.Валяшко, И.К.Лебедцова,
Н.П.Гребенников, В.А.Ермаков

# К ГЕНЕЗИСУ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ И БИШОФИТА СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИВОЛЖСКОЙ МОНОКЛИНАЛИ

Приволжская моноклиналь является внешней западной прибортовой зоной крупнейшей в мире тектонической депрессии – Прикаспийской синеклизы. Начиная с девонского времени вся область Прикаспийской синеклизы испытывает непрерывное неравномерное прогибание. В раннекунгурское время территория моноклинали снова постепенно втягивается в общее неравномерное погружение вместе с Прикаспийской синеклизой, сопровождавшееся образованием уступов, с соответствующим различием в мощностях накапливаемых соляных отложений в восточной и западной зонах моноклинали.

В кунгурское время в пределах Предуральского прогиба, Прикаспийской синеклизы и прилегающих к ней впадин существовали солеродные бассейны, где шло интенсивное накопление рассолов и солей. В пределах Приволжской моноклинали кунгурские соляные отложения залегают в наименее нарушенном малоизмененном состоянии, поэтому изучение этого разреза представляет особенно большой интерес.

Наиболее полно отложения кунгурского яруса представлены в восточной части моноклинали, где мощность соляных отложений достигает 1000-1200 м и соленакопление неоднократно завершается садкой калийно-магниевых солей и бишофита.

На запад в сторону Воронежского кристаллического массива мощность солей уменьшается, происходит выклинивание галогенных пород, замена их сульфатно-карбонатными породами. Определенная последовательность чередования отложений, выдержанность их по простиранию позволили В.А.Ермакову [7] выделить в восточном разрезе соленосной толщи шесть полных циклов соленакопления (или II ритмопачек). Базальная часть каждого из них в большинстве случаев сложена тонкослоистыми глинами, доломитами, ангидритами с переходом их выше по разрезу в галитовую толщу. Завершаются циклы садкой калийных солей, а первый, третий и четвертый циклы и садкой бишофита.

Схематический разрез кунгурской толщи Приволжской моноклинали представлен на рис.I.

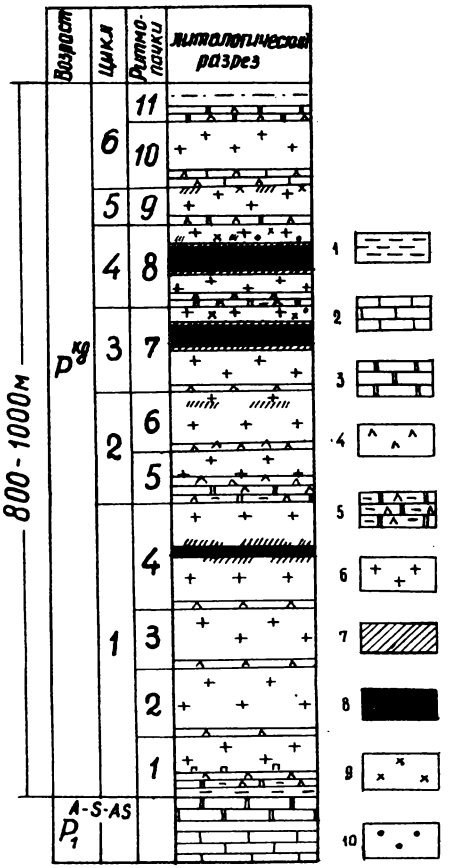



Рис.I. Схематический разрез кунгурских отложений Приволжской моноклинали.
Условные обозначения: I - глины, 2 - известняки, 3 - доломиты, 4 - ангидриты, 5 - переслаивание глин, доломитов, ангидритов, 6 - галит, 7 - карналлит, 8 - бишофит, 9 - сильвинит, I0 - включения кизерита

В первом цикле, мощность которого составляет около 500 м , выделяются четыре ритмопачки. Породы первой ритмопачки представлены чередованием тонких прослоев глин, доломитов и ангидритов, перекрытых толщей галита. Остальные ритмопачки начинаются с прослоев ангидрита и заканчиваются галитом. В четвертой

полигалита

ритмопачке галитовая толща завершается отложениями калийных солей и бишофита. Отложения первой ритмопачки не имеют повсеместного распространения. Они занимают центральную часть моноклинали, соответствующую древнему прогибу, и отсутствуют к западу и востоку от него и на участках локальных палеоподнятий, где соленосный разрез начинается со второй, а иногда с третьей ритмопачки. Отложения второй ритмопачки имеют более широкое площадное распространение и полностью нивелируют неровности подсолевого рельефа.

Второй цикл (5 и 6 ритмопачки общей мощностью 200 м) начинается с тонкого переслаивания черных глин, ангидрита и светло-серого доломита, переходящего в пласт моноклинального ангидрита мощностью 10-15 м, затем галита 20-50 м. Эту галитовую толщу перекрывает снова 10-15-метровый пласт ангидрита и 50-80-метровая толща галита, в средней части которой отмечается повышенная $\gamma$ активность, обусловленная присутствием калийных солей. Два 10-15-метровых пласта монолитного ангидрита, разделенных галитовой толщей, благодаря региональному развитию и выдержанности не только в пределах моноклинали, но и в Прикаспии, являются маркирующим горизонтом.

Третий цикл представлен 90-метровой толщей (7 ритмопачка). Он начинается с отложений ангидрита и перекрывается 30-40-метровой толщей галита с тонкими редкими прослоями глинисто-ангидритового материала. На отложениях галита лежит почти метровый слой карналлита с большим содержанием нерастворимого остатка, затем тонкий рыхлый прослой соляной глины, а на нем 10-20-метровая толща бишофита. Характерный рыхлый прослой соляной глины содержит 58% нерастворимого в воде остатка и 28% галита, примесь бишофита и включения карналлита. Нерастворимый остаток представлен гидрослюдой, иллитом, хлоритом, кварцем и ангидритом. Перекрыта бишофитовая толща слоистым разноокрашенным зернистым карналлитом небольшой мощности 1-1,5 м, переходящим вверх по разрезу в толщу переслаивания галита и карналлита, а затем в сильвин-галитовую породу с включениями глинистого вещества, иногда кизерита. Мощность перекрывающей бишофит соляной толщи незначительная, около 5 м (на Наримановской площади).

В основании отложений четвертого цикла (8 ритмопачка общей мощностью около 70-80 м) тонко

переслаивающиеся доломиты и ангидриты сменяются 5-10-метровой толщей ангидрита. Эта толща перекрыта каменной солью, небольшим по мощности пластом карналлита и затем смешанной карналлит-бишофитовой породой. Завершается разрез 10-20-метровой толщей бишофита. Бишофитовый пласт вверх по разрезу сменяется зоной смешанных пород бишофит-карналлит-галитовых, затем толщей карналлита и, наконец, галита с прослоями сильвина и включениями кизерита и полигалита. Бишофитовые пласты сложены практически мономинеральной солью - 96-99%.

В отложениях третьего цикла бишофит чаще прозрачный, дымчатый, иногда молочно-белый. В отложениях четвертого цикла встречается бишофит оранжевого, мясо-красного цвета. Последний может переслаиваться с глинистым веществом и белым бишофитом. Контакты резкие. По определениям М.Л.Вороновой, нерастворимый остаток буро-красной бишофитовой породы (Городищенской площади), составляющий 0,5%, состоит из ожелезненных микроагрегатных скоплений листочков хлорита, частично разложившегося, хлоритизированного биотита, зерен кварца, ангидрита, доломита и зерен хильгардита.

Бишофитовые пласты моноклинали представляют собой вытянутые параллельно бортовому уступу соляные линзы, достигающие на отдельных площадях в прибортовой зоне до 30-50 м мощности. Бишофитовые тела структурно приурочены к зоне древнего устойчивого прогибания.

П я т ы й ц и к л (9 ритмопачка). Отложения этого цикла (мощность около 50 м) сохранились лишь в прибортовой части моноклинали. Начинается цикл с отложений доломитов ангидритов (с вкраплением боратов), которые перекрываются галитом, верхняя часть пласта которого обогащена калийными солями. Площадь распространения пласта, обогащенного калийными солями, значительно больше предыдущей зоны магниевых солей.

Отложения ш е с т о г о ц и к л а (10 и 11 ритмопачка) сложены засоленными сульфатно-терригенными породами и представляют собой кепрок.

Выявленная ритмичность и многоярусность в строении кунгурских соляных отложений Приволжской моноклинали свидетельствуют о неоднократном глубоком сгущении рапы бассейна и о периодическом поступлении в бассейн менее минерализованных вод. Периоды опреснения солеродного бассейна в пределах моноклинали фиксируются по формиро-

ванию тонко переслаивающихся глинисто-доломит-ангидритовых пород и ангидритов.

---

Открытие в пределах Приволжской моноклинали уникальных отложений бишофита заставляет нас коротко остановиться на особенностях последних стадий галогенеза.

Бишофит – шестиводная соль хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) кристаллизуется в процессе глубокого сгущения морской воды после карналлита на самой последней стадии галогенеза из эвтонического раствора. Эвтоническим раствором по Н.С.Курнакову называется раствор, который при изотермическом испарении закристаллизовывается без изменения состава солей и обладает минимальной для данной системы и при данной температуре упругостью пара. Говоря об эвтоническом растворе морской системы, следует понимать под этим эвтонический раствор пятерной системы: $Na^{1+}$, $K^{1+}$, $Mg^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ и $H_2O$, насыщенной $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $CaSO_4$. В эвтонической точке "е" на метастабильной солнечной диаграмме Н.С.Курнакова, В.И.Николаева происходит одновременная кристаллизация галита, гексагидрита, карналлита и бишофита. Эвтонический раствор Сакского озера имеет следующий состав: $Cl^-$ – 24,78%; $SO_4^{2-}$ – I,72%; $Na^{1+}$ – 0,73%; $K^+$ – 0,07%; $Mg^{2+}$–8,63%; $Br^-$ – 0,52%; $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ – 21,3 . Индексы для нанесения на диаграмму: $SO_4^{2-}$ – 4,9; $Mg^{2+}$ – 94,9; $2K^+$ – 0,2. В эвтоническом растворе обнаруживаются максимальные количества брома, лития и бора.

Экспериментальное изучение изотермического испарения эвтонического раствора, проведенное в I968–I969 гг. на кафедре геохимии (Валяшко, Еребцова, Лаврова, I969; Еребцова, I970), показало, что в процессе последовательной садки бишофита, когда состав жидкой фазы близок к составу выделяющейся твердой фазы, содержание брома в эвтоническом растворе растет и может достигать высоких значений – I% и более. Вместе с ростом содержания брома в растворе растет и содержание брома в кристаллизующихся на эвтонической стадии солях хлоридах – галите, карналлите и бишофите. Установлено, что содержание брома в последовательно кристаллизующемся бишофите растет от 0,36 до 0,78. Величина бромхлорного отношения также возрастает от значений I0 в начальной стадии до значений I5,4–I8 на средней стадии и может достигать и больших значений, на более глубокой стадии испарения эвтонического раствора – 22 и более. Таким образом, в

пласте бишофита, выкристаллизовавшегося из одного объема эвтонического морского раствора или из эвтонического раствора при прогрессирующем испарении рапы бассейна, когда испарение превышает приток рассола, должен наблюдаться рост содержания брома от подошвы к кровле пласта бишофита. Выделенные из эвтонического раствора совместно с бишофитом галит и карналлит будут отвечать по содержанию брома бишофитовой стадии сгущения, ее начальной или более глубокой стадии.

Таблица I

Содержание брома в жидкой и твердых фазах - хлоридах на стадии садки карналлита и бишофита при сгущении морской воды

| Стадия кристаллизации | Жидкая фаза | Твердая фаза | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Галит | | Карналлит | | Бишофит | |
| | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ | Br, % | $\frac{Br \cdot 10^3}{Cl}$ |
| Карналлита | 17,8 | 0,037 | 0,6 | 0,20 | 5,25 | - | - |
| -"- | 21,4 | 0,049 | 0,81 | 0,278 | 7,28 | - | - |
| -"- | 22,4 | 0,058 | 0,96 | 0,308 | 8,05 | - | - |
| -"- | 26,4 | 0,061 | 1,0 | 0,32 | 8,4 | - | - |
| -"- | 26,7 | 0,067 | 1,1 | 0,35 | 9,3 | - | - |
| Бишофита | 28,0 | 0,068 | 1,12 | 0,36 | 9,5 | 0,36 | 10,4 |
| -"- | 31,5 | 0,075 | 1,24 | 0,40 | 10,4 | 0,40 | 11,4 |
| -"- | 41,0 | 0,10 | 1,67 | 0,53 | 14,0 | 0,54 | 15,4 |
| -"- | 47,5 | 0,118 | 1,95 | 0,62 | 16,2 | 0,63 | 18,0 |
| -"- | 59,0 | 0,146 | 2,42 | 0,77 | 20,0 | 0,78 | 22,0 |

В таблице I приведены содержания брома и значения бромхлорных отношений для солей хлоридов, которые кристаллизуются совместно на стадии садки карналлита и на стадии садки бишофита. Как известно (см.табл. 8 на стр.404), первые кристаллы галита, выделившиеся из морской воды, содержат брома 0,006% и характеризуются величиной бромхлорных отношений около 0,1-0,11. Галит, который кристаллизовался на калийной стадии сгущения, как видно из данных табли-

цы 8 (см.стр.404), содержит брома в начальной стадии 0,03%, а в конечной - 0,06%, а галит на стадии садки бишофита содержит брома более 0,06%. Соответственно изменяется и величина бромхлорного отношения от 0,4 до I для галита на стадии садки калийных солей и более I на бишофитовой стадии.

Карналлит в начальной стадии садки содержит брома 0,2% и соответственно имеет величину бромхлорного отношения 5,25; в конечной стадии содержание брома возрастает до 0,32%, а отношение брома к хлору до 9,0. В то же время карналлит, выделившийся на бишофитовой стадии сгущения, содержит брома > 0,35% и имеет величину бромхлорного отношения > 9,0. Как уже отмечалось выше, бишофит, выкристаллизовавшийся из морских рассолов на эвтонической стадии, т.е. первичный бишофит, содержит брома более 0,36% и имеет величину бромхлорного отношения I0,4.

Следует отметить, что для всех солей, для которых коэффициент распределения брома меньше единицы, т.е. для всех хлоридов, процессы перекристаллизации солей из равновесных растворов, процессы, связанные с растворением, разложением и последующей кристаллизацией солей, приводят к уменьшению содержания брома во вновь образовавшихся минералах.

Бишофит вторичный, образовавшийся за счет разложения карналлита, содержит значительно меньше брома, чем содержится его в нормальных карналлитах, выделившихся из морской воды (содержание брома в карналлитах колеблется от 0,2-0,35%, а величина бромхлорного отношения от 5,25 до 9,3), так как коэффициент распределения брома для бишофита меньше единицы и равен 0,I97.

---

Таким образом, использование приведенных в таблице I данных позволяет более объективно установить генезис солей, стадию галогенеза, на которой выделился тот или иной минерал, а также ее начальную или конечную фазу.

Изучение фактического материала, химического и минерального состава солей третьего и четвертого циклов (завершающихся садкой бишофита) показало, что эти соляные отложения представлены главным образом галитом, карналлитом, бишофитом и реже сильвином. Из сульфатных солей встречается только ангидрит, кизерит встречен в виде включений. Большая часть фигуративных точек состава солей

на треугольной диаграмме $Mg^{++}-2K^{+}-SO_4^{--}$ (см.рис.2) располагается у полюсов бишофита и карналлита и только часть точек у полюса сильвина.

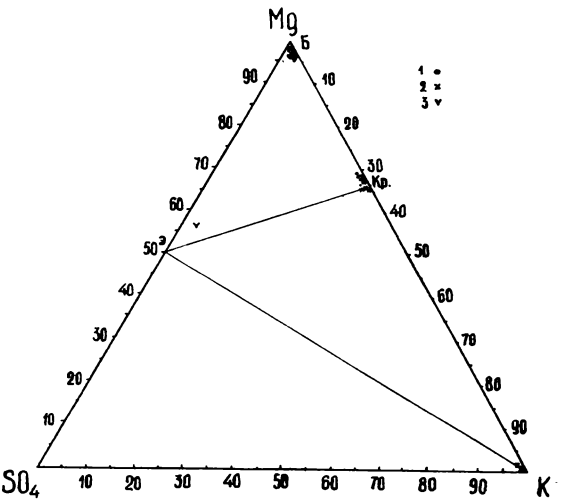



Рис.2. Диаграмма в проекции Кенеке химического состава соляных пород третьего и четвертого цикла разреза соляных отложений Приволжской моноклинали.
1 - породы пласта бишофита и подстилающего его карналлита;
2 - калийно-магниевые соли в перекрывающих бишофит отложениях;
3 - включения минералов в перекрывающих бишофит отложениях

Сильвин встречен в виде прослоев в галите, иногда в виде включений в карналлите и главным образом в перекрывающей бишофит толще (отложениях трансгрессивной стадии ) или в зонах выклинивания бишофита. В этих же отложениях встречается в виде включений кизерит.

Карналлит незначительными по мощности отложениями I-I,5 м подстилает и перекрывает IO-20-метровые бишофитовые толщи. Он встречается в ассоциации с галитом, бишофитом и сильвином. По структуре карналлит разнозернистый. Мелко- и среднезернистый (разноокрашенный) карналлит зернисто-осколочной формы встречается

главным образом в перекрывающих бишофит отложениях (отложениях трансгрессивной стадии) (см.рис.3) . В подстилающей бишофит 3-го цикла калийной толще с отсутствием слоистости с большим количеством нерастворимого остатка встречен крупнозернистый карналлит. Окраска карналлита разнообразна: от бесцветного, молочно-белого, лимонно-желтого до голубоватых и розовых кристаллов, оранжевых, мясо-красных и фиолетовых разностей. Текстура карналлита массивная.

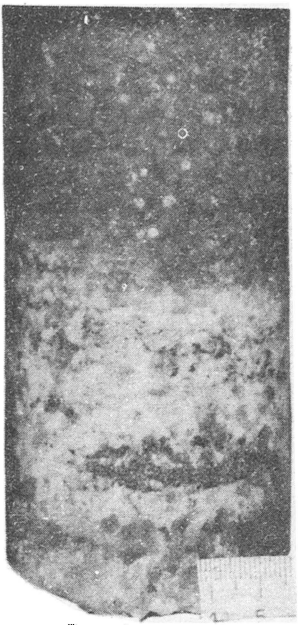


Рис.3

Керн карналлитовой породы

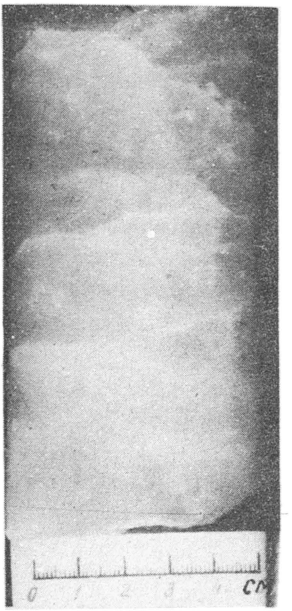


Рис.4

Керн бишофитовой породы Городищенской площади

Бишофитовая порода большей частью имеет мономинеральный состав и на 95-99% представлена чистым бишофитом. На отдельных участках отложения бишофита переслаиваются с карналлитом, галитом и глинистым веществом и содержат их в качестве примесей. Бишофит чаще бесцветный водянопрозрачный, иногда молочно-белый, дымчатый, иногда яркоокрашенный. Структура бишофита разнозернистая, но преобладает крупно- и среднезернистая, текстура массивная, плотная (см.рис.4) .

Бишофит встречается в ассоциации с карналлитом, галитом и ангидритом.

Галит первой и второй ритмопачки первого цикла отложении по структуре разнозернистый полупрозрачный, содержит желто-розовые включения карналлита, прослои ангидрита, включения органического вещества. В отложениях галита первой ритмопачки на Лугово-Пролейской площади отмечены включения карналлита. Галит третьей и четвертой ритмопачки по структуре крупно- и среднезернистый со стеклянным блеском, прозрачный и полупрозрачный, как правило, перекристаллизованный. Содержит включения сильвина, карналлита.

---

Для анализа условий формирования месторождений калийно-магниевых солей нами использованы помимо изучения минерального и химического состава пород содержание брома и его отношение к хлору в минералах хлоридах и содержание рубидия и его отношение к калию для калийных солей.

Изучение изменения брома и рубидия по разрезам целого ряда скважин, сопоставление результатов с данными, полученными при экспериментальном исследовании процесса галогенеза, и расчетными данными, показало следующее:

I. Первые отложения галита в пределах Приволжской моноклинали, залегающие непосредственно на ангидритдоломитовой толще на Лугово-Пролейской площади, где представлены галитовые отложения первой ритмопачки, содержат брома 0,017-0,03%, а на Нариманов ской площади, где разрез кунгурских отложений начинается с отложений второй ритмопачки, количество брома в галитах 0,023-0,04%. По данным иммерсионного анализа, галиты первой и второй ритмопачки содержат включения карналлитов, а в ряде случаев и боратов. Величины значений бромхлорных отношений для этих галитов 0,3-0,8 отвечают конечной стадии садки галита и стадии садки калийных солей. Отсутствие в отложениях первого цикла галита, отвечающего по значениям бромхлорного отношения начальной стадии его садки из морских рассолов, высокие значения этого отношения для исследуемых галитов, включения карналлитов и боратов говорят о том, что галиты первой ритмопачки, залегающие на ангидрит-доломитовых отложениях, кристаллизовались из рапы высокой стадии сгущения, близкой к стадии садки калийных солей.

2. Галиты, подстилающие карналлит-бишофитовые толщи третьего и четвертого циклов, характеризуются также высокими значениями бромхлорных отношений 0,4-0,8, отвечающими стадии садки калийных и магниевых солей.

В галитах, выделившихся в трансгрессивную стадию, т.е. перекрывающих бишофит-карналлитовые толщи, величина бромхлорного отношения снижается до значений 0,I2-0,I8, отвечающих начальным стадиям садки галита.

3. Величины бромхлорных отношений в карналлитах, подстилающих бишофитовые пласты (рассчитано на чистый минерал), очень высокие и соответствуют значениям I0-I3,6, которые отвечают конечной стадии садки карналлита и бишофитовой стадии сгущения. Низкие содержания рубидия в исследуемых карналлитах 0,004-0,006% и величины рубидий-калиевых отношений $\frac{Rb \cdot 10^4}{K}$ от 3.0 до 6,8 говорят о кристаллизации этих карналлитов на конечной стадии, поскольку первые кристаллы карналлитов, выделившиеся в процессе испарения морской воды, содержат наибольшие количества рубидия 0,035%, что соответствует значению рубидий-калиевого отношения - 24. Как известно, содержание рубидия и величина отношения рубидия к калию в последовательно кристаллизующихся карналлитах падает, и в эвтонической стадии возможно образование практически безрубидиевых карналлитов.

Таким образом, повышенные величины бромхлорных отношений и пониженные содержания рубидия в исследуемых карналлитах, отсутствие карналлитов, отвечающих начальным стадиям кристаллизации их из морской воды, говорят о том, что кристаллизация этих карналлитов шла из растворов эвтонических или близких к ним.

"Зернистые" карналлиты, непосредственно перекрывающие бишофитовые толщи третьего цикла, характеризуются также высокими значениями бромхлорного отношения, отвечающими эвтонической стадии, которое уменьшается вверх по разрезу. Эти отложения карналлита могли образоваться в результате высаливания на контакте остаточных эвтонических рассолов с рассолами калийной стадии сгущения, поступившими в бассейн и прервавшими садку бишофита. Этот карналлит "высаливания" ("обрастания") и другие соли "высаливания" запечатывают и сохраняют бишофитовые отложения. Такой карналлит высаливания содержит повышенные содержания брома.

4. Изучение содержания брома и изменения величины бромхлорно-

го отношения в толщах бишофита на территории моноклинали показало, что оно изменяется от значений I0 до I8 и даже 24, т.е. лежит в пределах, характерных для бишофита, выкристаллизовавшегося при сгущении морской воды на эвтонической стадии (см.табл.I).

Анализ изменения величины бромхлорного отношения в толщах бишофита вверх по разрезу по отдельным скважинам показал следующее: в скв.6 Нариманов ской площади величина бромхлорного отношения последовательно возрастает от подошвы к кровле пласта бишофита третьего цикла от значений I4 до I8, а для бишофита четвертого цикла это отношение возрастает от I4,4 до значений I8,3, а затем в кровле пласта падает снова до I4,4.

На Городищенской площади в скв.604I в пластах бишофита четвертого цикла оно изменяется от значений I2 до I5,6, достигая максимальных значений в средней части пласта, представленной мономинеральным бишофитом, а в скв.6040, расположенной восточнее, это отношение колеблется от I2 до I5, достигая максимума - I8 в кровле пласта (см.рис.5).

Как видно из полученных данных, содержание брома в исследуемых бишофитах и величина бромхлорного отношения в них отвечают значениям, характерным для бишофитов, выкристаллизовывавшихся из морской воды на эвтонической стадии сгущения. Выявленный характер изменения бромхлорных отношений по разрезам бишофитовых толщ говорит о нормальной седиментации бишофита при прогрессирующем испарении эвтонических рассолов.

Наиболее высокие содержания брома (0,8%) и величины бромхлорных отношений 20-24 характерны для бишофитов скв.3 Светлоярской площади, расположенной во внутренней прибортовой части Прикаспийской синеклизы. Величина бромхлорного отношения в толще бишофита Светлоярской площади, как видно из рис.4, возрастает от подошвы к кровле пласта от 20 до 24. Эти значения бромхлорных отношений отвечают садке бишофита на более глубокой стадии испарения эвтонического раствора. Высокие значения бромхлорных отношений в бишофитах Светлоярской скв.3 и отсутствие в этом разрезе бишофитов, отвечающих по величине бромхлорных отношений начальным стадиям садки бишофита, позволяют говорить о кристаллизации этого бишофита из каких-то остаточных, конечных эвтонических растворов, более обогащенных бромом, т.е. из эвтонических рассолов, выделивших бишофит

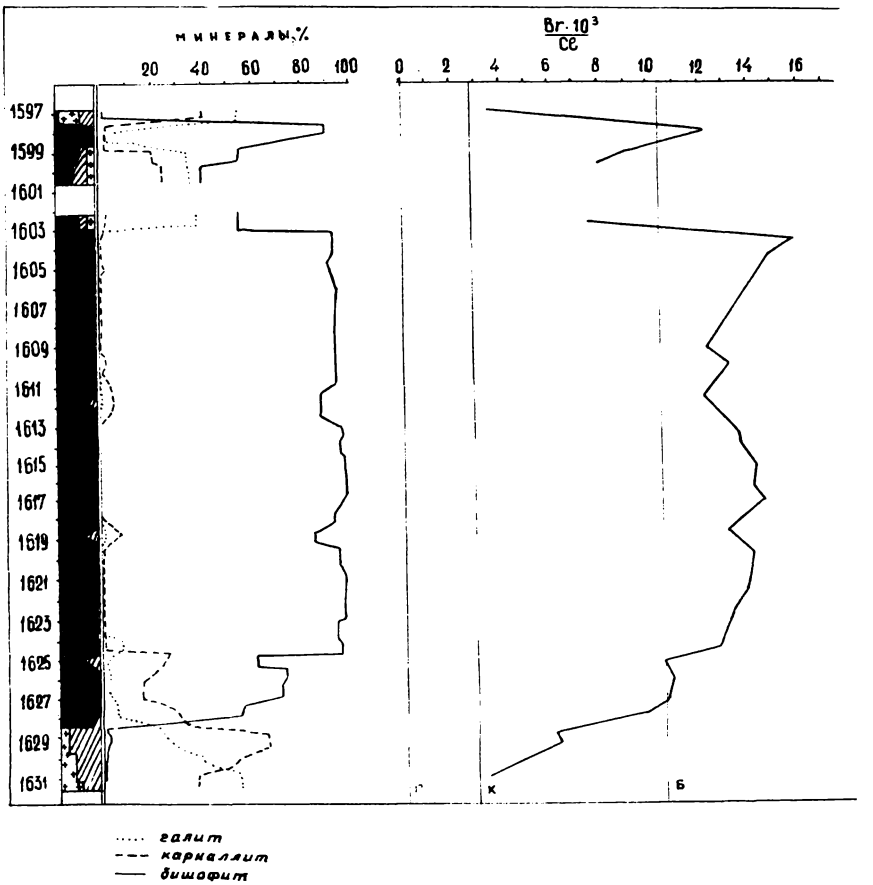



Рис.5. Изменение величины бромхлорного отношения и минерального состава солей по разрезу бишофитового пласта четвертого цикла в скв.6040 Городищенской площади. Г, К, Б – стадии садки галита, калийных солей и бишофита

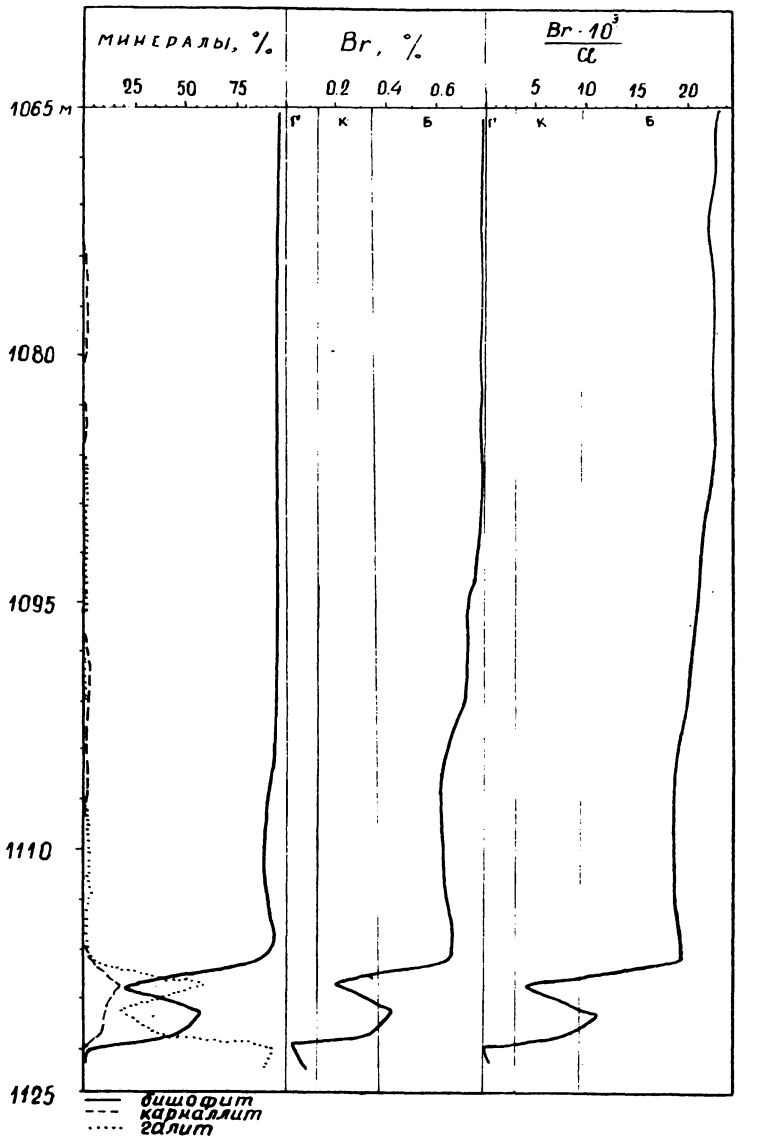



Рис.6. Изменение минерального состава солей, содержания брома и величины бромхлорного отношения по разрезу бишофитового пласта в скв.3 Светлоярской площади

начальных стадий в каких-то промежуточных бассейнах. Возможно, что Светлоярская площадь представляла наиболее погруженную область и являлась бассейном сбора конечных фаз эвтонических рассолов.

---

Если мы обратимся к графику нормальных бромхлорных отношений, который построен нами на основании данных экспериментальной работы и расчетов для смешанных бишофит-галитовых пород, и нанесем фигуративные точки 100% бишофитов и бишофитов, содержащих незначительные количества галита, то увидим, что фигуративные точки бишофитов лежат в области нормальных отношений, отвечающих крис-

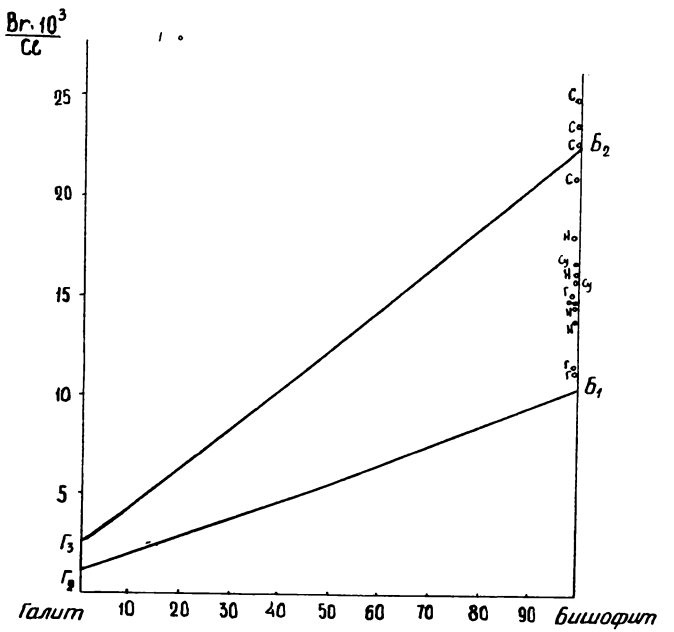



Рис.7. Бромхлорное отношение для бишофитовых пород в зависимости от их состава.

$Г_2, Б_I$ - $Г_3, Б_2$ - область нормальных значений бромхлорных отношений для смешанных пород галита и бишофита, выкристаллизовавшихся из морской воды на эвтонической стадии сгущения.
I - фигуративные точки пород и начальные буквы площадей: С - Светлоярская, Г - Городищенская, Н - Наримановская, Су - Суводская

таллизации их из морской воды эвтонической стадии сгущения (см. рис.7). Бишофиты Светлоярской площади отвечают наибольшему обогащению бромом.

Расположение фигуративных точек исследуемых пород на графике нормальных бромхлорных отношений для смешанных галит-карналитовых пород показало (см.рис.8), что часть фигуративных точек карналлитов лежит в области нормальных отношений, тяготея к верхней кривой максимальных значений, характерных для конечных стадий садки карналлитов.

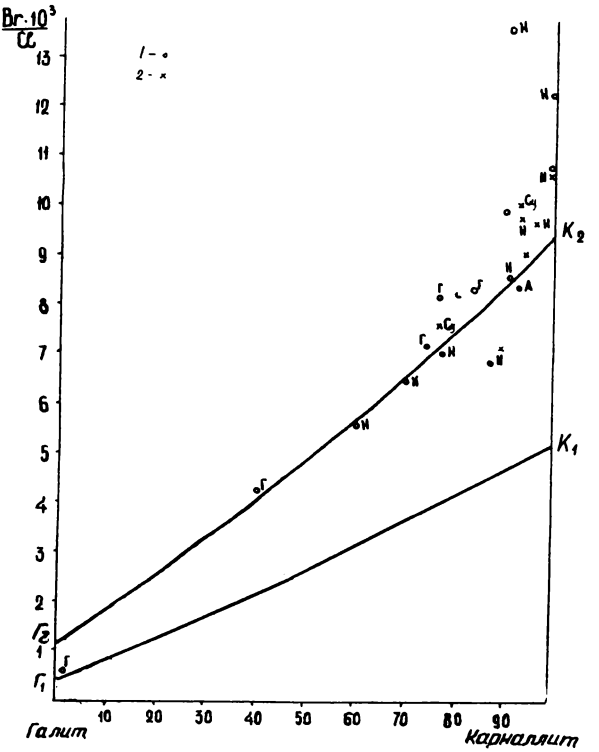



Рис.8. Бромхлорное отношение для карналлитов пород в зависимости от их состава.
$\Gamma_1K_1$ - $\Gamma_2K_2$ - область нормальных значений бромхлорных отношений для смешанных пород, карналлитов и галитов, совместно выделившихся из морской воды на карналлитовой стадии сгущения. Условные обозначения: фигуративные точки карналлита: I - подстилающего бишофитовые толщи, 2 - перекрывающего бишофитовые толщи

Однако значительная часть фигуративных точек лежит в области повышенных значений бромхлорных отношений. Это фигуративные точки карналлитов, непосредственно подстилающих и перекрывающих бишофит. Эти данные говорят о том, что кристаллизация карналлитов, подстилающих и перекрывающих бишофит, шла из растворов эвтонических или близких к ним.

---

Таким образом, проведенное рассмотрение и геохимический анализ строения и состава отложений солей в Приволжской моноклинали убедительно показали:

I. Начиная с формирования первых отложений галита (с самых первых ритмопачек) Приволжской моноклинали, сюда поступали предварительно сгущенные на территории Прикаспийской низменности рассолы, отвечающие конечной стадии садки галита и стадии садки калийных солей.

2. Неоднократно на территорию моноклинали поступали рассолы, частично уже выделившие калийные соли. Не менее трех раз в пределы моноклинали поступали рассолы, отвечающие эвтонической стадии сгущения. Из этих рассолов в процессе прогрессирующего испарения шло выделение самых последних фаз кристаллизации морских солей.

3. Обнаружение бишофитов на Светлоярской площади заставляет нас считать, что в те периоды, когда на территории Приволжской моноклинали шло отложение бишофита, карналлита и галита, эта часть составляла краевую зону западной окраины Прикаспийской низменности и представляла с ней единый бассейн. Однако повышенная подвижность в области борта Прикаспийской впадины делала эту связь прерывающейся.

Если это предположение подтвердится дальнейшими исследованиями, то Приволжская моноклиналь может служить для выявления стратификации солей в западной части Прикаспийской низменности, где из-за широкого развития соляной тектоники такого рода изучение затруднено.

Как можно видеть из всего здесь изложенного, на территории Приволжской моноклинали обнаружены нормальные отложения морских солей последних фаз сгущения кунгурского солеродного бассейна, развитого на территории Прикаспийской низменности.

Интересным и заслуживающим внимания обстоятельством является то, что эта часть территории Приволжской моноклинали испытывала погружение как раз в момент, когда в западной части Прикаспийской низменности рассолы достигли последних стадий концентрирования. Подвижность отдельных участков борта впадины делало эту связь периодической и позволяла Приволжской моноклинали только периодически объединяться с солеродными бассейнами западной части Прикаспийского кунгурского солеродного бассейна. В эти периоды и происходила кристаллизация морских солей последних фаз галогенеза.

Литература


1. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ , 1962.
2. Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З. Геохимические методы поисков месторождений калийных солей. Изд-во МГУ . 1966.
3. Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Лаврова А.Н. Поведение некоторых микроэлементов в эвтоническую стадию сгущения морской воды. Геохимия, № 5, 1969.
4. Жеребцова И.К. Поведение брома в эвтоническую стадию сгущения морской воды. В кн."Геология и калиеносность Сибирской платформы и других районов соленакопления СССР". М., "Наука" , 1970.
5. Ермаков В.А. Особенности надсолевой гидрохимической толщи перми на территории Волгоградского Поволжья. Советская геология, № 2, 1971.
6. Месторождения калийных солей СССР под редакцией В.И.Раевского и М.П.Фивега. Л., „Недра", 1973.
7. Ермаков В.А., Исаев А.Я., Гетманова Е.М. Гидрохимическая толща на территории западного обрамления Прикаспийской синеклизы. Геология нефти и газа, № 5, 1968.

## СОДЕРЖАНИЕ


Стр.

Виноградов А.П. Предисловие . . . . . 3

Валяшко М.Г. Бром в соляных отложениях и рассолах как геохимический индикатор при исследовании соляных месторождений . . . . . 5

Петрова Е.М. Относительный бромхлорный коэффициент и его применение при выяснении генезиса калийных соляных пород . . . . . 9

Вахрамеева В.А. Годовые слои соляных пород Верхнекамского месторождения . . . . . 27

Шлеймович Р.Э. Бром в соляных породах Верхнекамского месторождения . . . . . 48

Лупинович Ю.И., Кислик В.З., Петрова Н.С. О распределении брома в калийных солях Белоруссии . . . . . .141

Кюн Р. Нахождение и распределение брома в соляных месторождениях Средней и Западной Европы и Северной Америки . . . . . 156

Рейхенбах В., Бём Г. Распределение брома в серии Лейне (цехштейн 3) и его значение для обоснования генезиса калийной соляной залежи "пласт Ронненберг" блока Кальверде (ГДР) . . . . . 262

Колосов А.С., Пустыльников А.М. Распределение брома в галите и характер калийной минерализации кембрийских соленосных отложений Канско-Тасеевской впадины . . . . . 303

Рауп О., Хайт Р., Гроувс Х. Распределение брома и палеосоленость по данным анализа шлама из скважин бассейна Парадокс, штаты Юта и Колорадо . . . . . 323

Валяшко М.Г., Лаврова Л.Н. О некоторых новых возможностях использования бромхлорных отношений при исследовании условий формирования соляных отложений . . 343

Стр.

Валяшко М.Г., Огиенко В.С. Бром в нижнекембрийской каменной соли Иркутского амфитеатра как показатель истории развития солеродного бассейна . . . 354

Козловски А., Карвовски Л. Бромхлорное отношение в гидротермальных растворах . . . . . 364

Жеребцова И.К. Отношение калия к брому в рассолах выщелачивания - чувствительный гидрохимический индикатор на калийные соли . . . . . 371

Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Лаврова А.Н., У-Би-Хао. О распределении брома между кристаллами солей и растворами различного состава и концентраций . . . 381

Федин В.П., Гурбанов Б.Г., Алтаев А.Д. К геохимии брома в современном солеродном бассейне на примере залива Кара-Богаз-Гол . . . . . 404

Валяшко М.Г., Петрова И.С. Использование брома и рубидия в качестве геохимических индикаторов при оценке генезиса калийных солей . . . . . 418

Огиенко В.С. Определение концентрации брома в рассолах - продуктах концентрирования морской воды и в выделяющихся хлоридах расчетным методом . . . . . 427

Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Гребенников Н.П., Ермаков В.А. К генезису калийных солей и бишофита соляных отложений Волгоградской моноклинали . . . . . 436

Бром в соляных отложениях и рассолах
как геохимический индикатор их генезиса, истории
и поисковый признак
Редактор Р.Д.Солод
Технический редактор Н.А.Лебедева
Заказная

Подписано к печати 24.XII.1975 г.
Л. 23052 Формат 60x90/16
Бумага тип. № 1
Физ. печ. л. 28,5 + 2 вкл.
Уч.-изд. л. 25,64
Зак. 1055 Тираж 1850 экз.
Цена 1 р. 96 к.

---

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул.Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы