

Г.Ю. ВАЛУКОНИС  
А.Е. ХОДЬКОВ

---

РОЛЬ  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
В ФОРМИРОВАНИИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Г. Ю. ВАЛУКОНИС  
А. Е. ХОДЬКОВ

551.49+553.

РОЛЬ  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
В ФОРМИРОВАНИИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2641

Ленинград  
«Недра»  
Ленинградское отделение  
1978



Валуконис Г. Ю., Ходьков А. Е. Роль подземных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. Л., «Недра», 1978. 296 с.

В книге обобщены существующие представления об участии подземных вод в формировании и разрушении залежей солей, рудных полезных ископаемых, нефти и газа. Большое внимание удалено выявлению закономерностей природного растворообразования в различных геосферах и геохимических обстановках. Показана связь процессов формирования подземных вод с литогенезом. Значительное место отведено вопросам переноса элементов и соединений в водных растворах, зависимости форм миграции от структуры воды, ее состава и термодинамических условий. Предложены новые приемы использования количественных методов и ЭВМ при поисках месторождений полезных ископаемых по комплексу гидрогеологических показателей.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, занимающихся вопросами геологии и гидрогеологии месторождений горючих, рудных инерудных полезных ископаемых.

Табл. 48, ил. 14, список лит. 433 назв.

ИБ № 1148

Генрикас Юозович Валуконис  
Афанасий Евменович Ходьков

## РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ФОРМИРОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Научный редактор Л. Н. Капченко. Редактор издательства Э. М. Бородянская. Переплет художника Н. И. Абрамова. Технический редактор И. Г. Сидорова. Корректор В. Н. Малахова.

Сдано в набор 23.03.78. Подписано в печать 14.07.78. М-32337. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 18½. Уч.-изд. л. 20,82. Тираж 2600 экз. Заказ 108/414. Цена 1 р. 30 к. Издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12. Ленинградская типография № 8 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

В 20803—352 23—78  
043(01)—78

© Издательство «Недра», 1978

Настоящая работа — итог изучения большого круга вопросов, связанных с геологической деятельностью подземных вод и их ролью в преобразовании и последующем изменении месторождений целого ряда полезных ископаемых.

Освещение затронутых в монографии вопросов весьма неравномерно. Относительно полнее и обстоятельнее изложены разделы, посвященные роли воды в образовании и преобразовании полезных ископаемых, связанных с верхними этажами осадочной оболочки: месторождений разнообразных солей, а также нефтяных и газовых скоплений, непосредственным изучением которых наиболее полно и занимались авторы монографии.

Первые главы посвящены теоретическим основам строения и преобразования водных природных растворов в разнообразных геологических обстановках. Весьма оригинальна попытка одного из авторов (А. Е. Ходькова) дать представление о строении водных растворов исходя из принципа сходства строения растворителя и растворенного вещества и энергии взаимодействия составляющих их частиц. Развивая мысли Д. И. Менделеева о растворах, автор представляет растворение как замещение и смешение структурно-энергетических позиций (СЭП) растворяемого вещества и растворителя (воды). К сожалению, автор оперирует лишь общими химическими соображениями о строении распространенных веществ и их взаимодействии, не пытаясь дать своей идеи численное выражение, что накладывает на нее черты некоторой умозрительности. Тем не менее представляется, что это направление в изучении растворообразования окажется в дальнейшем плодотворным.

Замечательную иллюстрацию принципа растворения «подобного в подобном» представляет собой природная нефть. Весьма сходные по строению многие сотни индивидуальных соединений неограниченно растворяются друг в друге. Растворимость органических соединений в воде во многом зависит от присутствия в их строении групп  $=\text{OH}$ ,  $=\text{O}$  и других, как бы имитирующих составляющие молекулы воды и воду в целом. Наиболее растворимы в воде спирты, альдегиды, кетоны, фенолы, органические кислоты и т. д., менее всего — вещества, не содержащие

этих групп, например углеводороды. Чем сложнее строение органических кислот, спиртов и т. п. соединений, т. е. чем больший процент в них занимают неподобные воде структуры (углеводородные радикалы), тем ниже их растворимость. Подобные примеры можно продолжать бесконечно. Природа полярности, которая в первом приближении определяет взаимную растворимость соединений, также обусловливается строением вещества. Углубление исследований в данном направлении может иметь и серьезный выход в практику, например в области прогноза растворимости различных минералов и состава флюидов в разнообразных термобарических и геохимических условиях.

Много места в работе уделено развитию представлений о преобразовании и метаморфизации растворов, которые являются базой для исследования специальных вопросов гидро-геохимии минерало- и породообразования, процессам изменения состава вод в бассейнах седиментации (стадии, предшествующей подземному бытию седиментогенных растворов глубоких частей осадочной оболочки), а также эволюции состава наземной и подземной гидросферы в геологической истории. Пожалуй, впервые в гидрогеологической литературе рудоносные гидротермальные растворы высокотемпературного диапазона рассматриваются как составная часть подземной гидросферы, хотя их изучение пока ограничено в основном рамками геохимии и петрологии рудообразующих процессов. Осмысление деятельности гидротермальных растворов, ассоциирующих с зонами магматизма и метаморфизма, с гидрогеологической точки зрения начато давно, еще Ф. П. Саваренским, А. М. Овчинниковым, Н. К. Игнатовичем и другими, но идет крайне медленными темпами.

Весьма прогрессивен подспудный тезис авторов о том, что многие типы эндогенных и экзогенных растворов, попадая в зону гидротермального термо-бародиапазона, способны становиться минерало- и рудообразующими при взаимодействии с окружающей минеральной средой. В книге затронут ряд интересных идей о литогенетическом значении процессов растворения — отложения минералов и их метасоматического замещения при взаимодействии растворов и пород разных геохимических зон.

В книге рассмотрена также взаимосвязь гидрогеологии и тектоники, но не столько в региональном плане, сколько с точки зрения физических механизмов взаимодействия гидрогеологических и тектонических процессов. На примере калийных месторождений А. Е. Ходьковым развита далее намеченная в его предыдущих работах концепция о причинной взаимосвязи локальных форм внутриинформационной складчатости с геодинамической активностью подземных вод уплотняющихся осадочных толщ. Нам, однако, представляется, что поиски новых причин и механизмов малых форм внутриинформационной складча-

тости в тектонически слабоподвижных областях на ранних стадиях постседиментационного литогенеза необходимо вести в тесном комплексе локальных, региональных и планетарных тектонических движений с реологическими особенностями водонасыщенных толщ при различных гидродинамических режимах, во многом зависящих от тектонических напряжений и движений глубинного (корового, мантийного) заложения.

Интересны развивающиеся Г. Ю. Валуконосом представления о микрозональности связанных вод и о взаимосвязи с различным составом последовательно отжимаемых вод вертикальной гидрогеохимической зональности. По существу, эти вопросы впервые поставлены в гидрологии, но... только поставлены.

На современном уровне освещена в книге проблема нефтегазообразования и первичной миграции нефти. Вслед за многими гидрологами-нефтяниками сделан вывод о преобладающей водорастворенной пассивной форме миграции нефти при нефтенакоплении. Проблема эта в целом дискуссионна. Наши представления о первичной миграции нефти и нефтенакоплении отражены в монографии [143] и последующих работах.

В целом весьма прогрессивно и обоснованно в свете поступающей новой информации о состоянии глубоких недр развиваемое авторами представление о водно-углекислом составе растворов. Примеры углекислых растворов в Салтон-Си (Калифорния) и многочисленных газово-жидких включений в минералах свидетельствуют часто о весьма высокой соленасыщенности растворов зон метаморфизма и магматизма, хотя имеются и противоположные данные. Видимо, и в высокотемпературных условиях, как и в зоне катагенеза, соленасыщенность растворов определяется во многом исходным фациальным обликом метаморфизуемых пород. Инверсионные гидрохимические разрезы в областях молодого прогибания зафиксированы именно в условиях отсутствия на значительных глубинах фаций повышенной и высокой первично-седиментационной солености.

В последней главе на примере нефтегазоносных объектов изложены принципы и методы использования изученных гидрологических закономерностей, процессов, явлений и т. д. для поисковых целей. Нужно надеяться, что оценка относительной информативности различных показателей по категориям будет дана в последующих публикациях авторов.

В целом предлагаемая вниманию читателей книга поднимает целый ряд новых, подчас дискуссионных вопросов о процессах минерально- и породообразования в широком диапазоне литосферы, развивая генеральный тезис В. И. Вернадского о всюдности воды и всюдности ее геологической «работы».

---

Характеризуя подземную воду как минерал, В. И. Вернадский отмечал ее вездесущесть в верхних оболочках нашей планеты и особое положение в истории Земли. В земной коре практически отсутствуют минералы и породы, в том числе залижи полезных ископаемых, формирование которых происходило бы без участия воды. Геологи в своей повседневной работе постоянно сталкиваются с многочисленными фактами огромной созидающей и разрушающей деятельности воды. Неправильная трактовка этих фактов, упрощенческий подход к геологическим явлениям, незнание специфических гидрогеохимических закономерностей зачастую приводят к снижению эффективности научных исследований и геологоразведочных работ. В настоящее время многим исследователям в большей или меньшей мере ясна существенная роль подземных вод в литогенезе и формировании (а также разрушении) залежей отдельных видов полезных ископаемых (солей, руд, нефти и газа).

В. И. Вернадский сформулировал понятие о единстве природных вод. Он же неоднократно подчеркивал единство природных вод, минералов и пород земной коры. По своей структуре и особым свойствам вода служит связующим звеном, объединяющим все геологические тела в единую пространственно-временную систему.

Одна из особенностей современного этапа развития геологической науки состоит в расширении, углублении и конкретизации идеи о единстве воды и пород. Все яснее становится, что вода является не только определяющим агентом всех геохимических процессов, но вместе с другими флюидами и мощным фактором тектонической деятельности. Успешное развитие геологической науки ныне немыслимо без дальнейшего раскрытия всего многообразия процессов и явлений, совершающихся в единой системе вода—порода.

Вполне понятно, что многие исследователи, изучающие закономерности формирования полезных ископаемых и, казалось бы, весьма далекие от гидрогеологии, все чаще становятся на путь углубленного изучения роли воды в литогенезе. Вопросам формирования и геологической роли подземных вод авторы по-

святили несколько работ; наиболее значительной является монография, вышедшая в свет в 1968 г. [356]. Цель написания настоящей книги — продолжение и углубление разработки этой актуальной проблемы, выявление главных особенностей геологической роли подземных вод с целью заложения основ гидрогеологической теории формирования месторождений полезных ископаемых.

Глава VII написана И. А. Лагуновой, а раздел «О природе годового слоя» в § 3 гл. IV написан С. В. Ходьковой.

Авторы выражают свою признательность Е. А. Баскову за ценные критические замечания и Л. Н. Капченко за большой труд по научному редактированию книги.

---

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПРИРОДНОЕ РАСТВОРООБРАЗОВАНИЕ

Проблема образования водных растворов относится к числу сложных и трудных, что объясняется прежде всего отсутствием до сих пор хорошо разработанной и апробированной теории растворов вообще и водных растворов в частности.

Сотни исследователей во всем мире ведут напряженную работу по изучению растворообразования; на многие частные вопросы сегодня уже получены ответы, способствующие развитию общей теории растворообразования. Гидрогеологами и гидрохимиками собраны и систематизированы многочисленные данные по гидрохимии поверхностной и подземной гидросферы, позволяющие составить довольно полное представление о химических разновидностях природных вод и о распределении их в поверхностных водоемах и в верхней части литосфера. Большие успехи достигнуты и в области экспериментальных исследований растворимости. На протяжении десятилетий получены «массивы данных» о растворимости в водно-солевых системах, а также различных веществ в условиях повышенных и высоких температур и давлений. Исследования в этом направлении, ориентированные, в частности, на расшифровку геохимических процессов, происходящих в глубинных недрах земной коры и мантии, с каждым годом интенсифицируются.

Все расширяются исследования структуры водных растворов. Продолжается расшифровка тонких механизмов межатомных и межмолекулярных взаимоотношений методами квантовой механики. На изучение строения и энергетики растворов и растворообразования направлен сложный арсенал интеллектуальных и технических средств. И все же, несмотря на огромность затраченного труда, и сегодня, пожалуй, справедливы слова великого Д. И. Менделеева: «До теории растворов еще далеко. Надобно испытывать разные гипотезы... Решение точное и несомненное может доставить только совокупный труд многих под влиянием более или менее развитых гипотез, из которых должна выработаться теория растворов» [217, с. 278].

## § 1. Водные растворы как смеси изотипных структурно-энергетических позиций воды и растворенных веществ \*

Несмотря на интенсивную разработку в течение более чем 40 лет, в том числе и в нашей стране [291 и др.], структурное направление изучения водных растворов, заложенное еще в 1933 г. Дж. Берналом и Р. Фаулером [22], не достигло конечных результатов. Многочисленные попытки построения различных структурных моделей, а также экспериментального их подтверждения и объяснения взаимных связей и свойств молекул растворов гипотетическим их расположением хотя и способствовали построению теории растворов, но вместе с тем столкнулись с трудностями [220, 383].

Многообразие составов и состояний водных растворов, наличие специфических энергетических эффектов, сопровождающих растворообразование, с одной стороны, и сравнительная легкость перехода от одной (основной уголковой) формы молекул воды к другой (возбужденной линейной или плоскостной в случае  $\text{H}_3\text{O}$ ) свидетельствуют о том, что в природе возможен целый спектр состояний воды, сопряженных с глубоко идущими изменениями, и что, по-видимому, пора отказаться от широко распространенного представления о как бы жесткой структуре жидкой водяной фазы, зависящей в основном от расположения в пространстве неизменяющихся молекул (с гибридизацией  $sp^3$ ) и от различных их сочленений: «...возможно, что главную роль, определяющую структуру жидкой фазы и способы расположения сольватных молекул около ионов, могут играть внутримолекулярные (энергетические и иные) параметры, гораздо более разнообразные, чем думали недавно» [383, с. 5—7]. В настоящее время необходимо более внимательно отнестись к химическому, менделеевскому, пониманию воды и водных растворов, конечно, с учетом современных выводов квантовой механики и достижений науки о строении вещества в целом. В этом аспекте очень важно опереться на результаты изучения кристаллохимии твердых тел, в особенности в области изоморфизма. Ныне значительную пользу для развития науки о воде и водных растворах может принести соединение менделеевского учения о водных растворах как «общем случае химических воздействий, определяемых сравнительно слабыми сродствами» [217], с представлениями о растворах как своеобразных изоморфных смесях воды и растворенных веществ, структурно, энергетически и квантовохимически приспособливающихся друг к другу. Нет никакого сомнения, что природа химической

\* В параграфе изложены основные положения доклада А. Е. Ходькова на всесоюзной конференции «Проблемы современной кристаллохимии и их решения в целях геолого-минералогических наук» (Ленинград) 21 октября 1976 г.

связи, несмотря на специфические и индивидуальные различия, во всех телах и всех их состояниях принципиально едина, и целый ряд зависимостей, установленных за последние годы физикой и химией твердых тел, в частности, в изоморфизме, действуют и в водных растворах. Поэтому как одну из возможных трактовок природы растворов можно выдвинуть следующую.

Подобно изоморфным [207], растворы представляют собой смеси взаимозаместимых эквивалентных структурно-энергетических позиций (СЭП) атомов (или их групп) [353]. В отличие от интенсивно разрабатываемых в последние десятилетия модельных представлений о строении жидкой фазы, сводящихся, в сущности, к построению различных геометрических фигур предполагаемой взаимной пространственной расстановки и ориентировки молекул воды, правильнее основное значение придавать качественной химической стороне молекулы, определяемой ее внутренней структурой, взаимоотношением и функцией отдельных фрагментов молекулы воды как элементов единой системы. Соответственно следует рассматривать и структуры водных растворов.

Вода и водные растворы — это системы, состоящие из различных по составу, строению и энергетическому состоянию, находящихся в определенной соподчиненности частиц, называемых здесь структурно-энергетическими позициями. Основной, полной СЭП воды является ее молекула. Составляющие ее части — СЭП низшего порядка. Молекула воды обладает тремя видами одноатомных СЭП (две СЭП водорода и одна кислорода) и одной СЭП составной, в виде группы ОН. Сочетания двух и более молекул воды дают би- и полимолекулярные структуры со специфическими надмолекулярными СЭП. Главные особенности воды как растворителя определяются СЭП одного водорода и группы ОН. Водные растворы представляют собой смеси, в которых атомы, молекулы растворенных веществ, их фрагменты или ассоциации при конкретных различиях имеют в состоянии сольватации подобные водным СЭП, замещая или имитируя последние.

Понимание свойств и особенностей воды и ее растворов невозможно без учета специфики составляющих ее элементов — водорода и кислорода [384]. Водород — первый элемент периодической системы Менделеева, родоначальник эволюции химических элементов. В его структуре и свойствах в зародышевой форме заложены структуры и свойства всех элементов системы. Справедливость сказанного подчеркивается прежде всего спектром водорода, в котором заключены основные разновидности (типы) спектра, свойственные всему многообразию атомов. Атом водорода в зависимости от условий может находиться в весьма различных энергетических состояниях, характеризующихся определенными значениями потенциала, радиуса, химической активности и др.

Амплитуда возможностей варьирования состояниями определяется высоким потенциалом ионизации водорода (13, 599 эв) и квантовыми уровнями в этих пределах. Лишь при превышении этого значения потенциала ионизации водород лишается своей электронной оболочки. Способность водорода варьировать от  $H^+$  до  $H^-$ , позволяющая ему выступать в роли то окислителя, то восстановителя, лабильность его (обусловленная наличием единственного электрона, не встречающего никаких ограничений), разрешающая ему входить в различные структурно-энергетические отношения с другими атомами,— все это и многое другое предопределяет его роль как партнера кислорода в воде. В частности, в воде и водных растворах в основной массе водород не является ни протоном, ни отрицательным ионом, а находится в специфических водоподобных (промежуточных между  $H^+$  и  $H^-$ ), равноправных (партерских) с кислородом состояниях [80, 190, 384].

Именно этими его свойствами и объясняется широкое распространение в воде, ее растворах и веществах живых организмов так называемой водородной связи. Водородная связь — разновидность ковалентной связи. Изменчивость водородной связи в разных соединениях указывает также на вариации ее состояний (т. е. на разные энергетические состояния водорода в различных случаях водородной связи).

Кислород вместе с водородом образуют ковалентную молекулу, в которой реализуются свойства водорода и кислорода в взаимной структурно-энергетической дополнительности.

Тот факт, что кислород имеет почти равный с водородом потенциал ионизации (13, 617 эв) [80], является чрезвычайно важным условием их высокой совместной (в состоянии воды) устойчивости и мобильности в широких пределах термодинамических условий и воздействий материальной среды. Широкое распространение кислорода в природе обеспечивает полное насыщение им более прочных (чем с водородом) союзов с другими элементами (главным образом силикаты и алюмосиликаты) и образование соединения с водородом в молекуле воды. Наличие  $s^2p^4$ -электронов во внешней сфере оболочки у кислорода и по одному у атомов водорода весьма выгодно для их совместной структурно-энергетической взаимоприспособленности — образования  $s^2p^6$  у кислорода и  $s^2$  у водорода связывающих орбиталей. Большое значение в специфике свойств воды имеет то, что оба составляющих ее атома являются кайносимметриками [384].

Вполне определенный набор СЭП воды и растворенных веществ, а также возможных вариаций их состояния обусловливают специфические рамки их изотипного взаимоприспособления.

Атомы газов обладают замкнутой электронной оболочкой, в связи с чем полное приспособление их в системе водного раствора возможно лишь для тех, которые способны раскрывать

ее и вступать в химические взаимодействия (например, углекислый газ, сероводород). Так называемые инертные газы (гелий, аргон, частично водород и др.) находятся в водных растворах в виде диффундирующих атомных частиц, обычно лишь физически сосуществующих с молекулами воды. Завершенность внешних оболочек этих газов и высокий потенциал ионизации в обычных природных условиях делают их связь внутри собственной внеядерной оболочки более предпочтительной, чем связь с оболочками других атомов.

СЭП атомов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах замещают или имитируют СЭП одного из атомов водорода воды, обусловливая образование гидроксильных групп OH. В зависимости от вида металла и числа замещенных водородных СЭП этот вид растворения порождает хорошо известные разновидности щелочей: NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> и др.

Хлор и другие галогены в виде анионов имитируют СЭП группы OH. Они нуждаются только в одном атоме водорода для того, чтобы образовать СЭП, подобную водной молекуле, для которой кислороду требуется два атома водорода. В данном случае проявляется значение формирования замкнутой внешней электронной s-p-оболочки из восьми электронов. Соли щелочных и щелочноземельных металлов соляной кислоты вследствие указанных обстоятельств хорошо приспособливаются к существованию с водой.

По-видимому, только СЭП элементов главных подгрупп I и II групп довольно легко замещают СЭП водорода и только элементы главных подгрупп VI группы играют роль аналога кислорода в водном растворе, а элементы VII группы имитируют гидроксильную группу. Другие элементы во многих случаях приобретают способность входить в растворы только под прикрытием элементов перечисленных выше групп.

1. В одних случаях элементы переходят в раствор с помощью посредника водорода, в соединении с которым образуется СЭП, имитирующая СЭП водорода. Например, азот в аммиаке окружен водородом (NH<sub>4</sub>), через посредство которого реализуется переход азота в раствор.

2. В других случаях элементы переходят в раствор с помощью посредника кислорода или хлора. Соединения элементов с кислородом (оксиды) реализуют связь с водой путем гидролиза и гидратации\*, в результате чего их взаимоприсоединение с водой в растворе осуществляется с помощью двух посредников: водорода и кислорода. Указанный вид приспособления характерен для кислородсодержащих кислот (например, серной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также их кислых, например NaHCO<sub>3</sub>, и основных, например Al(OH)SO<sub>4</sub>, солей. При посредстве водорода

\* Следует заметить, что далеко не все оксиды способны участвовать в образовании СЭП кислорода.

и гидроксильной группы атомы кремния, углерода, серы, азота и другие получают возможность существования в растворе.

Высокая степень совершенства взаимоприспособления кислородсодержащих кислот и воды опять-таки определяется тем, что водородные атомы в них структурно-энергетически подобны водородным атомам воды, а кислотные остатки — гидроксильным СЭП воды. В случаях кислых и основных солей имеет место комбинирование замещения водородных СЭП как водородом кислоты, так и металлом соли. По-видимому, в кислородсодержащих кислотах и их солях атомы-кислотообразователи (S, C, N, Si и др.), будучи в основном экранированы кислородом оксида, включают в структуру экрана-имитатора СЭП кислорода также кислород молекулы воды. В итоге сложная по составу частица, имитирующая СЭП кислорода воды, образуется в результате прибавления своеобразной вставки оксида к кислороду воды.

Некоторые элементы приобретают способность растворяться в воде, используя в соединениях «экран» из атомов хлора. Значение «экранирования» атомов, несходных в структурно-энергетическом отношении с атомами воды, хорошо видно на примерах многих комплексных соединений. В них центральный, структурно-энергетически несовместимый с водой атом полностью изолируется от воды лигандами внутренней сферы, которые в свою очередь также разъединены от молекул воды атомами внешней координационной сферы.

Кислородная СЭП значительно консервативнее водородной. Последняя замещается в водных растворах гораздо большим числом элементов, чем кислородная, поэтому возможности нахождения в воде катионов металлов, изотипно замещающих водород (имитирующих СЭП водорода), значительно больше. Такие элементы, как бор, углерод, алюминий, кремний, фосфор, сера, их соседи по таблице Менделеева, чаще всего присутствуют в водном растворе в том случае, когда они образуют оксиды. Последние путем гидролиза и гидратации получают возможность изотипного структурно-энергетического приспособления к молекулам воды. Элементов, оксиды которых в составе кислотных остатков солей присутствуют в водном растворе, много. Но большинство из них мало способно, подобно элементам подгруппы фтора, образовывать бескислородный кислотный остаток, или, подобно элементам подгруппы кислорода в ряде случаев (в определенных условиях) — бескислородные кислоты.

То обстоятельство, что не все оксиды растворимы в воде, указывает, что не всякий оксид имитирует СЭП кислорода воды. По-видимому, здесь имеет значение энергия связи в оксиде и различная мера структурно-энергетического подобия. Многие оксиды обладают значительно большим структурно-энергетическим соответствием сами с собой или с другими соединениями

(нежели с молекулами воды) с тенденцией к образованию твердых фаз либо выделению в виде газов.

Из сказанного выше следует, что переход в заметных количествах в раствор химических элементов и их соединений находится под строгим и жестким структурно-энергетическим контролем системы воды; только то, что приобретает подобные водным СЭП, способно быть в растворе. Лучше всего растворимы в воде соединения, в которых полнее и совершеннее имитируются СЭП водорода и гидроксильной группы.

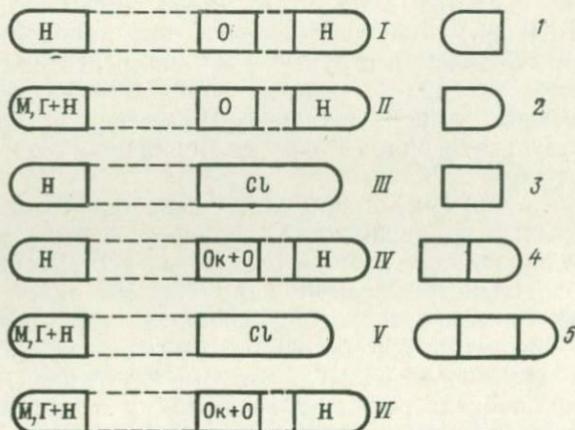


Рис. 1. СЭП оснований, кислот и солей как специфические аналоги СЭП воды.

СЭП: 1 — водорода воды первая; 2 — то же, вторая; 3 — кислорода воды; 4 — гидроксильной группы; 5 — полной молекулы воды. М — катион металла; Ок — оксид; Г — гидрид. I — вода; II — основание; III—IV — кислота (III — галогеноводородная, IV — кислородсодержащая); V—VI — соль кислоты (V — галогеноводородной, VI — кислородсодержащей).

Действительно, если обратиться к составу растворенных в океанической воде веществ, то бросается в глаза при множественности элементов, участвующих в растворах, малочисленность химических типов представляемых ими форм. В морской воде содержится  $\frac{2}{3}$  элементов таблицы Менделеева: все элементы первых трех периодов, из четвертого не упоминается только германий, из пятого — цирконий, технеций, рутений, родий, палладий, сурьма, теллур. Разновидностей же форм соединений, в которых все найденные элементы находятся в морской воде, немного: 1) ионы металлов; 2) основания; 3) кислоты и продукты их диссоциации; 4) некоторые соли; 5) газы. Из кислот явно преобладают кислородсодержащие [59]. Самая распространенная форма пребывания элементов в растворенном виде — это форма катионов, занимающих СЭП водорода.

На рис. 1 и в табл. 1 показаны основные СЭП воды и электролитов и формы изотипного взаимоприспособления раствор-

Таблица 1

**Растворы как проявление изотипного замещения СЭП воды СЭП растворенных веществ**

Вода и разновидности растворенных веществ	Взаимозамещаемые СЭП				Распространенные атомы, молекулы, отвечающие данной группе
	первая водородная	кислородная	группы OH	полиой молекулы воды	
Вода	H	O	OH	$H_2O(HOH)$	
Основания (щелочи)	M	O	OH	$M(OH)_m$	$M = Li, Na, K, Cs, Mg, NH_4$ и др.
Сероводородная кислота	H	S	SH	$H_2S$	Se, Te . . .
Галоидные кислоты	H		Cl	HCl	Br, I
Кислородсодержащие кислоты	H	$A_xO_y$	$A_xO_yOH$	$H_nA_xO_y \times$ $\times(OH)_n$	$A = S, C, P,$ N, Si и др.
Соли галоидных кислот	M		Cl	$MCl_m$	$M = Li, Na, K,$ Rb, Cs, $NH_4$ и др.
Соли кислородсодержащих кислот	M	$A_xO_y$	$A_xO_y(OH)_n$	$M_nA_xO_y \times$ $\times(OH)_n$	$M = Na, K,$ Li, . . . , Mg, Ca, Fe и др.; $A = S,$ C, P, N, Si и др.

Примечание. M — катион металла или гидрид неметалла; A — атомы-оксидообразователи.

ренных веществ и воды, характерные для кислот, щелочей, солей. Приведенные на рисунке и в таблице схемы поясняют следующие положения.

1. Все водорастворимые соединения электролитов обладают однотипным набором СЭП, имитирующими СЭП воды и включающих полную молекулярную, одноатомные водородную и кислородную и составную, имитирующую гидроксильную группу. Показанные в вертикальных графах таблицы однотипные СЭП, несмотря на различный химический состав представляемых ими молекул или фрагментов, обладают однотипным строением внешних валентных оболочек.

2. Электролиты представляют собой водоподобные атомно-молекулярные системы, и их растворение в воде вполне отвечает давно известному принципу: «растворяется подобное в подобном». Растворы — смеси подобных структурно-энергетических веществ.

3. Специфичность воды как растворителя электролитов обусловлена сходством СЭП воды и электролитов.

4. Принадлежность к одному и тому же виду СЭП таких различных фрагментов, как  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HSO_4^-$  и т. п., так же как однотипность набора СЭП для щелочей, кислот и солей, хотя и свидетельствуют об относительности разграничения

указанных веществ, но и подчеркивают значимость химической индивидуальности каждого из них.

5. Степень растворимости тех или иных веществ пропорциональна количественной мере соответствия каждого и всей совокупности СЭП растворенного тела СЭП растворителя.

6. Единство СЭП воды, щелочей, кислот и солей свидетельствует о поразительном многообразии качеств и свойств воды, каждое из которых может проявляться в тех или иных конкретных условиях.

7. В целом водные растворы электролитов можно называть изотипными смесями\*. Из неэлектролитов в воде лучше всего растворяются те вещества (в том числе и органические), в составе внешних фрагментов которых имеются либо водород и гидроксильная группа, либо имитирующие их СЭП другие группы.

## § 2. Природные растворообразующие процессы

Выше уже упоминалось о весьма ограниченном числе химических веществ, находящихся в значительном количестве в природных растворах. По степени количественного присутствия в природных водах в настоящее время принято различать две группы веществ: растворенные в значительных количествах (макрокомпоненты) и в очень небольшом (микрокомпоненты). К макрокомпонентам относятся из анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), из катионов  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . В качестве микрокомпонентов в водах в крайне рассеянном состоянии присутствует большая часть остальных элементов таблицы Менделеева [2, 59].

Известно, что среди растворенных в природных водах веществ преобладают сильные и слабые электролиты. Вхождение их в раствор может осуществляться разными путями: 1) «простым растворением», т. е. переходом в раствор веществ, обладающих водоподобным набором СЭП; 2) возникновением в ходе геохимических реакций отдельных фрагментов водоподобных СЭП и последующим доукомплектованием до полной водной СЭП на последующих этапах гидрохимических процессов.

Когда растворяются в воде галит, сильвин, какая-либо другая соль или кислота, причем в разных количественных соотношениях, нетрудно представить растворение как процесс смещения СЭП молекул воды и молекул соли или кислоты в силу близости их структурно-энергетических свойств. В случаях диссоциации, отвечающих совершенному структурно-энергетическому соответствию элементарных СЭП, происходит как бы рас-

\* Главное отличие изотипных СЭП жидких растворов от изоморфных СЭП твердых кристаллов состоит, по-видимому, в несущественной роли объемного фактора у первых при важном контролирующем значении размерности у вторых.

членение отдельных составляющих солей и кислот на отдельные СЭП и взаимоприсоединение их к СЭП растворителя. Распад соли и кислоты на водородный ион, катионы и анионы представляет собой не что иное, как расслабление (разрушение) связей растворяющихся веществ под воздействием СЭП растворителя. Оно сопровождается некоторой структурной перестройкой, в ходе которой как бы создается единое энергетическое поле раствора, в котором в случае разбавленных растворов электролитов равноправно существуют различные фрагменты, например, при растворении хлористого натрия — фрагменты натрия, хлора, водорода и гидроксильной группы. Конечно, эти фрагменты находятся в специфически «водном» состоянии. Для каждого раствора электролита характерна своя, особая, разновидность структуры, своя мера ассоцииированности и диссоцииированности. Каждый электролит специфичен; каждый раствор электролита не менее специфичен. Примером новообразования природных электролитов может служить вулканическое продуцирование кислот и солей при взаимодействии ювелирных или возрожденных (метаморфогенных) газов — хлора, двуокиси серы, углекислого газа и других — с водой (растворение).

Велико значение в растворообразовании кремния. Он тесно ассоциирует с кислородом, алюминием и металлами, образуя с ними на более низком энергетическом уровне (чем водные растворы) множество минералов силикатных и алюмосиликатных пород, составляющих основную массу земной коры. Кремний не пассивен в растворообразовании. Его участие в геохимии литосферы было бы невозможно, если бы кремнекислота не была способна давать водные растворы. Хотя кремнекислота и активнейший растворообразователь (ее содержание в самых верхах зоны гипергенеза, в ультрапресных водах, 50 мг/л, а в некоторых термах даже сотен миллиграмм), она плохо удерживается в растворах вследствие (в силу ярко выраженных свойств взаимной структурно-энергетической дополнительности) стремления к химической связи.

Соединения кремния быстро уходят из раствора. Поэтому для растворов семейства кремнекислоты свойственны короткие пути миграции, и тем не менее на самых малых отрезках ее они делают огромную работу: способствуют преобразованию одних минеральных форм в другие, обеспечивают переработку огромных масс терригенного вещества на стадии катагенеза, метаморфизма и при магматизме.

Особенности перехода в раствор некоторых тяжелых металлов, обладающих резко выраженным структурно-энергетическим несходством с молекулой воды, связаны с комплексообразованием. Последнее является главным способом широкой миграции ряда элементов, хотя в ограниченных размерах не исключена возможность их миграции и в форме ионов.

Тяжелые металлы обычно играют роль центральных атомов (ионов) комплексных соединений, укрытых атомами внутренней координационной сферы, а потому непосредственно не контактирующих с водородом и кислородом молекулы воды. Лиганды в силу анизотропии (асимметрии) микроструктуры электронной оболочки способны как со стороны центрального атома, так и со стороны внешней координационной сферы взаимоприспособливаться на разных структурно-энергетических уровнях, что является необходимым условием образования комплекса. Например, в комплексе  $K_2(PtCl_6)$  центральный атом платины под прикрытием внутренней координационной сферы, построенной хлором, соединяется с калием, водородом молекулы воды и т. д. Роль центральных атомов в природных комплексах многих соединений играют железо, медь, кобальт, золото, платина, ртуть и многие другие элементы из числа микрокомпонентов.

В современной научной литературе, посвященной структуре воды и водных растворов, интенсивно обсуждается вопрос о том, как меняются состояния воды и растворов по мере их концентрации и перехода в более глубинные зоны Земли. Это, конечно, весьма важный вопрос. Полученные разными путями ответы на него, безусловно, имеют большое научное значение. Авторы считают необходимым подчеркнуть следующее: как бы высоко ни были минерализованы водные растворы, энергетическое состояние всей системы раствора не выходит за рамки устойчивости воды (что, в частности, подтверждается значениями окислительно-восстановительного и водородного показателей). Поэтому высказываемые некоторыми авторами положения о том, будто бы высокоминерализованные растворы солей представляют собой не растворы, а расплавы, не выдерживают критики. Такое противопоставление некорректно и по чисто формальным соображениям. Расплав — это разновидность жидкого фазового состояния, термин, применяющийся для обозначения жидкостей, получаемых путем разогрева твердых фаз. Раствор — понятие, обозначающее присутствие в теле (жидком, газообразном или твердом) рассеянных частиц, отличающихся по составу от растворителя. Расплав, очевидно, тоже может быть раствором, как и любая жидкая фаза.

Высказывания некоторых исследователей о том, что в высококонцентрированных растворах солей (рассолах) взаимоотношение между молекулами растворителя и растворенных солей близко к таковому в кристаллогидратах и напоминает их расстановку (структурную) в расплавах солей (что вытекает из данных экспериментов), не дают права для утверждения, будто рассолы уже не растворы. Вопрос о конкретных структурах — вопрос особый.

Элементарный расчет показывает, что по мере концентрации водных растворов соотношение вода/растворенное вещество

уменьшается и в высококонцентрированных растворах некоторых веществ становится (весовое) меньше единицы. Но атомные (молярные) отношения всегда положительны и, как правило, не опускаются ниже 3—11. Следовательно, вода в растворах всегда присутствует в качестве существенно превалирующего компонента.

Бессспорно, свойства воды и растворенных веществ меняются с повышением концентрации. Уже само увеличение числа актов взаимодействия молекул (атомов) растворителя и растворенных веществ должно вызвать структурно-энергетическую перестройку. Поэтому повышение концентрации должно отразиться на суммарном эффекте деформаций взаимоприспособления. И вполне естественно, что параллельно с этим будут усиливаться эффекты «положительной гидратации», уменьшаться эффекты «отрицательной гидратации», значение энтропии растворов, будет происходить соответствующая структурная перестройка, ибо пространственная расстановка атомов — следствие взаимоприспособления их электронных сфер.

Поскольку одно из определяющих свойств атомов проявляется в специфичности изменения энергии и строения валентных электронов в зависимости от расстояния до ядра, а то или иное изменение радиуса — обязательный момент любых изменений состояний атомов и молекул, то непременными следствиями концентрации (особенно в условиях высоких давлений, свойственных глубинным зонам) при возможной конкуренции растворяющихся веществ являются изменение, а в некоторых узловых пунктах и радикальная перестройка составов раствора, т. е. набора атомов (молекул) растворенных веществ. Зависимость состава, структуры и свойств воды от взаимодействующих с ней тел выражается двояко: во-первых, растворенные тела влияют на все структурно-энергетические состояния молекул воды и, следовательно, на ее свойства, так что в сущности любой раствор — это в какой-то мере уже вещество с особыми свойствами. Во-вторых, в случае подземных вод мы имеем систему газ—вода—порода (живое вещество), в которой в тот или иной момент один из членов системы может играть превалирующее значение, определяя направленное изменение других членов системы.

Воды подземной гидросфера не автономны; механические формы их движения и изменения химического состава целиком обусловлены особенностями эволюции системы вода—порода—живое вещество.

Несмотря на огромную роль структурно-энергетического фактора, обусловленного спецификой воды, правильное понимание природного растворообразования заключается в признании единства взаимодействия системы вода—порода. Больше того, если говорить об эволюции подземных вод седиментационного происхождения на различных стадиях общего метаморфизма

(диагенез, катагенез, собственно метаморфизм), то «разрешающую» и «контролирующую» роль в их изменении играют преимущественно претерпевающие изменение кристаллохимические процессы, происходящие в твердых фазах осадка. Это вполне понятно, если учесть, что рассолы очень часто не достигают необходимой степени насыщения солями, а вещество твердых фаз осадков претерпевает перестройку обычно на уровне более низких энергетических состояний атомов—молекул (по сравнению с состоянием воды и ее растворов) и, следовательно, их направленность будет определять общий ход эволюции системы.

Сказанное лучше всего иллюстрирует образование хлоркальциевых рассолов в осадках галогенных бассейнов, где образовавшиеся на стадии испарения рапы бассейна существенно хлормагниевые рассолы, захваченные осадками и превращенные в подземные рассолы (при отсутствии карбонатных или глинистых пород), будучи заключенными в пластах солей, остаются в течение длительного геологического времени существенно хлормагниевыми, а во вмещающих карбонатных или глинистых породах преобразуются в существенно хлоридно-кальциевые. Доказано, что ведущими в преобразовании хлормагниевых рассолов в хлоркальциевые являются процессы вовлечения магния рассолов в кристаллическую решетку строящихся доломита и магнийсодержащих алюмосиликатов, и именно указанные процессы буквально «отбирают» из водного раствора магний и «вталкивают» в него кальций [188, 189].

Прогноз структурно-энергетической изменчивости атомов с увеличением воздействующего деформирующего внеядерную оболочку физического поля и отыскание путей корреляции этой изменчивости в меняющихся условиях литосферы представляют собой самую общую теоретическую задачу, решение которой необходимо для прогноза состава и форм существования водных растворов с глубиной. Возможности ее решения относятся, по-видимому, к области квантовой механики и специальных разделов физической химии, и предсказать сейчас окончательный результат трудно. Однако некоторые соображения об особенностях изменчивости растворимости можно высказать. Например, с ростом давления, вероятно, будет увеличиваться возможность существования (а, следовательно, растворимости) таких веществ, атомы которых взаимодействуют электронами, обладающими более высокими потенциалами ионизации. Вероятно, более растворимыми будут окислы с самым совершенным и прочным кислородным окружением. Хлор как аналог СЭП гидроксильной группы в растворах воды существует во всем интервале ее устойчивости. На поведении катионов в растворе, вероятно, будет больше сказываться энергетика и баланс процессов, происходящих во вмещающих породах; на них значительно больше, чем на анионах, скажется влияние факторов структурной дополнительности.

\* \* \*

\*

Природное растворообразование протекает в различных формах взаимоприспособления растворяющихся веществ с молекулами растворителя. Щелочные и щелочноземельные металлы под действием воды окисляются и превращаются в гидратированные ионы, оттесняя водород из одной его структурной позиции: последний, восстановливаясь, удаляется из микросистемы реакций. Хотя в природной обстановке свободных щелочных и щелочноземельных металлов не существует, но указанные свойства дают возможность понять одну из особенностей их миграции.

Окислы металлов, уже приспособившиеся к кислороду (или его аналогам) в реакции окисления, при взаимодействии с водой гидратируются и в зависимости от характера микроструктуры гидрата либо остаются в растворе, как, например, щелочные металлы, либо по причине структурно-энергетической несовместимости образуют нерастворимые твердые фазы.

Неметаллы с водой ведут себя по-разному. При наличии структурно-энергетического соответствия кислороду воды они образуют аналоги воды (сероводород и другие, в которых сера занимает структурную позицию кислорода). В других случаях они образуют окислы, при гидратации которых (в случае приобретения водоподобного состояния) возникают водорастворимые кислородсодержащие кислоты (серная, угольная и др.).

В сложных кислотах структурно-энергетическое приспособление осуществляется либо за счет взаимодействия всех элементов соединения (путем корреляции их внешних оболочек), либо путем укрытия внутри образующегося комплекса в данных термодинамических условиях структурно-энергетически несовместимых с водородом и кислородом воды (не могущих имитировать ни H-, ни OH-структурные позиции элементов). Примерами четко выраженных структур «укрытия» являются комплексные соединения с тяжелыми металлами в качестве центральных атомов.

Природное растворообразование — это продуцирование жидких смесей воды и частиц с однотипными видами СЭП.

---

## ФАКТОРЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Под факторами формирования химического состава природных вод (природного растворообразования) понимаются движущие силы (причины) различных процессов, изменяющих состав и минерализацию природных растворов (подземных и наземных вод).

Рассматривая формирование состава природных вод как частный случай миграции вещества, мы вслед за А. Е. Ферсманом [335] различаем две качественно различные группы факторов: 1) факторы, связанные с проявлением внутренних свойств атомов, молекул, ионов, и 2) факторы, обусловленные влиянием внешней среды. Раскрытие количественных и качественных сторон всесторонних связей между этими группами факторов должно лежать в основе учения о формировании состава природных вод [356]\*.

Группу внешних факторов мы условно подразделяем на две подгруппы: а) поверхностного и приповерхностного воздействия; б) глубинные. Проявление факторов первой подгруппы в значительной мере определяется географической зональностью. На определенной глубине от дневной поверхности (в пределах геохимических зон ката- и метагенеза) их влияние значительно

\* Такого же деления факторов растворообразования на две группы придерживался А. М. Овчинников [239]. Каждую из групп он, кроме того, подразделял на более мелкие таксономические единицы. Среди внутренних факторов им выделены следующие: связь (термические), химические, электростатические (кристаллизационные), гравитационные и радиоактивные. К группе внешних им отнесены факторы космической, магматической, водной, газовой, механической, коллоидальной, биохимической и т. п. миграции.

В работе Е. В. Посохова [265] по характеру воздействия выделены следующие группы факторов: физико-географические, геологические, гидрогеологические, физико-химические, биологические и искусственные. О. А. Алекин [2] различает прямые и косвенные факторы. К первым им отнесены факторы, непосредственно воздействующие на воду: горные породы, почвы, живые организмы, деятельность человека; ко вторым — факторы, определяющие условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой: климат, рельеф, водный режим, растительность, гидрогеологические, гидродинамические и пр. Выделенные Е. В. Посоховым и О. А. Алекиным группы факторов имеют много общего и представляют собой разновидности внешних факторов миграции.

ослабевает. Даже такой важный фактор, как литология водо-вмещающих пород, на больших глубинах ослабляет свое значение, и химический состав подземных вод здесь в значительной мере определяется растворимостью соединений. Следует учитывать и то обстоятельство, что литология пород в какой-то степени является функцией глубинных факторов — давления и температуры. Это означает, что при разрушении ряда неустойчивых минералов и новообразовании других литологически резко отличные друг от друга осадочные породы приобретают некоторые черты сходства.

Ослабление роли внешних факторов первой подгруппы по мере погружения водосодержащих пород можно было бы показать и на примере климатического, геоморфологического, биохимического и других факторов.

Отмеченные выше факторы интенсифицируют или тормозят специфические геохимические и физические процессы. Так, термодиффузия возможна только при наличии геотермического градиента. Влияние анаэробной микрофлоры сводится в основном к редукции сульфатов и т. п. Влиянием внутренних факторов обусловлено подразделение всех элементов периодической системы Д. И. Менделеева на пирогенические и гидрогенические [57]. Последних в настоящее время насчитывается свыше 60. Все они входят в «основное водное равновесие земной коры». Для объяснения процессов геохимической миграции элементов весьма часто используют энергетические коэффициенты А. Е. Ферсмана и электроотрицательности Л. К. Полинга.

Расторимость соединений зависит от внутренних свойств вещества и от условий среды. Поэтому понятна исключительная роль растворимости в процессах природного растворообразования.

Внешние факторы по-разному влияют на миграционную активность отдельных элементов, что позволяет устанавливать миграционные ряды [263, 348 и др.]. Последние существенно различны, например, для зон гипергенеза и гидротермальных растворов.

Отсутствие четкой смены катионогенных элементов по мере увеличения минерализации воды М. А. Мартынова и В. С. Самирина [215] объясняют большим значением внешних факторов в их миграции (по сравнению с анионогенными элементами), что служит основанием для использования преобладания того или иного катиона в химическом составе воды в качестве генетического признака. В этом же аспекте могут быть использованы и миграционные ряды (точнее, изучение отклонений от типичных последовательностей в этих рядах).

Длительное воздействие определенного комплекса факторов природного растворообразования способствует установлению равновесия в системе порода—вода—газ—живое вещество. Усиление (или ослабление) роли какого-либо фактора приводит

к нарушению равновесия, в том числе к частному процессу изменения (формирования) химического состава подземных вод. Из закона сохранения вещества (массы) вытекает, что метаморфизация состава подземных вод в условиях замкнутой системы обязательно сопровождается изменениями в подсистеме порода—газ—живое вещество.

Следствием нарушения равновесия является миграция элементов, ионов или соединений. Процесс миграции можно определить как перемещение элементов и веществ, обусловленное отклонением от предыдущего равновесного состояния в системе порода—вода—газ—живое вещество под воздействием внешних факторов природного растворообразования. Миграция приводит либо к концентрации, либо к рассеянию элементов и веществ. Специфика подземного растворообразования заключается в возможности одновременного накопления в подземных водах одних элементов (например, брома и иода) и исчезновения или значительного уменьшения содержания других (сульфатной серы).

## § 1. Методы анализа гидрогохимических процессов

Начало учению о формировании подземных вод положил Ф. П. Саваренский. Им установлена зависимость зональности химизма грунтовых вод от характера почв, климатических зон и зон выветривания. Таким образом, Ф. П. Саваренский заложил основы гидрогохимического метода, который можно назвать комплексным анализом факторов.

В дальнейшем этот метод был перенесен на объекты глубинной гидрологии: появился ряд гипотез, которые на основе одного или нескольких химических, физико-химических и физических явлений пытались объяснить все многообразие и общие закономерности химизма подземных вод. К числу их относятся следующие гипотезы: гравитационного расслоения, подземного испарения, катионного обмена, трансляционного движения, осмотическая, диффузионная и некоторые другие. Перечисленные гипотезы неоднократно подвергались справедливой критике, их ограниченность очевидна уже по той простой причине, что факторы, влияющие на подземные воды, действуют не каждый сам по себе, изолированно, а все одновременно, в различных сочетаниях (как по интенсивности, так и по направленности воздействия).

Наряду с методом анализа факторов возник естественно-исторический метод, основоположниками которого можно считать В. И. Вернадского [57], А. И. Силина-Бекчурина [301], А. Н. Семихатова [297], Б. Л. Личкова [198] и других исследователей. Сущность метода хорошо определена А. И. Силиным-Бекчуриным: «Чтоб понять условия формирования солевого состава подземных вод, необходимо изучать не только современные процессы взаимодействия между водой и породами, как это

обычно делают при региональных гидрохимических построениях, но также и процессы взаимодействия, происходившие в предшествующие геологические периоды» [301, с. 127]. Б. Л. Личков [198] указывал, что расшифровать истинную роль всей совокупности факторов режима подземных вод можно только на основе изучения истории природных вод за достаточный промежуток времени.

Близок к естественноисторическому метод структурно-гидро-геологического анализа, впервые предложенный К. И. Маковым [210] для комплексного изучения подземных вод как продукта длительной геологической истории. Метод базируется на изучении развития геоструктур. Использование метода (в интерпретации К. И. Макова) предусматривает: детальный анализ фаций того или иного отрезка времени; изучение динамики геотектонических процессов; построение гидродинамических схем с учетом характера фаций и геотектонических соотношений в тот или иной геологический интервал времени; реконструкцию условий гидрохимического режима подземных вод в тот же период жизни Земли; построение общей геологической схемы развития водоносного горизонта, из которой видно было бы формирование подземных вод современного облика в пределах данной гидрогеологической провинции.

Впоследствии были предложены и другие методы. В ряде наших работ [38, 44], например, широко использован метод лито-геохимического анализа, базирующийся на изучении следов химической деятельности подземных вод в геологическом прошлом.

Сравнение существующих методов анализа гидрохимических процессов убеждает нас в том, что в каждом из них в большей или меньшей мере используются определенные группы факторов природного растворообразования (геологическое время, геотектонический, литолого-минералогические и геохимические особенности пород и т. п.). Следовательно, нельзя эти методы противопоставлять традиционному факторному анализу. Более правильно использовать их либо в комплексе с факторным анализом, либо методику факторного анализа дополнить приемами, заимствованными у других методов. Применение факторного анализа обосновывается также многочисленными эмпирически установленными фактами, свидетельствующими о том, что среди множества внешних факторов природного растворообразования всегда возможно выделение группы основных или ведущих.

Оценка доминирующих факторов подземного растворообразования может быть дана на основе использования математико-статистических методов — корреляционного, дисперсионного и факторного анализов. Из перечисленных методов в гидро-геологии более или менее широко используется пока лишь

корреляционный анализ. Отметим некоторые особенности и возможности применения математико-статистических методов.

В тех случаях, когда известны доминирующие факторы и когда исследователь имеет возможность оперировать ими по заранее намеченной программе, наиболее эффективен дисперсионный анализ. Применение его возможно, если принять, что растворообразующие факторы (как случайные величины) порождают изменчивость в наблюдаемой совокупности, измеряемую дисперсией, которая равна сумме соответствующих отдельных дисперсий. Иногда утверждают, что в геологии невозможно ограничить какие-либо переменные по заранее заданной программе, как это делается в экспериментальных науках. На самом деле это далеко не так. Можно отбирать, например, пробы воды из отложений одного возраста и состава, опробование вести по одному глубинному уровню, изучать воды с одной и той же минерализацией и т. п. Следовательно, гамма приложения дисперсионного анализа в гидрогеологии довольно широка.

Отметим еще одну возможность использования дисперсионного анализа применительно к задачам поисков залежей нефти и газа. Одна из теорем математической статистики гласит, что дисперсия постоянной величины равна нулю. Эту особенность дисперсии мы предложили использовать при отбраковке малоинформативных признаков прогноза нефтегазоносности [145]. На первом этапе исследований зависимость или независимость признаков определяется методом корреляционного анализа. На втором этапе для независимых (некоррелируемых) признаков рассчитываются дисперсии. Некоторые признаки могут иметь очень малую дисперсию, т. е. быть почти неслучайными. Их изучение уже не принесет достаточной информации, и от их использования можно отказаться\*.

Однако в геологии, в том числе в гидрогеологии, гораздо чаще приходится сталкиваться с пассивным экспериментом, когда исследователь не в состоянии что-либо изменить или повлиять на протекающий процесс и остается лишь пассивным наблюдателем. Так, гидрогеолог-нефтяник только фиксирует данные об изменениях в системе вода—нефть, происходивших при формировании, сохранении и разрушении нефтяных залежей, но сам на нефте- и растворообразующие процессы по вполне понятным причинам не оказывает ни малейшего влияния. Тем не менее по данным наблюдения он обязан сделать заключение о факторах, которые привели к возникновению залежей.

В этой ситуации применяется факторный анализ, базирующийся на выяснении структуры ковариационных и корреляци-

\* Теория дисперсионного анализа изложена в работах В. В. Налимова [227], Г. Шеффе [374], Р. Шторм [379], Ч. Хикса и других авторов.

онных матриц, рассчитываемых для множества случайных зависимых величин. Разновидностью факторного анализа является метод главных компонент, позволяющий путем преобразования исходных признаков получать небольшое число независимых ведущих факторов. Впрочем, метод главных компонент может рассматриваться и как самостоятельный вид анализа. Факторный анализ обычно применяют в тех случаях, когда число изучаемых переменных велико и возникают трудности в связи с выбором среди них функций и аргументов, что в свою очередь делает возможным смешение причинных и следственных связей.

Математическая задача факторного анализа заключается в линейном преобразовании  $k$ -мерного пространства в  $t$ -мерное и не имеет однозначного решения. Задача исследователя ортогональной ротацией (вращением) факторов произвести представление корреляционной матрицы факторами (ее факторизацию), пока не получим результатов, легко поддающихся интерпретации.

Факторный анализ \* по сравнению с методом главных компонент имеет некоторые преимущества. Во-первых, мы имеем дело с открытой системой (окончание вращения задается исследователем), в то время как в методе главных компонент — с замкнутой системой и однозначным решением (в случае фиксированной шкалы измерений). Во-вторых, факторный анализ не связан с дискриминацией дисперсий, поэтому в большей степени инвариантен к выбору шкалы измерений.

Тем не менее факторный анализ, как и другие методы математической статистики, должен применяться осторожно, так как он основан на линейных моделях и нормальном законе распределения. Природа более сложна, и на нее ограничения математических методов не распространяются. В случае очень сложных систем совокупность множества показателей создает как бы шумовое поле. «Опасность состоит в том, что будет построен алгоритм, превращающий это шумовое поле в другое, возможно, лишь более компактно представляемое, но также трудно интерпретируемое» [227, с. 99].

По свидетельству П. Лафарга, К. Маркс считал, что наука только тогда достигает совершенства, когда ей удается пользоваться математикой. Сейчас мы являемся свидетелями того, что геология становится именно такой совершенной наукой, вооруженной новыми научными методами, заимствованными из теории математической статистики и кибернетики. Эти методы позволяют создать своеобразный метаязык для описания

\* Факторный анализ хорошо описан в работах Д. Лоули, А. Максвелла [203], К. Юберла [428], а метод главных компонент — Т. Андерсона [6], К. Рао [416], Р. Мак-Кемона [209] и других авторов. И. Н. Голынко [93] одним из первых применил факторный анализ для выявления и оконтуривания гидрохимических аномалий, заменив поэлементные карты картами ассоциаций.

закономерностей и явлений геологии, объединяющий специфические языки таких частных геологических наук, как геохимия, геофизика и др.

Однако следует учесть, что геология пока что во многих случаях оперирует качественными, а не количественными категориями, основные ее положения находятся на уровне рабочих гипотез, результаты исследований, приводимые в работах различных исследователей, противоречивы и т. д. Поэтому в ряде случаев можно согласиться с Н. Винером, что применение точных формул к этим слишком вольно определяемым величинам есть не что иное, как обман и пустая трата времени.

## § 2. Методы выражения анализов в виде ионов и гипотетических солей

При обобщении гидрохимических данных возникает вопрос, какую форму выражения анализов использовать. Наиболее рациональной для этих целей мы считаем ионную форму, пересчитанную в эквивалентную. Предпочтение ионной форме отдано по той причине, что она отвечает реальной возможности аналитически определять именно ионы, а не соли или окислы и ангидриды.

Однако в процессе комбинирования анионов и катионов их сочетание производится по принципу В. Бунзена, т. е. в соответствии с растворимостью солей, и по принципу реактивной силы кислот и оснований Р. Фрезениуса, согласно которому более сильные кислоты соединяются в первую очередь с более сильными основаниями. Таким образом, в гидрохимических колонках, например, наряду с ионной отражена также солевая форма выражения анализов. Это обстоятельство требует дополнительных разъяснений. В настоящее время установлено, что в морской воде (при температуре 25°C, хлоридности 19% и водородном показателе 8,15) в виде простого иона полностью находится лишь хлор, а натрий и калий лишь на 99%. Другие ионы образуют заметные количества ассоциированных частиц. Среди катионов в ионные пары больше всего связаны магний и кальций (в форме  $MgSO_4^0$  и  $CaSO_4^0$ ). Среди анионов ионные пары с катионами образуют более 45% сульфат-иона, 30 гидрокарбонат-иона и 90 карбонат-иона. Таким образом, в морской воде присутствуют не только ионы  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$ , ионные пары  $CaCO_3^0$  и  $CaHCO_3^+$ , но и пары  $MgCO_3^0$ ,  $MgHCO_3^+$  и другие [2]. Следовательно, на выпадение кальцита из морской воды влияет не только концентрация ионов водорода, но и содержание магния. В целом при постоянном давлении  $CO_2$  растворимость кальцита больше в хлоридно-натриево-магниевых растворах, чем в чисто хлоридных.

В природных растворах (поверхностных и подземных рас-  
солях), более сложных, чем морская вода, образуются не только  
ионные пары, но и другие сложные ассоциированные формы,  
а комплексообразование для всех ионов (за исключением  $\text{Cl}^-$   
и  $\text{K}^+$ ) превышает 40—80%.

Итак, с точки зрения теории электролитов выражение ана-  
лизов ни в ионной форме, ни в виде гипотетических солей не  
соответствует истинному состоянию электролитов в растворах.  
Однако количественное определение ассоциированных и диссо-  
циированных форм в каждом конкретном случае весьма трудо-  
емко и не всегда возможно, поэтому на практике приходится  
использовать упрощенные методы. При этом одни исследова-  
тели отдают предпочтение выражению анализов в ионной  
форме, другие — в виде гипотетических солей.

От избранного метода выражения анализов в свою очередь  
зависят принципы построения гидрохимических классификаций  
(по преобладающим ионам, по наличию специфических солей  
и т. п.).

Критикуя метод выражения анализов в виде гипотетических  
солей, О. А. Алекин [2] справедливо указывает, что молекулы  
солей в действительности не существуют в растворе и лишь  
в высокоминерализованных водах, по-видимому, часть ионов  
связана в молекулы или комплексы. Даже если допустить, что  
ионы частично находятся в растворе в виде молекул, то и тогда  
можно с уверенностью утверждать, что они не будут связы-  
ваться только с определенными видами ионов, а один и тот же  
вид, например катионы  $\text{Na}^+$ , одновременно будет связываться  
со всеми другими анионами ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) в определенных,  
устанавливаемых равновесием отношениях. Состав солей, по-  
лученный комбинированием ионов в порядке «реакционной»  
способности или растворимости получающихся солей, не имеет  
никакого отношения к составу солей, являющихся в природных  
условиях источником появления ионов в растворах. Мы пол-  
ностью согласны со всеми замечаниями О. А. Алекина. Тем  
не менее считаем нужным высказаться в защиту данного ме-  
тода выражения анализов.

Во-первых, наличие в растворе какой-либо гипотетической  
соли вовсе не означает, что она образовалась при растворении  
аналогичной кристаллической соли (например,  $\text{MgSO}_4$ ). Ни-  
какой новой генетической информации мы не получим, если эту  
же соль выразим в виде ионов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). В свою очередь  
известно, что из высокоминерализованных подземных растворов  
при их выпаривании может кристаллизоваться хлористый каль-  
ций (водный). Однако в породах, как известно, эта соль отсут-  
ствует, следовательно, не может быть источником накопления  
ее в растворах. Использование метода гипотетических солей  
отнюдь не обязывает нас считать, что выпадающий из раствора

хлористый кальций в каких-то условиях образовался за счет растворения кристаллического хлористого кальция.

Во-вторых, существует полная аналогия между некоторыми характерными коэффициентами (отношениями) и гипотетическим солевым составом (характерными или специфическими солями). Так, ионное отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$  означает то же самое, что и указание о «наличии» в растворе гипотетической соли  $\text{MgCl}_2$ . При выделении гидрохимических типов О. А. Алекин использует отношения:  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (или  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ ). Однако эти соотношения полностью соответствуют растворам, в гипотетическом солевом составе которых присутствуют в первом случае карбонат и гидрокарбонат натрия, во втором сульфид кальция и в третьем хлористый магний. Чтобы убедиться в этом, достаточно пересчитать хотя бы несколько химических анализов воды в гипотетические соли, а также применить к ним соотношения О. А. Алекина. Таким образом, сам О. А. Алекин, критикуя метод гипотетических солей, в завуалированном виде использует его идеи.

В-третьих, метод гипотетических солей удобен потому, что позволяет на одной и той же диаграмме совмещать состав растворов с составом выделившихся из этих растворов кристаллических фаз (физико-химические солевые диаграммы, широко используемые в работах М. Г. Валяшко). По гипотетическому солевому составу растворов возможно прогнозирование выпадения простых (а иногда и сложных) солей в циклических процессах галогенеза.

В-четвертых, совмещение анионного и катионного составов вод в порядке «реакционной» способности ионов позволяет строить гидрохимические профили и колонки по методу А. А. Бродского [30], дающие наглядное представление об изменении количественного и качественного состава растворов в пространстве, а также в зависимости от величины минерализации.

Особо следует отметить большую группу природных растворов, к которым вообще неприменим метод выражения анализов в ионной форме, так как процессы диссоциации в них практически не протекают. Так, из работы Г. К. Хелгесона [341] следует, что при высокой плотности термальной воды на глубине она во многом подобна воде на земной поверхности, т. е. является высокополярным растворителем. Однако высокотемпературные водные растворы низкой плотности совершенно не похожи на низкотемпературные плотные жидкости. По выражению Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [401], отношение магмы к сосуществующей водной фазе несколько сходно с отношением водного солевого раствора к сосуществующему органическому растворителю при комнатной температуре. Мagma растворяет вещества в ионной форме, а сосуществующая вода стре-

мится растворить их в молекулярной. При 600°C и плотности воды 0,4 г/см<sup>3</sup> HCl, NaCl и KCl почти полностью ассоциированы в водном растворе ( $K_{\text{дис}} = 10^{-4} \div 10^{-6}$ ) и представляют собой слабые электролиты.

Итак, с точки зрения теории электролитов не являются совершенными ни метод выражения анализов в ионной форме, ни

Соль	Тип воды			
	Гидрокарбонатно-натриевый	Сульфатно-натриевый	Хлормагниевый	Хлоркальциевый
$\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$				
$\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$				
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$				
$\text{CaSO}_4$				
$\text{MgSO}_4$				
$\text{Na}_2\text{SO}_4$				
$\text{CaCl}_2$				
$\text{MgCl}_2$				
$\text{NaCl}$				


  
 1      2      3

Рис. 2. Соотношение солевых компонентов в природных водах (применительно к классификации В. А. Сулина).

Соц.: 1 — присутствующие в данном типе воды; 2 — не могущие существовать в одном растворе одновременно; 3 — давшие название гидрохимическим типам.

метод гипотетических солей. Однако в силу того, что определение истинного соотношения ассоциированных и диссоциированных форм в растворах связано с большими трудностями, в практических целях используются вышеотмеченные упрощенные методы. Предпочтение методу выражения анализов в виде гипотетических солей должно быть отдано в следующих случаях:

1) когда в растворах преобладают слабые электролиты; 2) когда имеем дело со сложными высокоминерализованными природными растворами, в которых комплексообразование ионов превышает 50—60%; 3) при изучении горячих пониженной плотности гидротермальных растворов, в которых даже сильные электролиты почти полностью ассоциированы. От избранного метода выражения анализов в свою очередь зависит выбор гидрохимической классификации природных вод.

Способы выражения анализов в виде гипотетических солей придерживаются многие советские исследователи. В частности, Н. М. Страхов [321] использовал этот способ для классификации гидрохимических типов соленых водоемов (на основании материалов М. Г. Валяшко и других авторов). Основные группы (классы) вод Н. М. Страхов характеризует следующим образом.

1. Содовая, куда относится вода, в которой содержатся карбонаты натрия, кальция, магния, сульфат и хлорид натрия. При осолонении все натриевые соли достигают очень высоких концентраций.

2. Сульфатная, характеризующаяся полным отсутствием карбоната натрия. Ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  связывают здесь только часть  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , другая, большая доля последних объединяется с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ ), иногда с ионом  $\text{Cl}^-$  ( $\text{MgCl}_2$ ). Из других солей всегда и в больших количествах присутствуют хлористый натрий, часто сульфат натрия.

3. Хлоридная, где отсутствует сульфат магния, зато в изобилии накапливается хлористый магний, появляется хлористый кальций. Хлористый натрий при солености 25% достигает насыщения, а при 36—38% практически изгоняется из рассола.

Соотношениями солевых компонентов можно наглядно проиллюстрировать любую гидрохимическую классификацию с элементами генетической основы. На рис. 2 это сделано применительно к классификации В. А. Сулина. Из рисунка видно, что названия сульфатно-натриевого и хлормагниевого классов вод неточны, так как сульфат натрия характерен также для вод содового типа, а хлористый магний — для вод хлоркальциевого типа.

### § 3. Гидрохимические классификации

Комбинирование анионов и катионов — основа для выделения фактически существующих и в то же время статистически значимых химических типов (классов) природных вод. Прежде чем перейти к их характеристике, необходимо рассмотреть некоторые теоретические вопросы построения классификаций, их соподчинения, выбора классификационных границ, а также соотношения классификаций с геологической зональностью.

В. С. Самарина [267] все химические классификации природных вод подразделяет на чисто химические и химические схемы

с элементами генетической основы. Мы также считаем, что в настоящее время нет оснований для выделения и существования генетических гидрохимических классификаций в строгом смысле этого определения. Дело в том, что, как уже отмечалось выше, любой химический тип (класс, вид) воды может быть получен несколькими путями, и наоборот, существуют универсальные растворообразующие процессы, способные при определенных условиях сформировать воды почти любого химического состава (это неоднократно указывалось, например, для процессов ионного обмена). Именно с этой точки зрения надо трактовать все «генетические» химические классификации природных вод [355]. Мы полностью солидаризуемся с мнением В. С. Самариной о том, что «базируясь на специфических компонентах, можно только различать воды, генетически очень резко друг от друга отличающиеся, принадлежащие к крупным геоструктурным элементам (воды глубоких частей земной коры, воды коры выветривания, воды моря и т. д.). Все многообразие генетических типов вод в пределах этих крупных элементов не находит своего отражения, так как рассматриваемые классификации не учитывают всех составных частей природного водного раствора» [267, с. 156].

Статистический характер выявления соотношения между генезисом и химическим типом природных вод, множественность связей природных вод с факторами окружающей среды определяют также и множественность гидрохимических классификаций. К такому выводу с несколько других позиций пришел О. К. Ланге, указавший на необходимость существования ряда классификаций, освещавших подземную воду с различных сторон.

Обратим внимание еще на одно важное обстоятельство. Из рассмотрения статистических гидрохимических колонок [356] следует, что гидрохимические типы (классы, виды) плавно переходят друг в друга. Поэтому методологически существенное значение имеет правильное решение вопроса о классификационных границах.

Все множество классификационных границ может быть сведено к трем основным группам: 1) условные и искусственные; 2) объективные внутренние; 3) объективные внешние [143]. Продемонстрируем это примерами из гидрохимии, гидротермии, geoхимии нефти и битуминологии.

Примером границ первого рода может быть выделение гидрохимических типов по преобладающим ионам. Так, вода считается гидрокарбонатной, если содержание иона  $\text{HCO}_3^-$  превышает 25 или 50%-экв. С таким же успехом границу можно провести по содержанию 30, 33, 35 или 40%-экв. Все зависит от договоренности исследователей. Ведь содержание ни 25, ни 40%-экв. иона  $\text{HCO}_3^-$  еще не указывает на то, что в данной воде должен произойти качественный скачок — появиться новый ион,

новая соль, новое свойство. В битуминологии характерным примером условных и искусственных границ является подразделение нафтидов по содержанию в них отдельных компонентов, например масел.

Вторая группа охватывает границы, объективно существующие и присущие самим геологическим телам. В гидрохимии они могут быть установлены, например, по исчезновению в воде одной соли (или иона) и появлению другой. К этой же группе относятся границы между окислительными, переходными и восстановительными обстановками, которые выделяются на основе расчетов по уравнениям реакций окисления сероводорода и взаимодействия кислорода с водой [251, 303]. В нефтехимии такой границей является температура начала кипения нефтей и компонентный состав отдельных температурных фракций; в битуминологии — появление в составе масляной фракции битумонов углеводородных компонентов и т. п.

Третья группа границ характеризует количественные скачки, не свойственные самому объекту исследований, однако объективно проявляющиеся в процессе взаимодействия объекта и субъекта (или окружающей среды). Таковы, например, применяющиеся в бальнеологических классификациях подземных вод границы 37 и 42°C, являющиеся качественно важными константами субъекта (тела человека). К этой группе относятся границы санитарного качества питьевой воды, пригодности ее для водопоя животных и обводнения засушливых областей, а также некоторые границы технологических классификаций нефтей (по содержанию серы, парафина, зольности и т. п.).

В последние годы для построения геологических классификаций предлагается формализованная схема понятий, основывающаяся на универсальной концепции функциональной зависимости геологических свойств от пространственных координат. Так, Ю. А. Воронин [68], критикуя имеющиеся геологические классификации, поставил в вину их авторам несоблюдение формально-логических правил. Сущность этих правил сводится к следующему: на оси свойства  $x$  выбирается такое значение  $x_0$ , чтобы объекты, у которых  $x < x_0$ , принадлежали к классу  $A$ , а объекты, у которых  $x > x_0$ , — к классу  $B$ ; аналогичное подразделение, только на подклассы, производится по оси свойств  $y$  и т. д. Из работы Ю. А. Воронина явствует, что какие-либо строгие критерии для обоснования границ  $x_0$ ,  $y_0$  и других отсутствуют.

Легко видеть, что классификации такого типа примыкают к выделяемым нами выше классификациям с условными и искусственными границами. В формально-логическом аспекте в отдельных случаях они оправдывают себя, однако полностью игнорируют природную, естественную, группировку объектов в зависимости от их свойств, причем группировку качественную. Естественно, такие классификации, как не учитывающие геоло-

гического опыта, не могут стать ведущими в геологической практике. Кроме того, специфика многих геологических объектов заключается также и в их сложности, поэтому во многих случаях они не могут быть однозначно сведены к точке в многомерном пространстве (чаще всего это « пятно » с размазанными контурами, причем в представлениях различных исследователей как положение, так и форма « пятна » сильно варьируют). В этом аспекте можно понять В. В. Белоусова [19], который считает, что формализованные понятия слишком схематичны, и поэтому имеют мало общего с геологическими явлениями, и А. М. Шурыгина [381], утверждающего, что для успешного применения математических методов нужны дифференцированные, а не универсальные модели, что модель должна быть геологичной.

Многочисленные гидрохимические классификации, существующие в наше время, могут и должны быть систематизированы. Как отмечают А. А. Бродский и А. А. Коноплянцев [31], при раздельной классификации для создания стройной системы необходимо, чтобы одна из классификаций являлась главной, ведущей, служила связующим звеном для всех остальных классификаций. Такой мы склонны считать генетическую классификацию природных объектов, явлений, процессов, так как она определяется наиболее общими и в то же время всеобъемлющими закономерностями этих объектов, явлений, процессов (источник, пространственное положение и проявление, связь с литогенезом, наиболее общий момент эволюции и т. п.). Именно на генетической основе построены нами классификации основных типов природных вод [355, 356], геолого-геохимических и гидро-геологических показателей нефтегазоносности [39, 143].

В связи с вышеизложенным необходимо подчеркнуть, что некоторые сторонники «математизации» геологии, сущность которой заключается в формализации основных геологических понятий, начинают отрицать фундаментальные геологические закономерности, в том числе их генетическую первооснову. Так, Ю. А. Воронин и Э. А. Еганов [69] утверждают, что использование генетических представлений в логической схеме решения практических задач геологии оказывается в принципе ненужным. По их мнению, многие отрицательные моменты в развитии геологии как науки связаны с тем, что усилия, затрачиваемые на развитие генетических представлений, намного превышают усилия, идущие на построение агенетических моделей, следовательно, в дальнейшем предпочтение необходимо отдавать именно моделям, так как они включают лишь те свойства, которые могут быть замерены экспериментально.

Подобного рода суждения никак не способствуют математизации наук о Земле, создают лазейки для метафизики и идеализма, ибо отрицать ведущее значение генетических представлений означает отрицать идеи эволюции, исторической причинности, отбрасывать принцип актуализма.

Однако выше мы говорили о том, что в настоящее время ни одна гидрохимическая классификация не может быть отнесена к категории генетических. Как же быть в данном случае? По нашему мнению, для частных классификаций (гидрохимических и др.) ведущими должны быть признаны те, которые определяются второй группой качественных границ. По определению В. С. Самариной, это — химические схемы с элементами генетической основы.

Создание сводной гидрохимической классификации возможно при соблюдении следующих принципов: родственности, генетической соподчиненности и информативности (значимости). Первый принцип служит основой всех естественных классификаций, в том числе классификаций мира органического и минералов. Примечательно, что еще В. И. Вернадский [57] в своей классификации природных вод соподчиненность отдельных категорий их строил по принципу систематики животного и растительного мира. Использование этого принципа означает, что предметы или явления группируются сообразно их родственным отношениям, а не на основе того или иного произвольно взятого признака или комплекса их. Объекты внутри каждой группы одновременно являются наиболее однородными, гомогенными. Как указывал А. Е. Ферсман, чем совершеннее система классификации, тем ближе она к естественным генетическим взаимоотношениям.

Необходимость соблюдения второго принципа обусловлена эволюционированием состава природных вод во времени. Следовательно, генетическая классификация должна как бы устанавливать генетические линии химических типов природных вод. Здесь вполне уместны слова Ч. Дарвина: «Всякая правильная классификация есть классификация генеалогическая».

Использование третьего принципа обусловлено практической значимостью любой классификации как средства познания. Всегда целесообразно различать группы: 1) гидрохимические, широко распространенные в природе (содовые воды, хлоркальциевые рассолы); 2) существующие лишь в особо благоприятных условиях (фтористые воды, солянокислые термы); 3) имеющие поисковое значение (воды рудничные, нефтяных и газовых месторождений).

Итак, в свете изложенных выше представлений обобщенная схема соподчиненности гидрохимических классификаций представляется в виде иерархической лестницы:

1. Генетические типы природных вод.
2. Химические схемы с элементами генетической основы.
3. Чисто химические схемы.

Верхняя ступень пирамиды включает воды инфильтрационные, седиментационные (в том числе метаморфогенные или возрожденные) и ювелирные [355, 356]. Между ступенями суще-

ствуют множественные связи согласно принципам родственности, генетической соподчиненности и значимости.

Классификация природных вод, как указывал еще В. И. Вернадский [57], должна развиваться в двух направлениях. С одной стороны, необходимо учитывать природную обстановку существования вод, с другой — их состав. Отсюда следует важный вывод, что классификации природных вод могут и должны быть положены в основу выделения гидрохимических зон, так как любая таксономическая единица природных вод существует в реальном геологическом пространстве.

Итак, множественность гидрохимических классификаций обусловлена объективными причинами; чисто гидрохимические генетические классификации отсутствуют, так как связь между химическим составом и генезисом подземных вод выражается статистическими закономерностями; при построении иерархической системы гидрохимических классификаций ведущими должны быть признаны схемы с элементами генетической основы, причем эти схемы базируются на использовании классификационных границ второй группы — объективных внутренних; построение иерархической пирамиды гидрохимических классификаций основывается на принципах родственности, генетической соподчиненности и информативности, а между ступенями этой пирамиды существуют множественные связи; гидрохимическим типам (классам, видам) в пространстве соответствуют гидрохимические зоны (подзоны, горизонты).

#### § 4. Направленность развития химического состава подземных вод платформенных (древних) областей

С погружением осадочных водосодержащих пород на большие глубины общее количество факторов, формирующих состав подземных вод, существенно сокращается, но качественный состав их изменяется. Кроме того, уменьшается возможное количество комбинаций этих факторов и на одно из первых мест по значимости выступают два фактора — давление и температура. Естественным следствием такого соотношения растворообразующих факторов является направленность развития химического состава подземных вод осадочной оболочки [356]. Под направленностью мы понимаем тенденцию развития химического состава природных вод, реализуемую в определенных условиях их миграции.

Вся гидросфера, как единая система вод Земли, состоит из немногих крупных естественных группировок, включающих воды: Мирового океана; пресные поверхностных водоемов суши и не-глубокие подземные гумидных областей; подземные нижних этажей осадочных толщ, а также зоны регионального метаморфизма; магматических расплавов. Эти группировки характери-

зуются специфическими условиями существования (специфическим комплексом внешних факторов растворообразования).

При проникновении любыми путями различных по генезису и составу вод в обстановку, характерную для каждой из указанных группировок, воды будут меняться, стремясь к определенному составу. Так как специфические условия существования естественных группировок природных вод характеризуются четко выраженной пространственной зональностью, то и процессы преобразования состава вод одной генетической группировки (при взаимодействии с веществом окружающей среды) должны подчиняться определенной закономерности.

Впервые идею направленного развития химического состава подземных вод в осадочной оболочке находим в работах В. А. Сулина [323, 324], где им изложена теория постепенного концентрирования и сопутствующего ему нивелирования состава подземных вод по мере их углубления: воды разного состава в результате обменных процессов между ними и породами становятся сходными высокоминерализованными растворами.

Некоторые концепции В. А. Сулина (теория формирования химического состава подземных вод, особенно преувеличение возможностей подземного концентрирования, игнорирование им историко-геологической стороны этого процесса) подвергались справедливой критике, однако названная выше теория, хорошо согласующаяся с многочисленными гидрогоеохимическими фактами и незаслуженно забытая, должна стать предметом дальнейших теоретических разработок.

В одной из наших работ [356] показано, что существует направленное развитие химического состава подземных вод в условиях малоактивных платформенных структур (выше зоны регионального метаморфизма) и что имеется множество переходных типов подземных вод, в то время как конечных гидрохимических типов лишь несколько. Разумеется, нельзя упускать из виду и то обстоятельство, что наиболее благоприятные условия для образования крепких и весьма крепких метаморфизованных рассолов обусловливаются историей развития фаций повышенной солености (прежде всего галогенных) и наличием в разрезах карбонатов и глинистых пород, в большинстве случаев активных по отношению к магнезиальным растворам (обычным продуктам концентрирования морской воды).

Четкое подтверждение идеи о направленном развитии химического состава подземных вод находим в работе В. Я. Кривошеева [174]. Этот автор на примере подземных вод Южного Тимана показал, что с увеличением глубины залегания обедняются их разновидности и увеличивается минерализация. До глубины 120 м установлено 18 классов подземных вод с минерализацией до 5 г/л, на глубине 200—600 м — 13 классов с минерализацией более 50 г/л, а еще ниже преобладают воды лишь двух классов с минерализацией свыше 100 г/л.

В глубинных термальных растворах многих регионов мира на первое место по содержанию зачастую выходит хлористый кальций. Накопление его обусловлено преимущественным влиянием таких термодинамических факторов, как давление\* и температура. В этих условиях повышение концентрации хлористого кальция, а точнее кальция, при взаимодействии вод и пород энергетически выгодно. Исследование термодинамических функций образования растворов в тройной системе  $\text{CaCl}_2$ — $\text{NaCl}$ — $\text{H}_2\text{O}$  показало, что главную роль в их изменении играет именно хлористый кальций. Вследствие сильной гидратации ионов кальция энталпия образования растворов становится существенно более экзотермической, а энтропия их образования сильно уменьшается. Эффект добавления натрия вследствие малой гидратации иона натрия менее заметен.

Направленность процессов развития химического состава подземных вод, вероятно, характерна не только для платформенных, но и для многих геосинклинальных областей. Следует отметить, что концепцию В. А. Сулина все же в настоящее время можно рассматривать лишь как частную. В нижних горизонтах осадочных пород химический состав и особенно минерализация подземных вод являются во многом унаследованными от вод бассейнов седimentации [15 и др.].

Из вышеизложенного вытекает еще один важный вывод: верхнюю геохимическую зону — зону гипергенеза — следует считать областью максимального разнообразия химического состава подземных вод. И действительно, здесь встречаются как ультрапресные воды, так и сверхкрепкие рассолы. Преобладают в зоне гипергенеза два основных гидрохимических типа (по классификации В. А. Сулина) вод: гидрокарбонатно-натриевый и сульфатно-натриевый с минерализацией до 5—10, реже 20—25 г/л. Так как химический облик подземных вод в этой зоне всецело определяется литологическим составом водоемещающих пород, то в зоне развития соленосных формаций появляются рассолы выщелачивания, представленные преимущественно хлористым натрием. За последнее десятилетие в Волгоградской и других областях обнаружены мощные (до 60—100 м и более) пласти бишофита [137], которые при благоприятных условиях служат источником накопления в рассолах выщелачивания высоких концентраций хлористого магния и брома. В зоне гипергенеза сульфидных месторождений формируются кислые воды, содержащие свободную серную кислоту и высокие концентрации рудных компонентов. Соляной и серной кислотой, ионами алюминия, железа, аммония и некоторыми другими обогащены гидротермы приповерхностного формирования. Воды уникального состава формируются при выщелачивании

\* Влияние давления пока не раскрыто.—Прим. ред.

магматических пород. Так, на Кольском полуострове обнаружены подземные воды, основным компонентом которых является фторид натрия.

## § 5. Метаморфизация природных вод

Химический состав природных вод не остается постоянным. Природные воды, взаимодействуя с породами, водами иного состава, газами, минерализованным органическим веществом и живыми организмами, изменяют как свою минерализацию, так и содержание химических элементов. Эти изменения, обусловливающие переход от одного химического типа вод к другому, и составляют сущность процессов метаморфизации.

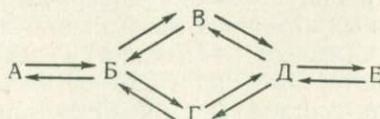
Циклические процессы, связанные с выпадением солей, некоторыми авторами не относятся к числу метаморфизационных по той причине, что они не способны изменить химический тип воды, например не могут перевести воду хлормагниевого типа в хлоркальциевый; хлормагниевый тип сохраняется даже при садке карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) и бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ).

М. Г. Валяшко установлена эмпирическая закономерность, управляющая изменением химических типов вод при взаимодействии их с окружающей средой. В процессах метаморфизации, при которых в основном сохраняется исходная минерализация или происходит ее увеличение за счет концентрации испарением, водой теряются в первую очередь неустойчивые в растворенном состоянии ионы (сначала карбонат, гидрокарбонат, затем сульфат), что ведет к переходу карбонатного типа вод в сульфатный, а последнего в хлоридный тип (метаморфизация в прямом направлении). Если происходит уменьшение минерализации исходной воды, то хлоридный тип стремится перейти в сульфатный, а сульфатный — в карбонатный (метаморфизация в обратном направлении).

Общая схема метаморфизации природных вод может быть представлена в следующем виде \*:

Карбонатный тип  $\rightleftharpoons$  Сульфатный тип (подтип I)  $\rightleftharpoons$   
 $\rightleftharpoons$  Сульфатный тип (подтип II)  $\rightleftharpoons$  Хлоридный тип.

А. Г. Бергман [21] и В. М. Левченко [192] указывают на нелинейную схему метаморфизации, когда сульфатный тип вод распадается на две самостоятельные ветви:



\* Здесь и далее стрелки, идущие слева направо, обозначают метаморфизацию в прямом направлении, а справа налево — в обратном.

Рациональность такой схемы подтверждается прежде всего чередованием в так называемом кальциево-магниевом скелете донных отложений озер основных постоянных твердых фаз — гипса, карбонатов кальция и магния: при переходе вод класса А в класс Б и далее в класс Г в твердой фазе почти всегда встречаются карбонаты кальция и магния, но отсутствует гипс; при переходе класса В в класс Д и далее в класс Е в осадке наблюдаются карбонат кальция и гипс. Подробнее нелинейная схема метаморфизации рассмотрена в наших работах [35, 37, 356], где дана также ее геометрическая трактовка.

По характеру соотношения ионов сульфата и магния мы предложили ветви метаморфизации называть магниевой ( $r\text{Mg} > r\text{SO}_4$ ) и сульфатной ( $r\text{SO}_4 > r\text{Mg}$ ). В линейной интерпретации обе ветви метаморфизации выглядят следующим образом:



Как показало обобщение гидрохимических материалов по различным районам, магниевая ветвь чаще всего реализуется в пределах классов от А до Г включительно и характеризует типично континентальную обстановку формирования пресных и солоноватых вод. Это хорошо иллюстрируется в работе А. Е. Ходькова [351], в которой гидрохимические анализы систематизированы в виде диаграмм, отражающих обе ветви метаморфизации.

Сульфатная ветвь метаморфизации является гидрохимическим признаком подземных вод нефтегазоносных бассейнов [35]. Во избежание недоразумения поясним, что понятие «сульфатная ветвь» совершенно не означает обогащенности подземных вод сульфатами.

Из общей схемы нелинейной метаморфизации следует, что магниевой ветви метаморфизации присущ химический класс Г следующего солевого состава:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . В водах, метаморфизующихся по сульфатной ветви, появляется химический класс В, имеющий такой солевой состав:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Таким образом, сульфатная ветвь характеризуется специфическим классом В с тремя сульфатными и одной солью магния, а магниевая ветвь, наоборот, классом Г с тремя солями магния и одной сульфатной.

Отмеченные выше схемы метаморфизации (по М. Г. Валышко, А. Г. Бергману, В. М. Левченко, Г. Ю. Валуконису) составляют единый гидрохимический (нормальный) цикл метаморфизации океанических вод. Наряду с нормальным нами выявлен также аномальный цикл [40]. Сущность его заключается в следующем. Если в нормальном цикле повышение

минерализации раствора сопровождается метаморфизацией состава вод в прямом направлении, то в аномальном цикле повышение минерализации сопряжено с метаморфизацией в обратном направлении.

Аномальный цикл метаморфизации отмечается для некоторых поверхностных вод. Например, при повышении минерализации вод р. Лены с 100—400 до 400—700 мг/л хлормагниевый тип вод переходит в сульфатно-натриевый, т. е. имеет место процесс обратной метаморфизации. Аналогичное явление установлено для вод р. Луги: при повышении минерализации воды с 50—210 до 210—350 мг/л сульфатно-магниевый тип переходит в гидрокарбонатно-натриевый. Сопоставив данные о расходе с изменениями химического состава вод, мы пришли к выводу, что повышение их минерализации и метаморфизация в обратном направлении связаны с уменьшением расхода реки с 150—300 до 50—150 м<sup>3</sup>/сек. Вероятной причиной обратной метаморфизации в данном случае следует считать повышение доли подземного стока в питании реки. Так как подземная вода поступает преимущественно из верхней гидрохимической зоны, то и речная вода по мере понижения роли поверхностного питания и роста влияния подземных вод постепенно теряет сульфат магния, который замещается гидрокарбонатом натрия.

Для изучения особенностей метаморфизации подземных вод широко используется солевая диаграмма О. Д. Кашкарова [150]. Более эффективными в некоторых случаях оказываются совмещенные солевые треугольники, предложенные одним из авторов [35], так как они позволяют различать сульфатную и магниевую ветви метаморфизации.

## § 6. Положение океанической воды в общей схеме метаморфизации природных вод

Наиболее устойчива по минерализации и химическому составу океаническая вода. Ее параметры мало меняются в пространственном отношении даже в ходе геологического времени, что обусловлено огромной ее массой и динамическими равновесиями между поступающими и убывающими компонентами. В свою очередь вода океанов и морей дала начало подавляющему большинству вод земной коры. Учитывая огромную роль океанических (морских) вод в геологической истории Земли, необходимо ясно представить их место в динамическом равновесии порода—вода—газ—живое вещество, определяющем метаморфизацию природных растворов.

Наиболее удачная попытка конкретизации роли океанических вод в гидрохимических процессах, протекающих в литосфере, принадлежит М. Г. Валяшко [48], который отмечает, что направление процессов изменения состава вод определяется со-

ставом океанической воды (исходной для большого числа вод, сформировавшихся в равновесии с осадочными породами). Средняя минерализация океанической (морской) воды (3,5%) является тем естественным рубежом, который определяет развитие и направление процессов метаморфизации вод в осадочной толще. Понижение минерализации вызывает метаморфизацию воды в обратном направлении (отсюда многие карбонатные воды можно рассматривать как метаморфизованные в обратном направлении), ее увеличение — метаморфизацию в прямом направлении. Минерализацию и состав океанических вод при этом можно рассматривать в качестве своеобразного «метаморфического нуля» и от него отсчитывать степень измененности природных вод.

Так как морская вода относится к магниевому подтипу сульфатного типа вод (по классификации Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко), то метаморфизацию вод океанического (морского) генезиса можно изобразить в виде следующей схемы:

Карбонатный тип ← Сульфатный тип (натриевый подтип) ←  
← Сульфатный тип (магниевый подтип) → Хлоридный тип.

Из вышеизложенного следует, что минерализация карбонатных и первого подтипа сульфатных вод должна быть меньше 35 г/л, т. е. меньше средней минерализации океанической воды. При сгущении морской воды в условиях континента исходный химический состав стремится перейти в хлоридный тип. Следовательно, минерализация вод хлоридного типа должна в большинстве случаев превышать 35 г/л. Эта связь минерализации и химического состава океанической воды с минерализацией и химическим составом остальных вод земной коры является выражением основного химического равновесия природных вод.

Однако для ряда конкретных регионов наблюдаются отклонения от статистической закономерности, отмеченной выше. Основные типы отклонений можно систематизировать следующим образом [37, 356].

Тип А характеризуется модальными значениями минерализации сульфатных вод, значительно меньшими минерализации океанических. Сказанное относится к водам Среднего Поволжья и Прикамья. Смещение вершины кривой распределения влево указывает на длительность существования вод в континентальной обстановке и уменьшение роли ионно-солевого морского комплекса пород в формировании химического состава данного типа вод. Существенно влево сместиться может и модальное значение кривой распределения хлоридных вод (тип Б). Такое явление мы наблюдаем в водах меловых и палеогеновых пород Южной Прибалтики [36]. В то же время палеозойские породы данного региона дают состав водных вытяжек, кривые которых близки к нормально-равновесным [34]. Наличие хлоркальциевых вод пониженной минерализации (тип Б), по нашему мнению,

является прямым палеогидрогеологическим индикатором про мывания пород пресными водами атмосферного генезиса, содержащими повышенные количества кальция, и последующего увеличения гидрогеологической закрытости недр \* (погружение отложений в зону более минерализованных вод). Наконец, тип В характеризуется незакономерным смещением модальных значений кривых распределения, в результате чего сульфатные воды характеризуются минерализацией, меньшей чем у гидрокарбонатных. Такое явление свидетельствует об относительной генетической самостоятельности вод отдельных химических типов. Оно наблюдается, например, в водах Северного Кавказа.

## § 7. Эволюция химического состава гидросферы

Как в геологическом прошлом, так и в настоящее время формирование и изменение любой породы сопровождается существенными изменениями состава сосуществующей с этой породой воды. Следовательно, литогенетические процессы одновременно являются также и процессами метаморфизизации и формирования состава подземных вод. Недооценка этого, казалось бы, очевидного положения привела к появлению различного рода механических гипотез подземного растворообразования (гравитационного расслоения, диффузионной, подземного испарения и т. п.). С другой стороны, неправильным было бы сводить гидрохимию как науку только к теории литогенеза. Отвергая крайности, авторы в данной главе попытались показать действительную роль литогенетических процессов в формировании гидросферы, а также состава подземных вод на различных стадиях становления и изменения осадочных пород.

Сравнение составов океанической (морской) воды и изверженных пород показывает, что вода содержит избыточные количества некоторых элементов. Концентрация хлора и брома в морской воде в тысячи раз больше, чем в изверженных породах, что, по мнению К. У. Корренса [163], указывает либо на их остаточную природу (реликт первичной атмо-гидросферы), либо на весьма длительное их накопление в процессе эволюции вещества Земли. Согласно А. П. Виноградову [58], Н. М. Страхову [321] и другим авторам, происхождение анионной части морской воды за счет процессов дегазации мантии в настоящее время не вызывает сомнения. Формирование минерализации морской воды в катионной части, по мнению В. М. Синицына, связано с развитием экзогенных процессов, формировавших сиаль.

В связи с обсуждением проблемы эволюции химического состава гидросферы интересно сопоставить ионный состав вод океана и рек.

\* Встречаются слабоминерализованные хлоркальциевые воды иного генезиса: на морских побережьях, в загрязненных деятельностью человека условиях и т. д.—*Прим. ред.*

Анализ данных табл. 2 выявляет определенную диспропорцию в составе вод океанов (морей) и рек. Оказывается, что достаточно всего 1 млн. лет, чтобы обновить в океанах запасы кальция и гидрокарбонат-иона. Для обновления ионов  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$  уже требуются десятки миллионов лет. Максимальным периодом обновляемости характеризуется хлор-ион.

Таблица 2

Ионный состав Мирового океана и речных вод  
[398, 421]

Компоненты	$m, 10^6$ млн. т	$m_1, \text{млн. т/год}$	$m/m_1, 10^6$ лет
$HCO_3^-$	205	961	0,21
$SO_4^{2-}$	4 321	332	13
$Cl^-$	30 976	155	193
$Br^-$	106	—	—
$Ca^{2+}$	653	558	1,2
$Mg^{2+}$	2 077	93	22,3
$Na^+$	17 232	258	67
$K^+$	619	58	12,4

Примечание.  $m$  — масса компонентов в Мировом океане;  $m_1$  — масса компонентов, выносимых речными водами.

Из отношения  $m/m_1$  для хлора получается, что соленость океана формируется в течение  $193 \cdot 10^6$  лет. Однако эта цифра явно занижена. Укажем лишь некоторые основные факторы, понижающие отношение  $m/m_1$  [356]. Во-первых, ионный сток в настоящее время характеризуется повышенной интенсивностью. Это косвенно подтверждается данными измерения скоростей осадконакопления. Исследования К. Пиго и У. Ари [413], например, показали, что современные скорости осадконакопления выше, чем 10 тыс. лет назад, и намного выше, чем 150—300 тыс. лет назад. Современная скорость накопления красной глины в Тихом океане — 0,7 см за 1000 лет, а 150—300 тыс. лет назад она была 0,2 см за 1000 лет. Следовательно, не будет большой ошибки, если значение отношения  $m/m_1 = 193 \cdot 10^6$  лет увеличить в 2—3 раза.

Во-вторых, если предположить, что все известные залежи солей, а также соли, рассеянные в толщах горных пород, первоначально содержались в океанической воде, то ее «суммарная» гипотетическая минерализация, очевидно, будет равна 90—

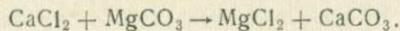
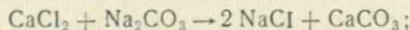
100 г/л\* и, следовательно, отношение  $m/m_1$  нужно увеличить еще в 3 раза ( $100 : 35 \approx 3$ ). Тогда оно составит 800—1700 млн. лет.

На азойском этапе при рН воды, равном 1—2, океанические воды могли содержать повышенные концентрации рудных элементов (в ионной форме). В архее они все в большей мере связываются с карбонатными комплексами. В виде хлоридов и свободных ионов содержались калий, натрий, кальций, железо, марганец, алюминий. По специфическим солям эти воды могут быть названы хлоридно-железисто-алюминиевыми. Содержание хлоридов железа, магния и алюминия, судя по составу современных гидротерм и мощному развитию джеспиллитов в доисторический этап, могло составлять 5—10% от суммы всех водорастворенных солей.

Наши представления об эволюции химического состава гидросферы от древнейших времен вплоть до наших дней систематизированы на рис. 3. Из данных, приведенных на этом рисунке, видно, что воды хлоридно-железисто-алюминиевого типа просуществовали вплоть до конца первой половины архея. При дальнейшей метаморфизации состава океанической воды из нее исчезли хлориды  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Океаническая вода превратилась в хлоридную (по классификации Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко) или хлоркальциевую (по классификации В. А. Сулина).

Из современного понимания процессов метаморфизации природных вод вытекает неоспоримый вывод, что хлоркальциевые моря — обязательная фаза эволюции океанической воды, так как весьма кислые растворы в сульфатные (каковыми являются современные океанические воды) могут переходить только через эту фазу. Вопрос заключается лишь в том, как долго и в какое время существовали хлоркальциевые моря [356, с. 58].

Некоторые исследователи [111] допускают, что современные хлоркальциевые подземные рассолы — это реликты хлоркальциевых морей прошлого, т. е. они считают возможным существование этих морей даже в позднем протерозое, а может быть и в раннем палеозое. Такому представлению противоречит следующее. Во-первых, фаза существования хлоркальциевых морей не могла быть длительной. Уже в азоэ и археозое широкое развитие получили процессы денудации, следовательно, в морях должны были протекать реакции типа



Учитывая относительно высокие значения отношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в древних породах, можно полагать, что доля хлористого кальция  $\text{CaCl}_2$  в составе солей не превышала 10—20%. Расчеты показывают, что для перевода морей хлоркальциевых в сульфатные

\* По расчетам Л. Н. Капченко [143], она составляет приблизительно 50 г/л.—Прим. ред.

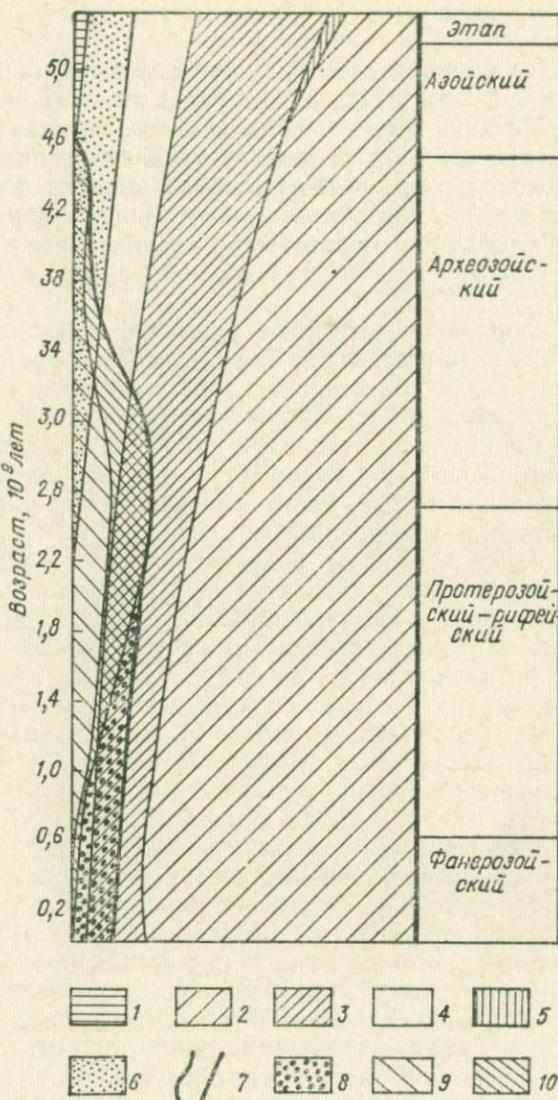


Рис. 3. Схема предполагаемой эволюции химического состава гидросфера.

1 — водород; 2 — натрий; 3 — магний; 4 — кальций; 5 — аммоний; 6 — рудные (железо, марганец, алюминий и пр.); 7—10 — поля анионов (7 — хлора, 8 — сульфатов, 9 — гидрокарбонатов, 10 — карбонатов).

водам континентального стока (при современном их составе) потребовались бы десятки — сотни миллионов лет, что в геологическом аспекте существования гидросфера весьма короткий отрезок времени.

Во-вторых, уже в археозое отмечается дифференциация литогенеза на четыре типа [321], поэтому вряд ли имеет смысл говорить о более поздних морях хлоркальциевого состава.

В раннем протерозое в атмосфере появляются ощутимые количества кислорода. Это в свою очередь привело к окислению сероводорода до трехокиси серы и накоплению в морских водах сульфатов. Сульфат-ион образовывал комплексы с кальцием и магнием, что также вело к исчезновению из воды хлористого кальция.

Океаны хлоркальциевого типа существовали, по-видимому, (см. рис. 3 \*) где-то в середине архея и исчезли примерно 2,8—3,2 млрд. лет назад. В океанах хлоркальциевого типа кроме карбонатов и гидрокарбонатов железа (в меньшей мере марганца и алюминия) присутствовали также карбонаты кальция. На фоне повышающегося водородного показателя и высокого парциального давления  $\text{CO}_2$  место исчезнувшего из океанической воды хлористого кальция занимают карбонаты и гидрокарбонаты кальция. Кроме того, в воде океана содержались хлористые соединения натрия, калия и магния. Эти воды дали начало накоплению мощных толщ карбонатов и джеспилитов.

Выпадение карбонатов железа из растворов происходит как при повышении парциального давления  $\text{CO}_2$ , так и при его понижении. Первый путь возможен, если водородный показатель контролируется карбонатным равновесием, т. е. парциальным давлением  $\text{CO}_2$ , второй — если буфер «внешний». Согласно представлениям о преобладании в позднедокембрийской атмосфере углекислого газа предпочтительнее первый путь.

С целью конкретизации условий выпадения карбонатов железа и магния в докембрийских морях нами построена диаграмма карбонатных и силикатно-карбонатных равновесий (рис. 4). Фазовые границы на диаграмме даны для чисто карбонатной системы, не содержащей других анионов. Тем не менее даже такой сугубо упрощенный подход позволяет сделать интересные выводы. Анализ диаграммы показывает, что выпадение карбонатов железа происходило вплоть до  $\text{pH}=6$  и  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ кгс}/\text{см}^2$ . При понижении  $p_{\text{CO}_2}$  до  $0,01 \text{ кгс}/\text{см}^2$  на смену карбонатному буферу пришел силикатный.

Дальнейшая метаморфизация состава океанической воды теснейшим образом связана с появлением в атмосфере значительных количеств свободного кислорода. В архее свободный кислород в составе атмосферы практически отсутствовал. По дан-

\* Эволюцию состава океана, показанную на рис. 3, следует представлять лишь как сугубо качественную вероятную тенденцию.—Прим. ред.

ным К. Ранкама [415], это подтверждается нахождением природного восстановленного углерода в ботнийских филлитах, а также тем фактом, что содержание окиси железа в цементе конгломератов не увеличивается по сравнению с таковым в диоритах, а в обоих случаях преобладает закись железа.

Появление в конце раннего протерозоя первых сине-зеленых водорослей служит прямым указанием на существование в атмосфере того времени свободного кислорода. Присутствие значительных количеств свободного кислорода в океане способствовало накоплению сульфатов. До этого сера в древних газовых

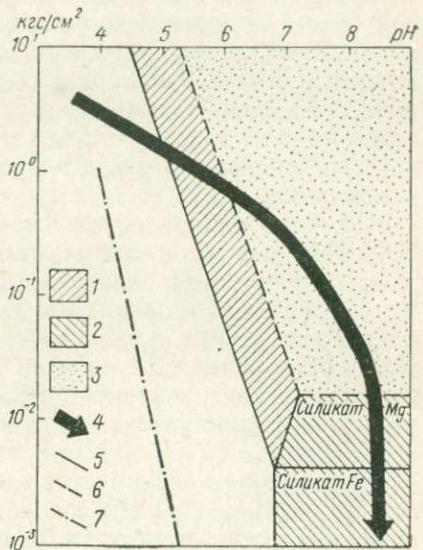


Рис. 4. Тенденция химической эволюции океана на фоне карбонатных и силикатно-карбонатных равновесий.

1—2 — поля осаждения (1 — карбонатов железа и магния, 2 — силикатов); 3 — область устойчивости карбоната магния и кальция; 4 — направление эволюции вод океана; 5—6 — границы полей осаждения карбонатов (5 — железа, 6 — магния); 7 — водородный показатель насыщенного раствора углекислого газа.

экспансиях шла лишь в виде сероводорода и свободной серы, а ее кислородные соединения ( $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$ ) возникать не могли.

Наличие свободного кислорода в атмосфере способствовало появлению в воде сульфата магния, который начал вытеснять карбонат магния. В сочетании с понижением парциального давления  $\text{CO}_2$  это привело к массовому доломитообразованию, проходившему в полуотделенных морях как начальный этап галогенеза и поддерживавшему ненасыщенность открытых морей карбонатами кальция и магния.

К концу позднего протерозоя в океанической воде появляется сульфат кальция, т. е. по набору солей она становится аналогичной современной. Падение щелочного резерва в воде привело к тому, что доломитообразующее вещество перестало в условиях гумидных зон насыщать воду и массовое доломитообразование здесь прекратилось.

На историческом (с начала кембрия) этапе существенно возрастает роль биоса. Резкая убыль углекислого газа и увеличение

количества кислорода в атмосфере и равновесной с ней гидросфере повысили и pH морской воды. Детальный анализ соляных отложений, их минерального состава и распределения в них микрокомпонентов позволили М. Г. Валышко [49] сделать вывод о том, что состав океанической воды начиная с кембрия оставался постоянным как по макро-, так и по микрокомпонентам.

Итак, эволюция гидросферы теснейшим образом связана с эволюцией атмосферы и типов литогенеза. Недифференцированному первичному вулканогенно-осадочному литогенезу соответствовали бескислородная атмосфера и кислые пониженной солености воды Мирового океана. Широкое развитие карбонатной седиментации стало возможным вследствие обилия в океанической воде разнообразных карбонатов ( $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ). Развитие экзогенных типов литогенеза приблизило состав океанической воды к современному, чему способствовали также процессы образования кислорода за счет углекислого газа, перевода сульфидной серы в сульфатную и усиление биогенного осадконакопления.

На фоне направленной эволюции химического состава вод Мирового океана прослеживаются периодические отклонения в содержании ряда компонентов. Они прежде всего связаны с угасанием или усилением вулканической деятельности, а также с климатическими изменениями, которые сказывались на характере выветривания пород и на процессах обмена солями между океаном и континентом. Соленость океана особенно резко падала с широким развитием галогенеза и таянием континентальных ледников.

Современная океанская вода недонасыщена основными солевыми компонентами (за исключением  $\text{CaCO}_3$ ). Она находится в динамическом равновесии с осадками, атмосферой и живыми организмами. Основной привнос солей осуществляется водами поверхностного стока.

В современную эпоху на вещественный состав гидросферы ощутимое влияние оказывает деятельность человека — загрязнение водоемов, добыча из морской воды огромных количеств сернокислых солей натрия, магния и калия, бромидов, иодидов и т. д. Гидросфера загрязняется нефтью, сточными водами металлургических предприятий, химических производств, продуктами ядерных взрывов. В ряде районов Мирового океана резко повысились концентрации таких изотопов, как тритий, в прибрежных водах многих промышленных районов появились ощущимые концентрации ртути (от сотых до десятых долей миллиграмма на литр).

Таким образом, на различных этапах геологической истории Земли относительная роль отдельных процессов природного растворообразования не оставалась постоянной, и в этом плане мы вправе говорить об эволюции механизма растворообразования. Различают две группы процессов природного растворообразования.

разования: направленно развивающиеся и циклические. К первой группе Г. Шульц [424] отнес необратимый распад радиоактивных элементов, ко второй группе — циклы развития пород (выветривание—денудация—погружение с метаморфизмом и переплавлением) и климатические.

Эта эволюция теснейшим образом связана с развитием литогенеза. В период молодости Земли, когда формировались ее верхние оболочки, преобладал вулканогенно-осадочный тип литогенеза; в архее широкое развитие получила карбонатная седиментация, а литогенез дифференцировал на четыре типа; еще позже произошло развитие аридного и ледового типов литогенеза, появились мощные биогенные образования.

В свете изложенного нет оснований ожидать на раннем периоде развития Земли значительного проявления таких растворообразующих процессов, как растворение и перекристаллизация галогенных пород, окисление и т. п. В свою очередь реакции нейтрализации кислых экскальций, преобладавшие в молодости Земли, в настоящее время протекают лишь локально — в вулканических областях. Многие реакции окисления, биохимические процессы вообще начали развиваться только после появления жизни на Земле и накопления в атмосфере свободного кислорода.

В истории развития Земли удельная роль процессов растворообразования колебалась в значительных пределах. В докембрии и палеозое преимущественно отлагались терригенные породы (пески, песчаники, глины и др.), а также различные карбонаты, поэтому среди процессов природного растворообразования преобладали адсорбция и десорбция, ионный обмен, выщелачивание и некоторые другие. В кембрии, девоне и особенно в перми в результате галогенеза сформировались огромные массы высокоминерализованных подземных рассолов, сохранившихся до нашего времени. Именно эти рассолы определили геохимический облик многих крупнейших артезианских бассейнов Европы, Азии, Северной Америки и других регионов. В настоящее время галогенез протекает в очень незначительных масштабах, уступив место другим растворообразующим процессам. Важными современными растворообразующими процессами на поверхности Земли являются биохимические. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что, согласно данным А. Б. Ронова [282], в балансе седиментации современного океана господствует биогенное накопление осадков (55% от общей площади океанов).

Выше мы уже отмечали, что к концу докембрая океаническая вода приобрела многие черты современных морей и главное уже относилась к хлормагниевому типу. Еще ранее появился хлоркальциевый тип океанических вод. Существовали ли условия в нижнем палеозое для метаморфизаций природных вод хлормагниевого и хлоркальциевого типов в обратном направлении?

лении вплоть до образования вод гидрокарбонатно-натриевого типа?

На этот вопрос можно ответить положительно. Прямым диагностическим признаком вод гидрокарбонатно-натриевого типа является обнаружение минеральных солей содового типа в палеозойских отложениях (давсонит в кварцитах и филлитах кембрия Бельгии, в каменноугольных песчаниках верхнего карбона Донбасса, в каменноугольных и нижнепермских глинисто-углистых и туфогенных породах Кузнецкого бассейна, в пермских угленосных отложениях Сиднейского бассейна Австралии, термонатрит в пермских отложениях Предуралья, Юго-Западного Предиманья и др.).

В породах докембрия и палеозоя широко распространены анальцимолиты, цеолиты и другие образования, генетически связанные с континентальными осадочными и вулканогенно-осадочными отложениями озер содового типа.

Какие процессы преобладали в геологическом прошлом — прямой или обратной метаморфизаций? На этот вопрос помогает ответить изучение парагенезисов соляных минералов аридных формаций. Обычная морская вода, как известно, относится к хлормагниевому типу, по классификации В. А. Сулина, или к сульфатному, по классификации Н. С. Курнакова — М. Г. Ваяляшко. При выпаривании такой воды после галита в разрезе соленосных формаций идут нормальные сульфаты магния (астраханит, эпсомит, полигалит), нормальные сильвиниты (с эпсомитом, сильвином), нормальные карналлиты (с сакинитом, карналлитом, кайнитом) и, наконец, бишиофит. При прямом метаморфизме рапы колонка солевых минералов существенно упрощается с постепенным исчезновением зоны сульфатов магния, затем их примесей в сильвинитовой, карналлитовой и бишиофитовой зонах. При дальнейшем развитии прямой метаморфизаций возникают калийные соли чисто хлоридного типа. При обратной метаморфизации рапы (обогащение сульфатами магния и натрия) еще на стадии догоалитовой седиментации появляется глауберит. Затем, после садки галита, развивается астраханитовая зона, а при садке и последующих постседиментационных преобразованиях калиевых минералов возникают кайнит, лангбейнит, леонит, кизерит, полигалит. Такую последовательность солеобразования мы наблюдаем, например, на месторождениях калийных солей Предкарпатья.

Таким образом, галогенные формации хлоридного типа свидетельствуют о метаморфизации океанической воды в прямом направлении, а накопление сульфатных калиеносных формаций свидетельствует либо о незначительном изменении исходного химического состава океанической воды, либо о ее метаморфизаций в обратном направлении.

Статистический анализ распространения и солевого состава калийно-магниевых месторождений мира свидетельствует о том,

что в геологическом прошлом при галогенезе преобладали процессы прямой метаморфизации, что привело к формированию соленосных формаций, представленных хлоридами натрия, калия и магния (кембрийский Ангаро-Ленский, девонские Саскачеванский и Припятский, пермский Верхнекамский, юрский Гаурдакский, олигоценовый Верхнерейнский и другие бассейны).

В литературе имеются указания о том, что отдельные эвапоритовые бассейны могли относиться к хлоридному типу. По данным О. И. Петриченко и др. [259], полученным на основании изучения, как он полагает, первичных жидкых включений в седиментационном галите, рапа девонского солеродного бассейна Украины относилась исключительно к хлоридному типу и содержала, г/л: Ca 50—60; Mg 10—15; SO<sub>4</sub> 0,5; K 0,6—1,2. Слабометаморфизованные рапы дали начало соленосным формациям, в которых накапливались как хлориды, так и сульфаты калия и магния (кембрийские месторождения Соляного кряжа в Пакистане, пермский Северо-Германский и Йоркширский бассейны и др.). В различных частях некоторых бассейнов (Волго-Уральского, Делавэрского) имело место отложение калийных солей как хлоридной, так и сульфатной линий.

Процессы обратной метаморфизации океанических вод при садке морских калиево-магниевых соленосных формаций достоверно установлены лишь в единичных случаях (Предкарпатье, Ишимбаево, Узунсу и др.). Эти процессы были наиболее характерны, вероятно, для континентального галогенеза.

Основные соленосные формации с хлоридами и сульфатами калия и магния (около 65% от общего количества известных месторождений этого типа) тяготеют к пермскому периоду. В целом метаморфизация океанической воды в процессе формирования и развития гидросферы происходила в обратном направлении. Галогенез, очевидно, не выводил солевой состав океанической воды за пределы хлормагниевого типа (за редкими исключениями).

Какие типы вод в геологическом прошлом преобладали в подземной гидросфере? Так как подземные воды находятся в геохимическом равновесии с океаническими, то в подземной гидросфере уже в докембреи должен был преобладать в зоне диа- и катагенеза хлоркальциевый тип вод. Изучение древних метаморфических толщ свидетельствует об обогащенности этих вод такими компонентами, как бор, литий, рубидий и другие. А. М. Заседателев [127], например, на основе петрологических реконструкций докембрийской толщи, содержащей пегматиты, показал, что во вмещающих породах первоначальная концентрация лития составляла около 0,08%, что сопоставимо с его концентрацией в обогащенных современных и третичных отложениях, где доказан привнос этого элемента с подземными водами.

Характерная черта эволюции природных растворов — усложнение их состава в течение геологического времени. Покажем это на примере гидротермальных растворов. Наблюдение над экскавациями современных морских вулканов показало, что во многих из них практически отсутствуют сульфаты. Н. М. Стражев, изучавший вулканогенно-осадочные накопления железа, пришел к выводу, что «... очевидно, железо, марганец и другие элементы, способные менять валентность, шли в гидротермах по большей части в закисной форме — в виде хлоридов, частью карбонатов, в сопровождении больших количеств  $\text{CO}_2$ , удерживавшей в растворе много  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ , а также  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ; к этим формам обычно подмешивались сульфиды и  $\text{H}_2\text{S}$ ... в наземных вулканических формациях аутогенные породы часто включают в себя сульфаты, в подводных же только сульфиды, что отвечает разнице окислительно-восстановительных условий в средах осадконакопления» [321, с. 307, 408].

Отсутствие сульфатов в наиболее древних гидротермальных растворах определило их более простой солевой состав по сравнению с более молодыми растворами. Сказанное подтверждается изучением эволюции состава рудных месторождений. В. В. Архангельская [8] на примере свинцово-цинковых руд, приуроченных к гранитоидам, показала, что их эволюция выражается в постепенном увеличении количества тяжелых минералов и сосуществующих элементов-примесей, а также в наращивании качественно новых минеральных ассоциаций, в частности, развития минеральных ассоциаций сульфосолей. Золото в колчеданных ассоциациях наиболее древних руд развивается в основном в виде примеси в пиритах и в самородном виде. В ассоциации сульфосолей помимо самородного золота образует разнообразные минералы, среди которых преобладают теллуриды. В ходе геологического времени в свинцово-рудных ассоциациях, особенно в составе сульфосолей, резко увеличиваются концентрации серебра и висмута, что сопровождается большим разнообразием минеральных видов. В ранних колчеданных ассоциациях мышьяк связан в арсенопирите, в более молодых ассоциациях он уже входит в состав сложных сульфосолей как один из элементов анионной группы.

Усложнение состава колчеданных руд (а следовательно, и составов рудообразующих гидротермальных растворов) в более молодых циклах геологического развития впервые отмечено В. И. Смирновым в 1968 г. Г. М. Власов [62] показал, что с газо-гидротермальными проявлениями конца плиоценена (продолжавшимися местами и в плейстоцене) связано образование своеобразных, чисто континентальных, залежей, тесно ассоциированных с месторождениями самородной серы. В другой работе этого автора [63] высказана мысль о возможности превращения колчеданных и серноколчеданных руд в дальнейшем в колчеданно-полиметаллические руды сложного состава.

Усложнение минерального состава и появление многокомпонентных медных руд (типа медиистых песчаников) показано в работе В. С. Салихова [290] и увязано со спецификой общего геологического развития Земли, с изменением состава гидросферы и атмосферы, а также с вовлечением в сферу рудообразования все более многообразных источников питания. Для начальных этапов меденакопления (ранний протерозой) характерна главным образом медь, реже отмечаются серебро, кобальт. В поздне-герцинский период с максимальной полнотой в рудах проявляются такие элементы-спутники, как свинец, цинк, серебро, золото, платиноиды, никель, молибден, рений, ванадий, селен, скандий, кадмий, индий. Усложняются также и минеральные формы. Так, для докембрийских меденосных отложений характерны минералы кобальта — карролит, кобальтин; для более поздних — менее распространенные и более сложные — глаукодот, саффлорит. В Мансфельде и Джезказгане найден весьма редкий сульфид меди и свинца — бетехтинит.

Следующим важным обстоятельством для правильного понимания эволюции процессов природного растворообразования является необратимое изменение геохимического фона литосферы в процессе ее геологического развития. Различия в подвижности элементов должны быть отмечены уже при их выплавлении в мантии. Так, А. П. Виноградов и др. [61] выделили три группы элементов, различающихся по рассчитанным значениям глубины мантии, затронутой процессами дифференциации: 1) Si, Mg, Ca, Na (минимальные глубины); 2) Li, Al, Ga, Ti (промежуточные глубины) и 3) K, Rb, Sr, Ba, Eu, Th, U (максимальные глубины). По данным Н. Е. Галдина [76], кора древних щитов несколько богаче магнием и беднее калием по сравнению с нормальной корой континентов. Это, по нашему мнению, вероятно, и обусловило повышенный снос с континентов магния в докембрии и как следствие широкое развитие доломитообразования. Средний химический состав лав, излившихся в фанерозое, характеризуется более низкими значениями  $H_2O^+$ ,  $H_2O^-$ ,  $Fe_2O_3/FeO$  и более высокими —  $CaO$ ,  $Na_2O$  и щелочно-известкового индекса по сравнению с более древними [422].

П. Лазницка на основе машинного анализа более чем 5000 рудных месторождений из различных районов мира установила последовательность отложения главных рудных аккумуляций (от древних к молодым): Cr, Ni—Au—Cu, Zn—Pb, Ag—Sn, W, Sb, Mo—Hg.

Предположительно существенно мог изменяться также состав летучих. В этом отношении показательно содержание фтора в осадочных (0,05—0,07%) и изверженных породах (0,08—0,14%), а также в молодых основных магмах (0,2—0,4%). Р. Валлах [33] считает, что обогащенная фтором «хроматографическая» зона, образующаяся вблизи раздела Мохоровичича,

с недавнего геологического прошлого достигла поверхности Земли. Это обуславливает обогащенность изверженных пород и современных вулканических эксгалаций фтором, причем в количествах, больших, чем следовало бы ожидать исходя из геохимического баланса. Наличие подобного рода «хроматографических» зон можно предположить и по отношению к другим летучим.

Существенный отпечаток на геохимию природных вод наложило развитие жизни на Земле. Живые организмы способствовали извлечению из воды огромных масс карбонатов, кремния, углерода, азота, фосфора и других элементов. Как указывает А. И. Тугаринов [332], биосфера в ряде случаев вызвала полную смену концентраций отдельных элементов. Ванадий, накапливавшийся ранее в магматических телах в составе магнетитов и титаномагнетитов, приобрел новую форму концентрации через гидросферу в углях, битуминозных сланцах и нефтях. Германий, в раннем протерозое накапливавшийся в железистых кварцитах, в фанерозое стал образовывать крупные месторождения в каустобиолитах и колчеданных месторождениях явно биогенного происхождения. Только как результат жизнедеятельности и распада организмов можно объяснить повышенные концентрации иода, биогенных аммония, азота, углекислого газа и других компонентов в подземных водах. В присутствии органического вещества живые организмы способствовали значительной потере сульфата подземными водами.

Подземные воды являются составной частью как формирующихся, так и разрушающихся пород различных генетических типов. В общем случае устанавливаются два вида взаимосвязи между химическим составом подземных вод и пород. В верхних водоносных горизонтах с относительно активной циркуляцией вод инфильтрационного происхождения состав вод обусловлен процессами разрушения пород или перераспределением в них тех или иных водорастворимых соединений. В нижних водоносных горизонтах с относительно замедленным водообменом химический состав подземных вод унаследован от периода становления, формирования самих пород. Процессы метаморфизации даже за длительное геологическое время не способны разрушить генетическую взаимосвязь между первичным обликом вод и этапом формирования водовмещающих пород. Наибольшей устойчивостью при этом, как отмечает Е. А. Басков [15], обладает минерализация подземных вод.

Влияние литогенеза наиболее отчетливо проявляется при формировании подземных вод седиментационного происхождения. Воды, захороняемые вместе с осадками в условиях гумидного климата, как правило, невысокой минерализации, а твердая фаза пород обычно обогащена обменными компонентами.

В условиях аридного климата происходит чрезвычайно быстрое накопление мощных осадочных толщ, включающих пласты сульфатов и хлоридов; поровые растворы, захороняемые с этими толщами, обычно представлены рапами. Комплексом особенностей характеризуются также седиментационные воды, связанные с ледовым и эффузивно-осадочным типами литогенеза.

Геохимический облик осадочных пород в значительной мере определяется палеогеографической обстановкой, климатом и термическим режимом осадконакопления. Эти же факторы существенным образом влияют на формирование химического состава седиментационных подземных вод. Установленный факт позволяет говорить о двух этапах развития подземных вод седиментационного и отчасти инфильтрационного циклов: поверхном и подземном [356].

Выпадающий минерал или коллоидная частица образуются в условиях резкого количественного преобладания воды и являются продуктами процессов, совершающихся в поверхностном водоеме. Частицы, накапливающиеся на дне, создают качественно новую обстановку — формирующуюся породу, в которой вода является лишь составной частью. Захваченная осадком вода поверхностного водоема переходит в новое качество — подземную воду; процесс морского (лагунного, солеродного) осадконакопления тем самым является процессом преобразования воды поверхностного бассейна в подземную воду осадочных толщ.

Взаимосвязь между литологией пород и первым этапом формирования подземных вод является мощным инструментом реконструкции состава вод палеобассейнов. Наиболее просто реконструкция осуществляется в случае развития сульфатно-гагогенных пород. По данным М. Г. Валяшко [49], гипсо-карбонатная стадия сгущения океанической воды наблюдается при концентрации 150—266 г/кг (175—324 г/л), а галитовая 266—320 г/кг (324—418 г/л). Несколько сложнее дело обстоит с терригенными и некоторыми хемогенными породами.

В силу неоднозначности связей, например между карбонатными и сульфатными отложениями и существующими с ними водами поверхностных бассейнов (табл. 3), при гидрохимических реконструкциях необходимо учитывать эволюцию атмосферы, гидросферы, типов и процессов литогенеза, о которой говорилось выше. Так, на основании приближенных расчетов можно предположить, что в воде докембрийских океанов присутствовали значительные количества карбоната магния и что докембрийские моря (так же как и современное оз. Балхаш в зоне доломитообразования) характеризовались отношением  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} > 1$ . Однако ввиду резких различий геохимических обстановок в докембрии и на современном этапе прямой аналогии между механизмами древнего и современного доломитообразования, естественно, быть не может.

Некоторые гидрохимические параметры равновесных с донными отложениями вод современных озер  
сульфатно-натриевого типа

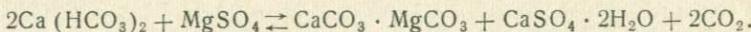
Минеральная фаза донных отложений	Соленость, ‰	рН	Содержание, мг-экв./л			$\frac{\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}{\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}$	Сульфат магния (Карбонаты + + бикарбонаты)
			$\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{MgSO}_4$		
Кальцит $\text{CaCO}_3$	< 3,0	8,5—9,5	0,1—2,0	1,0—22,0	1,0—30,0	8—11	0,8—1,2
Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3,0—12,0	9,5—8,8	1,0—2,0	22,0—32,0	30,0—180,0	11—16	1,2—5,3
Тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4$ Астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12,0—32,0	8,8—7,8	1,0—7,0	32,0—36,0	180,0—450,0	19—4,5	5,3—12,0
Галит $\text{NaCl}$	> 32,0	< 7,8	1,0—7,0	~ 33,0	450,0—500,0	< 4,5	> 12,0

## § 8. Метаморфизация природных вод в наземной обстановке

Выше уже отмечалось, что целесообразно различать два этапа развития седиментогенных вод: поверхностный и подземный. В данном разделе подробно рассматривается первый этап.

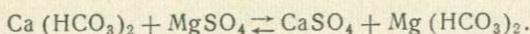
Воды океана и воды суши (рек и озер) являются своеобразными антиподами. Уже из количественных соотношений растворенных в них компонентов следует, что большое значение во взаимодействии вод океана и суши должны иметь реакции между сульфатами океанической воды и карбонатами вод суши.

А. Вериго, Н. С. Курнаков, Г. Н. Кротов указывали на реакции двойного обмена между сульфатами вод морского бассейна и выносимыми реками с суши растворенными карбонатами и бикарбонатами. Н. С. Курнаков в докладе на чрезвычайном заседании Петербургского минералогического общества 10 декабря 1896 г. эти процессы назвал метаморфизацией. Вместе с С. Ф. Жемчужниковым он опытным путем доказал, что взаимодействие раствора бикарбоната кальция с рапой одного из озер приводит к образованию гипса и доломита по реакции Гайдингера:

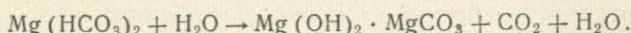


Большая вероятность течения реакций указанного типа обусловлена образованием стойкого нерастворимого соединения — доломита. Широкое распространение в осадочных породах доломита и энергетическая «выгодность» реакции ставят ее в ряд важнейших реакций обессульфачивания. Правда, некоторые исследователи отрицают доломитообразующее значение реакции Гайдингера. Так, Н. М. Страхов [319] считает, что реакция Гайдингера начинает действовать лишь после того, как гипс вступит в фазу пересыщения.

М. Г. Валяшко на основании проведенных им вместе с Е. М. Петровой и Г. К. Пельш экспериментов сделал вывод, что в условиях галогенеза главным процессом метаморфизации сульфатных вод является реакция обменного разложения гидрокарбонатов кальция с сульфатом магния, хотя конкретный ход процесса и его результат им трактуются в несколько ином виде:



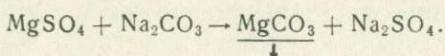
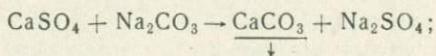
Процесс сопровождается гидратацией сульфата кальция с образованием гипса, а также гидролизом бикарбоната магния:



В условиях гумидного климата эти реакции, как правило, не идут. При совпадении гидрохимического типа втекающих растворов и воды бассейна происходят преимущественно простые

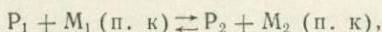
процессы смешения. Выпадение солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  из вод океанов не происходит. В условиях гумидного климата химико-биологическому осаждению подвержены лишь компоненты биогенной группы ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Р,  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ), а чисто химические процессы практически не протекают (ведущий химический процесс — коагуляция — характерен для элементов группы железа, а адсорбция — для группы малых элементов; но эти элементы, как известно, не входят в основной химический состав природных вод).

В аридных водоемах кроме вышеотмеченных могут протекать и другие реакции двойного обмена между солями. Тип этих реакций в основном зависит от химических типов взаимодействующих природных растворов. Так, при взаимодействии сульфатов с водами озер содового типа будут иметь место следующие реакции:



Таким образом, содовое озеро под влиянием поступления вод, обогащенных сульфатами кальция и магния, будет медленно превращаться в сульфатно-натриевое.

Большая роль в метаморфизации вод океанического типа принадлежит также катионно-обменным процессам. Сущность этих процессов можно выразить следующей схемой:

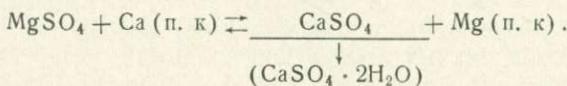
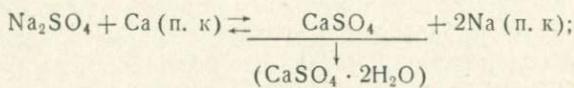


где  $P_1$  — природный раствор;  $P_2$  — природный метаморфизованный раствор;  $M_1$  (п. к.),  $M_2$  (п. к.) — коллоидные комплексы с поглощенными катионами  $M_1$  и  $M_2$  соответственно.

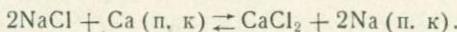
По энергии поглощения наиболее распространенные в природе катионы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_3^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . Таким образом, энергия поглощения минимальна у одновалентных катионов а максимальна у трехвалентных. Однако при больших концентрациях в растворе одновалентных ионов они могут преодолеть влияние большей энергии поглощения двухвалентных ионов и вытеснить их с поверхности мицеллы (закон действия масс). Различная энергия поглощения катионов одной валентности объясняется различной степенью гидратации. Уменьшение степени гидратации действует так же, как и повышение валентности: увеличиваются электростатические силы притяжения ионов и поверхности частицы.

В развитие идей К. К. Гедройца о катионном обмене С. А. Щукарев [385] выдвинул и обосновал коллоидно-химиче-

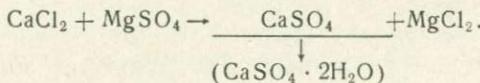
скую теорию эволюции озер. В соответствии с этой теорией процесс обессульфачивания воды может протекать следующим образом:



А. Н. Бунеев [32] провел ряд опытов, в которых глины из современной коры выветривания, насыщенные поглощенным катионом — кальцием, взаимодействовали с морской водой. Исследователь показал, что метаморфизация глинистым веществом суши морской воды выражается в уменьшении содержания в последней иона натрия и увеличения содержания иона кальция в результате следующей реакции катионного обмена:



Накопление в растворе иона кальция сразу же приводит к выпадению гипса:



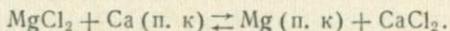
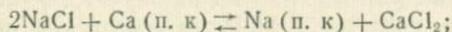
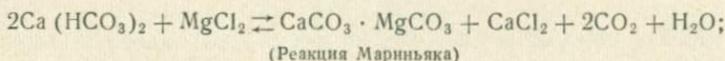
В итоге раствор постепенно будет лишаться сульфата магния. При длительности процесса он может оказаться чисто хлоридным, со значительным содержанием хлористого магния, а затем в результате различных обменных реакций в растворе начнет накапливаться хлористый кальций; следовательно, воды сульфатного типа (по классификации Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко) перейдут в хлоридный.

К обессульфачиванию вод морских бассейнов ведут также и микробиологические процессы, протекающие в верхней части осадка, а иногда и в придонных слоях воды. Однако результаты сульфатредукции в поверхностных водоемах подавляются более мощным действием верхних масс воды, богатых кислородом. Существует и обратный процесс обогащения исходных морских вод сульфатами в закрытых бассейнах при взаимодействии с континентальным стоком (Каспийское море).

В геологическом прошлом, возможно, существовали крупнейшие эпиконтинентальные водоемы, в которых еще до стадии аридного седиментогенеза (во всяком случае до соленакопления) относительное содержание сульфатов в воде было значительно меньшим, чем в океанической воде. По составу вода таких водоемов приближалась к хлоридной. В связи с этим возникают следующие вопросы. Приводили ли процессы обессульфачивания

к полному переходу сульфатного поверхностного бассейна в бессульфатный — хлоридный? Если да, то доходил ли этот процесс до стадии образования морей хлоркальциевого типа?

А. Н. Бунеев [32] считал, что воды эпиконтинентальных морей в геологическом прошлом в результате процессов метаморфизации могли содержать значительные количества хлоридов кальция. Основания для такого ответа, конечно, имеются, так как наряду с реакциями обессульфачивания в водоемах протекают и реакции образования хлористого кальция:



Эти реакции как будто допускают образование морей хлоркальциевого типа, в которых относительные содержания солей хлористого натрия, магния и кальция будут стремиться к отношениям, определяемым взаимной растворимостью самих солей.

В действительности, как показывает изучение разрезов галогенных отложений, вероятность существования морей хлоркальциевого типа весьма мала. Объясняется это тем, что на поверхности Земли практически невозможно длительное существование бессульфатной обстановки. Окислительные условия, характерные для атмосферы поверхностных бассейнов и зоны активного обмена подземных вод, постоянно воссоздают и пополняют запасы сульфат-иона. Укажем лишь на некоторые реакции такого типа. Так, сероводород, являющийся продуктом процессов обессульфачивания подземных вод, поднимается из земных недр и в окислительной обстановке образует сульфат-ион и воду. К образованию сульфат-иона приводит также окисление сульфидных руд. Некоторое количество сульфат-иона в природные воды поступает при разложении живых организмов. Сульфат натрия присутствует в среднем материковом стоке [2].

Продукция сульфатобразующих процессов оказывается достаточной для связывания значительных количеств хлористого кальция в гипс. Справедливость сказанного косвенно подтверждается постоянным присутствием во всех галогенных формациях гипса (ангидаита). Гипс и ангидрит встречаются как в виде самых различных аутигенных образований, нередко играющих роль цемента в терригенных породах, так и в виде мощных пластов в таких «бессульфатных» калийных месторождениях, как Верхнекамское и Старобинское. Весьма существенно и то обстоятельство, что хлоркальциевых пород среди галогенных формаций не обнаружено, в то время как хлормагниевые — карналлитовые и бишофитовые — распространены очень широко. В Старобинском месторождении встречен лишь минерал тахидрит.

В современных условиях обессульфачивание наблюдается лишь в ограниченных по размерам внутриконтинентальных водоемах, в частности в озерах аридной полосы. В прошлом масштабы этого процесса были, возможно, большими. Хлоркальциевые водоемы в прошлом и в настоящее время могли образоваться преимущественно там, где достаточно велика роль подземного стока, представленного хлоркальциевыми водами.

Более подробно нами проанализированы закономерности метаморфизации вод рек и озер и показано, что при повышении минерализации вод в них плавно нарастают относительные содержания сульфат- и хлор-ионов. Несколько сложнее поведение катионов. Так, для пресных вод озер максимум относительного содержания кальция (65—70% -экв.) отмечается при минерализации 100—200 мг/л. Для крупных рек земного шара (без СССР) максимум кальция меньше (55—65% -экв.), причем наблюдается при более высоких значениях минерализации. Указанные максимумы соответствуют минимумам относительного содержания натрия. Воды крупных пресных озер в большей мере по сравнению с водами крупных рек обогащены сульфат-ионом.

При минерализации 130 мг/л гидрокарбонатно-натриевые воды крупных пресных озер и рек сменяются сульфатно-натриевыми (сульфатно-магниевый подтип). Однако при минерализации 380 мг/л в речных водах появляется сульфат кальция, т. е. первый подтип сульфатно-натриевых вод сменяется вторым. Таким образом, воды рек с минерализацией 380—400 мг/л и выше в большей мере метаморфизованы в прямом направлении по сравнению с водами крупных озер.

Метаморфационные границы вод рек СССР сдвинуты в сторону более низких значений минерализации (сульфатно-магниевый подтип появляется при минерализации >100, а сульфатно-натриевый — при >230 мг/л). Итак, речные воды с минерализацией >400 мг/л (для территории СССР с минерализацией >230—250 мг/л) по составу приближаются к хлормагниевому типу океанической воды, следовательно, их метаморфизующее влияние невелико. Более существенно влияние рек, воды которых содержат меньшие концентрации растворенных веществ.

Воды крупных пресных озер земного шара даже при минерализации 600—700 мг/л характеризуются отношением  $(r\text{Ca} + r\text{Mg})/r\text{HCO}_3$ , близким к 1. Метаморфизация этих вод по сравнению с речными при нарастании минерализации существенно замедлена. На территории СССР наиболее метаморфизованы в прямом направлении воды многих рек бассейна Балтийского моря и Арало-Каспийского бессточного бассейна. Воды первого бассейна характеризуются отношением  $r\text{Na}/r\text{Cl} < 1$ , а второго  $r\text{HCO}_3/r\text{Ca} < 1$ . Для рек остальных бассейнов эти отношения  $> 1$ .

Аналогичным образом могут быть изучены закономерности метаморфизации вод внутренних морей. Среди внутренних морей

СССР на фоне снижающейся солености минимально метаморфизованы в обратном направлении воды Черного моря (соленость 1,75%), максимально континентального Аральского (соленость 0,85%). Воды Каспийского моря занимают промежуточное положение. Если отмеченную тенденцию экстраполировать, то окажется, что в современных условиях хлормагниевый тип океанической воды в крупном внутреннем морском водоеме сменится сульфатно-натриевым при снижении солености до 0,6—0,7%.

Метаморфизационные границы крупных пресных рек и озер мира, а также внутренних морских водоемов СССР систематизированы в табл. 4.

Таблица 4

Метаморфизационные границы поверхностных вод

Объект	Граница перехода, г/л		
	$\text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Mg}$	$\text{SO}_4\text{-Mg} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$	$\text{SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{Cl-Mg}$
Внутренние моря СССР		Не установлена	6,0—7,0
Основные реки СССР	0,10	0,23	Не установлена
Крупные реки земного шара	0,13	0,38	-
Крупные пресные озера земного шара	0,13	Не установлена	-

Указанные в таблице метаморфизационные границы — лишь наиболее вероятные. Это означает, что возможны отклонения как в одну, так и другую стороны. Но эти границы положены в основу систематизации пресных рек и озер земного шара (табл. 5 и 6).

Особую роль в формировании подземных вод повышенной минерализации вслед за М. Г. Валяшко, А. Е. Ходьковым [346, 347, 349], И. К. Зайцевым [125] и другими авторами мы отводим галогенезу. Под галогенезом понимается процесс формирования на поверхности Земли в открытых бассейнах путем постепенного сгущения испарением высококонцентрированных рассолов и выпадения из них в осадок и образования отложений разнообразных солей. В результате процесса галогенеза формируются не только отложения солей, но и основные запасы высококонцентрированных рассолов.

Различают две стадии сгущения морской воды в условиях аридного климата при отсутствии компенсирующего влияния океана или опресненных бассейнов: первую, подготовительную, во время которой в осадок выпадают лишь карбонаты и гипс (постоянные минералы), и вторую, характеризующуюся выпа-

Таблица 5

Систематизация крупных рек и пресных озер земного шара  
по их гидрохимическому типу

Тип	Минерализация, мг/л	Реки	Озера
Гидрокарбонатно-натриевый	<130	Кларэльф (Швеция, 29)	Байкал (поверхность, 91), Ладожское (68) Севан (662), Чудское (163)
	>130	Юкон (Игл, 135), Рио-Негро (Мерседес, 167)	
Сульфатно-магниевый	<130	Амазонка (Обидус, 30), Парана (устье, 91), Колумбия (Каскадлокс, 113), Маханади (Индия, 73), Сераю (Ява, 122), Мераво (Ява, 117), Нил (Каир, 119)	Телецкое (поверхность, 68), Онежское (35), Мичиган (107), Гурон (96), Эри (127)
	>130	Миссисипи (Новый Орлеан, 211), С. Лаврентия (Монреаль, 200), Колорадо (391), Майн (196), Рейн (Кельн, 281), Эльба (Тешин, 189), Дунай (Нааль, 331)	
Сульфатно-натриевый	<380	Везер (Бекум, 301)	Женевское (143)
	>380	Колорадо (Аустин, 685), Рио-Гранде (Лагеро, 651)	

Примечание. Здесь и в табл. 6 в скобках указаны место опробования и минерализация, мг/л.

дением хорошо растворимых солей и обычно начинающуюся с кристаллизации галита.

Я. Вант-Гоффом и его учениками был изучен так называемый стабильный путь кристаллизации, согласно которому установлена такая последовательность кристаллизации солей: при температуре 25°C — галит, галит + астраханит, галит + эпсомит, гексагидрит + кайнит, галит + кизерит + карналлит, галит + кизерит + + карналлит + бишофит; при температуре 83°C — галит, галит + + левент, галит + кизерит, галит + кизерит + карналлит, галит + + кизерит + карналлит + бишофит. Однако очень часто наблюдаемые в соляных породах природные парагенезисы не укладываются в схему Вант-Гоффа. Например, в этой схеме нет места сильвиниту — широко распространенной породе соляных месторождений.

Исследования Н. С. Курнакова и его учеников, продолжавших развивать физико-химическое направление изучения природы галогенеза, завершились построением так называемой

Таблица 6

## Систематизация важнейших рек СССР по их гидрохимическому типу

Тип	Минерализация, мг/л	Реки
Гидрокарбонатно-натриевый	<100	Великая (98)
	>100	Вятка (Киров, 269)
Сульфатно-магниевый	<100	Печора (Усть-Цильма, 40), Нева (Ивановское, 49), Яна (Верхоянск, 47)
	100—230	Обь (Новосибирск, 129), Бия (Бийск, 121), Лена (Кюсюр, 143), Енисей (Красноярск, 105)
Сульфатно-натриевый	>230	Юж. Буг (397), Днепр (Разумовка, 287), Десна (Чернигов, 330), Дон (Аксайская, 586), Москва (Татарово, 359), Чусовая (Шельги, 312), Кура (Сальяны, 382)
	<230	Волхов (Новгород, 186), Кубань (Тиховский, 195), Зеравшан (Фандарья, 203), Иртыш (Омск, 127)
	>230	Сев. Двина (Звоз, 247), Волга (Вольск, 458), Ока (Новинки, 457), Сура (Козловка, 536), Кама (Чистополь, 449), Белая (Уфа, 613), Урал (Оренбург, 580), Сырдарья (Кок-Булак, 403), Амударья (Турткуль, 369), Пяндж (Такоб, 254), Терек (Карагалинская, 495)

«солнечной» диаграммы, отображающей более близкий к природным условиям метастабильный путь выпадения солей при испарении морской воды [47]. М. Г. Валяшко и Е. Ф. Соловьевой [51] была построена названная ими «нормальной» стратиграфическая колонка соляных отложений, последовательно выпадающих при испарении морской воды.

Разница между стабильной диаграммой Вант-Гоффа и метастабильной М. Г. Валяшко заключается в том, что в первом кристаллизация идет по линии галит—астраханит—эпсомит (гексагидрит+каинит)—кизерит—карналлит—бишофит (изотерма 25°C), а во второй через галит—эпсомит—сакиит (гексагидрит)—сильвин—карналлит—бишофит. На второй диаграмме отсутствует астраханит, а промежуточная ветвь проходит через сильвин; также предполагается, что каинит и кизерит имеют более позднее диагенетическое происхождение.

Развитие солеродных бассейнов нельзя рассматривать как процесс, всегда заканчивающийся полным испарением воды. В ряде случаев бассейн мог вообще не созреть до садкиоваренной соли, хотя обладал сильно минерализованной водой, сгущенной в 2—5 раз. В других случаях могла прекратиться концентрация воды после осаждения только части находившегося в ней хлористого натрия и т. п. Так как ион хлора в мор-

ской воде связан с различными катионами, то чем больше хлористого натрия теряла морская вода, тем меньше становилось отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$ . На основании экспериментальных данных нами рассчитаны значения этого и некоторых других отношений для различных стадий сгущения морской воды (табл. 7).

Таблица 7

Отношения ионов океанической воды различной степени сгущения

Стадия галогенеза	Минерализация, г/кг	$r\text{Na}/r\text{Cl}$	$r\text{K}/r\text{Cl}$	$(r\text{K} + r\text{Na})/r\text{Cl}$
Нормальная океанская вода	35,12	0,86	0,018	0,88
Начало садки:				
гипса	131,40	0,80	0,015	0,84
галита	275,27	0,81	0,015	0,83
эпсомита	325,76	0,19	0,067	0,26
сильвина	333,10	0,13	0,135	0,26
карналлита	345,50	0,08	0,076	0,16
Эвтоника	371,50	0,03	0,004	0,04

Из рассмотрения данных этой таблицы видно, что вплоть до начала садки галита отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  остается довольно высоким (0,85—0,80). При повышении минерализации воды с 275,3 до 325,8 г/кг это отношение резко понижается (с 0,81 до 0,19). При дальнейшем сгущении океанической воды оно продолжает понижаться, но более медленными темпами.

Таким образом, положение А. Н. Бунеева [32] о формировании вод с отношением  $\text{Na}/\text{Cl}$ , меньшим, чем в океанической воде исключительно за счет обменной адсорбции, не может считаться правильным. Для высокоминерализованных вод более вероятна унаследованная природа низкого значения отношения  $\text{Na}/\text{Cl}$ , что свидетельствует о первоначальном формировании этих вод в условиях солеродного бассейна.

С другой стороны, данные табл. 7 убедительно доказывают, что отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  не может считаться достаточно объективным признаком метаморфизации состава природных вод. В рассмотренном примере уменьшение отношения с 0,86 до 0,03 обусловлено не воздействием таких метаморфизующих агентов, как взвешенные частицы речных вод, микроорганизмы, газы, воды иного химического состава, а лишь простым сгущением океанической воды. Это сгущение к тому же не выводит фигуративную точку ее состава за пределы сульфатного (по классификации Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко) или хлормагниевого (по классификации В. А. Сулина) гидрохимических типов.

Связь подземных рассолов с водами древних солеродных бассейнов позволяет использовать данные о солевом составе

рассолов как критерий поиска среди отложений каменной соли калийных и магнезиальных солей. М. Г. Валяшко с соавторами [85] на примере Иркутского амфитеатра показали, что наиболее обогащены калием рассолы из отложений усольской и ангарской свит, содержание которого (11—13 г/кг) соответствует стадиям садки карналлита. Эти данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями В. С. Огиенко [241], который отметил в ангарских отложениях галит с относительно высоким, отвечающим калийной зоне, бром-хлорным отношением.

Гидрохимическая картина гидрогеологических разрезов является важным документом для палеогеографической реконструкции гидрохимического режима осадкообразующего водоема.

При выяснении генетической природы вод, на базе которых протекает галогенез, следует иметь в виду, что соляные породы не всегда образуются за счет испарения океанической воды. Поскольку существование галогенных фаций возможно уже со второй половины протерозоя, а при погружении на значительные глубины в зоне регионального метаморфизма соляные породы неустойчивы и либо расплавляются, либо разлагаются, то следует считаться с возможной значительной ролью переотложения и вторичного накопления солей в солеродных бассейнах, т. е. учитывать возможность галогенеза на базе возрожденных масс вещества ранее отложившихся соляных залежей. Если к этому добавить данные о процессах континентального солеобразования, то в целом можно говорить о трех видах галогенеза [356, с. 136]: первом — морском, протекающем в связанных с океаном бассейнах за счет морской воды; втором, происходящем за счет простого переотложения (путем растворения) солей, и третьем — континентальном, осуществляемом в ходе гипергенного выщелачивания пород, окисления сульфидов и других процессов.

---

## РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, НЕФТЕЙ И ГАЗОВ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

С наибольшей полнотой геологическая роль природных вод, и в частности подземных, раскрывается при изучении литогенеза. Термином «литогенез» обозначают природные процессы формирования осадочных пород. Седиментационное накопление есть лишь начальный этап жизни осадочного вещества. Будущее его связано со многими процессами изменения, преобразования или разрушения, в протекании которых существенную роль и играют подземные воды. Флюидная фаза (вода, нефть и газы) активно воздействует на породы и при этом преобразуется сама.

### § 1. Стадии литогенеза и литогенетические процессы

В настоящее время большинство ученых признает, что постседиментационное формирование осадочных толщ происходит стадийно на этапах диагенеза, катагенеза, регионального метаморфизма. Перечисленные этапы сменяют друг друга при прогрессирующем погружении осадков в случае накопления все возрастающих масс осадочных образований и увеличения их мощности. Эта единая схема эволюции осадков сохраняет свое общее значение для разных формаций, но конкретный характер их изменения для разных формаций и фаций и в различных условиях специфичен.

Существенная особенность изменения осадочного вещества при прохождении им указанных этапов развития заключается в дифференциации вещества на две ветви: пассивную, обедненную флюидными составляющими, и активную, представленную миграционно-подвижными флюидами — газами, растворами, расплавами.

Процессы литогенеза относятся к категории циклически обратимых природных явлений. Полный цикл обращения представлен последовательной сменой и чередованием двух резко различающихся групп процессов: 1) гипергенеточно-седиментационных и 2) метаморфогенных.

При освещении генетических вопросов необходима ясность и определенность понимания как сути указанных процессов, так

и терминологии, применяемой для их обозначения. В современной литературе, к сожалению, некоторые вопросы взаимоотношения процессов лито- и петрогенеза (и их терминологическое выражение) трактуются неоднозначно.

В 1922 г. А. Е. Ферсман ввел термин гипергенез. «Под геохимией гипергенеза — поверхностных процессов — мы подразумеваем,— писал А. Е. Ферсман,— всю совокупность химических превращений и перемещений, происходящих в наиболее наружных частях нашей планеты ... процессы гипергенеза в своей основе связаны с границами трех сред — атмосферы, гидросфера и литосфера — и к их действию, разнородному и непостоянному, присоединяется еще роль биохимических факторов ...» [335, с. 635—636]. Очевидно, процессы гипергенеза А. Е. Ферсман ограничивал областью того же пространства, в котором протекает выветривание, и неудивительно, что понятия «гипергенез» и «выветривание» во многом идентичны по значению и нередко каждое из них можно рассматривать как синоним другого, хотя, по-видимому, гипергенез — понятие несколько более широкое, чем выветривание.

Следует отметить, что некоторые исследователи пытаются дать иное смысловое значение термину гипергенез. Так, А. И. Перельман [256] относит к зоне гипергенеза всю верхнюю часть литосферы, расположенную выше зоны метаморфизма. Мощность зоны гипергенеза, по его мнению, достигает нескольких километров. По его представлению, земная кора делится на две зоны: верхнюю, гипергенную, в которой миграция химических элементов протекает в условиях низких температур и давления, и нижнюю, гипогенную, для которой характерны высокие температуры и давление. Указанное представление построено на совсем иных предпосылках, нежели те, которыми руководствовался автор термина. Не глубинное положение вообще, а глубина проникновения активных преобразующих агентов поверхностного происхождения — вот отправной критерий А. Е. Ферсмана для выделения зоны гипергенеза. Поэтому нижняя граница зон гипергенеза, очевидно, должна проводиться по нижней поверхности активного (совместного либо раздельного) действия кислорода атмосферы и поверхностной гидросферы (зона водообмена).

Судя по публикациям, у некоторых исследователей нет полной ясности и в том, какие конкретные геологические явления считать гипергенными. А. Е. Ферсман отнес к категории гипергенных следующие процессы: собственно гипергенез (кристаллических пород), педогенез, сингенез, диагенез, катагенез, галогенез, гидрогенез, механогенез, биогенез и техногенез [335, с. 703—704]. В приведенном перечне имеются такие процессы, которые по современным представлениям не соответствуют (или не вполне соответствуют) условиям гипергенеза. Объясняется это тем, что понятия, вкладываемые сегодня в некоторые из назван-

ных терминов, приобрели несколько иное содержание, чем то, которое подразумевал А. Е. Ферсман.

Сингенез (седиментогенез) — это сложный процесс. К проявлениям гипергенеза могут быть отнесены лишь поверхностный привнос материала и его отложение на дне бассейна. В целом же седиментогенез — результат аккумуляции продуктов двух противоположно (пространственно и генетически) направленных ветвей миграции вещества: 1) конечных продуктов гипергенной миграции и 2) вынесенных снизу в водоем продуктов деятельности всех этапов общего метаморфизма (диагенеза, катагенеза, собственно метаморфизма, ультраметаморфизма) и магматизма. Сказанное целиком относится и к термину «галогенез», если рассматривать его как конкретную разновидность седиментогенеза.

Биогенез и педогенез, хотя пространственно приурочены в основном к зоне гипергенеза и генетически с ним взаимосвязаны, представляют собой особые сложные формы развития материи, существование которых требует учета также качественно других закономерностей. То же относится и к термину «техногенез».

А. Е. Ферсман относил к гипергенезу диагенез, но понимал его как изменение осадков в условиях его образования на дне водоема (т. е. процессы взаимодействия осадка с водой седиментирующего водоема, что обозначается ныне термином «ранний диагенез»). Диагенез, по А. Е. Ферсману, формально относится к гипергенезу, но современный объем термина сильно отличается от его понимания А. Е. Ферсманом. Сейчас под диагенезом подразумевают совокупность преобразований осадка после его отложения, разрешение внутренних физико-химических и механических противоречий его после погружения в условиях, отличных от придонной обстановки седиментирующего бассейна. Поэтому нельзя диагенез относить к гипергенезу. Раннюю стадию диагенеза (отвечающую диагенезу в понимании А. Е. Ферсмана) правильнее рассматривать как часть седиментогенеза. Вторая же стадия диагенеза относится уже к процессам иной направленности (по отношению к гипергенезу). Начиная с диагенеза осадки вступают в фазу общего метаморфического преобразования (общего метаморфизма).

Отнесение терминов гидро- и катагенез к группе, характеризующей процессы гипергенеза, в какой-то мере выражает стремление в одном термине выразить и физико-химические механизмы процессов, и генетическую специфику их геологической природы. Гидрогенез включает совокупность процессов и изменений в породах, вызываемых воздействием воды. Но вода в земной коре вездесуща, и процессы гидрогенеза протекают во всей литосфере. Различают гипергенный, метаморфогенный и магматогенный гидрогенез. Следовательно, этот термин нельзя употреблять как генетический.

То же самое можно было бы сказать и о катагенезе. Катагенетические процессы, в понимании А. Е. Ферсмана, протекают в зонах гипергенеза, диагенеза и метаморфизма. Следовательно, этот термин, вероятно, не следовало бы присваивать определенному геолого-генетическому этапу литогенеза, гипергенеза или метаморфизма\*. Лучше бы им обозначать процессы, а не возрастные исторические градации эволюции земного вещества.

В книге А. А. Саукова «Геохимия», являющейся до сих пор одним из основных учебников по общей геохимии, к гипергенезу отнесен эпигенез: «Эпигенез — совокупность геохимических процессов, в результате которых происходит перераспределение веществ в осадочной горной породе, приводящее к концентрации или рассеянию рудных комплексов. Эти процессы имеют большое значение в образовании рудных концентраций» [292, с. 372]. Та же мысль высказана А. И. Перельманом [256], который гипергенные процессы включил в понятие «эпигенез» на основании того, что они являются вторичными, наложенными на предшествующие процессы седиментогенеза, диагенеза, кристаллизации из магмы и т. д.

А. И. Перельман справедливо указывает, что каждый из терминов (гипергенез и эпигенез) используется «для образования разных понятий», и считает необходимым обсудить сложившееся положение.

В настоящее время для большинства геологов ясно, что термином «эпигенез» нельзя назвать ни один из генетических этапов литогенеза; им можно пользоваться свободно для обозначения любых последующих по отношению к рассматриваемым процессов. Имеющие место случаи употребления этого термина для стадии постседиментационного (предшествующего собственно метаморфизму) изменения осадочных пород или для процессов гипергенеза (выветривания) следует считать анахронизмом.

Для обозначения основных этапов развития и изменения осадочного вещества, вероятно, достаточно было бы следующих терминов: седиментогенез (процессы накопления осадка — седиментация и ранний диагенез); общий метаморфизм (метаморфизм в широком смысле слова), включающий поздний диагенез, ранний (катагенез и метагенез) и глубинный (региональный) метаморфизм, а также ультраморфизм.

Сейчас вряд ли целесообразно выступать против выделения в качестве самостоятельного термина «катагенез», поскольку в литологии это понятие уже внедрилось для обозначения промежуточного между диагенезом и собственно метаморфизмом этапа преобразования прогрессивно меняющегося осадочного вещества.

\* Это также относится к терминам «карстогенез», «метасоматоз» и многим другим.

Подчеркнем, что понятия «гипергенез», с одной стороны, «диагенез», «катагенез», «метаморфизм», с другой — являются в известном смысле полярными и взаимоисключающими. Гипергенез выступает как разрушающий по отношению к процессам общего метаморфизма.

## § 2. Гидродинамические различия зон гипергенеза и общего метаморфизма

Зона гипергенеза пространственно в основном совпадает с зоной интенсивного водообмена. Благодаря развитой системе скважности (пористости и трещиноватости) пород в зоне гипергенеза воды могут двигаться во всех направлениях. Специфическая особенность гидродинамики зон гипергенеза состоит в широком распространении в ней выдержанных по площади латерально ориентированных водоносных горизонтов, в пределах которых подземные воды могут перемещаться на значительные расстояния от областей питания к областям разгрузки. Движение подземных вод в зоне гипергенеза подчиняется законам классической региональной гидродинамики, построенной на принципах неограниченного действия закона Дарси, непрерывности фильтрующей среды и признания разности напоров воды в областях питания и разгрузки как единственного побудителя движения подземных вод.

Система водопроводящей скважности в зоне гипергенеза — в значительной мере результат геологических, геохимических и гидрогеологических процессов. Вследствие затухания с глубиной гипергенной разрушающей активности, с одной стороны, и в связи с усилением с глубиной уплотняющей роли неупругих деформаций вещества пород, протекающих под действием сил тяжести, с другой — скважность пород (при прочих равных условиях) сверху вниз уменьшается до значений, при которых региональное проточное движение вод на некоторой глубине затухает. Параллельно с этим затухает и действие гипергенных процессов.

Гидродинамические особенности областей литосферы, расположенных ниже зоны гипергенеза, зависят от генетической природы и вещественного состава слагающих их пород. Для наиболее распространенных случаев, когда зона гипергенеза развита на осадочных образованиях, в той или иной степени испытывающих (или испытавших ранее) общий метаморфизм, ниже зоны гипергенеза (не считая некоторой переходной зоны) расположено пространство активного действия или остаточных проявлений флюидогеодинамики [45, 356], т. е. динамики флюидов (вода, нефть, газы) осадочных толщ, претерпевающих диагенез, катагенез, метаморфизм. Общей чертой флюидогеодинамики является вытеснение и разгрузка флюидов снизу вверх под действием геодинамических факторов. Специфическая

особенность флюидогеодинамики выражается в том, что испытывающая общий метаморфизм осадочная система любого региона в результате действия геодинамических сил порождает некоторое множество очагов направленной вертикально вверх разгрузки, стягивающих по латерали флюиды из определенного, тяготеющего к каждому из них площадному ареалу. Очаги разгрузки пространственно выражены преобладающе вертикально ориентированными блоками-колоннами пород, в различной степени деформированными, нередко обладающими какой-либо формой положительной (брехиантклинальной, диапировой и др.) структуры, и развитой системой вертикально направленной трещиноватости.

В период активной флюидогеодинамической деятельности система трещин находится под воздействием обычно резко повышенных давлений [45, 356], при их посредстве снизу вверх перебрасываются значительные массы флюидов. В период спада флюидогеодинамической активности системы трещин с той или иной скоростью замыкаются. Флюидогеодинамика — мощный механизм транспортировки вещества из нижних зон литосферы в верхние.

Флюидогеодинамическая активность — функция активности процессов общего метаморфизма, следовательно, количественно и качественно ее проявления зависят от процессов диагенеза, катагенеза, метаморфизма и ультраметаморфизма осадочных пород. Поскольку указанные процессы конкретно в тех или иных ареалах литосферы как-то начинаются, развиваются (достигая кульминации) и затем затухают, флюидогеодинамическая активность расположенных ниже гипергенеза областей может широко варьировать (от пароксизмов грязевого и магматического вулканизма до почти полной пассивности кристаллических массивов завершенного древнего метаморфизма). Проявления флюидогеодинамики обычно активизируются на ранних этапах общего метаморфизма осадочных толщ, но временами могут сильно активизироваться на всех последующих этапах в моменты усиления действия геохимических процессов, мобилизующих (или генерирующих) массы тех или иных флюидов.

В результате взаимоналожения различных по характеру и интенсивности действия зон гипергенеза и расположенных глубже весьма неодинаковых качественно и количественно зон общего метаморфизма в течение геологической истории на тех или иных площадях, очевидно, складывались самые разнообразные сочетания гипергенной и метаморфической гидрогеодинамической активности. Однако во всех случаях специфическое гидрогеодинамическое различие указанных основных генетических зон оставалось одним и тем же: зоне гипергенеза соответствовала инфильтрационно-проточная динамика вод, участвующих в климатическом круговороте; зонам общего метаморфизма и магматизма отвечали различные проявления флюидогеодина-

мики с характерной для нее очаговой, направленной вертикально вверх разгрузкой флюидов, существенную часть которых составляют воды и связанные с ними вещества, участвующие в геологическом (седиментационно-метаморфическом) круговороте.

Указанные два типа динамики вод (флюидов) являются основными геологическими формами движения флюидов в литосфере. Из сказанного выше вытекает, что зона гипергенеза коренным образом отличается в гидродинамическом отношении от зон общего метаморфизма. В силу влияния динамики подземных вод на геохимические процессы литосферы расчленение геологических разрезов по типу современных или древних проявлений динамики флюидов может иметь определяющее значение при исследовании различных геохимических процессов.

Следует заметить, что, подобно отмеченному выше относительно взаимоотношения процессов гипергенеза и общего метаморфизма, оба рассмотренных типа динамики флюидов в зоне сочленения выступают как противоположно направленные процессы. Поэтому переходные (промежуточные) зоны обычно несут признаки сложного переплетения различных по геохимической и гидродинамической природе сил.

### § 3. Постседиментационное преобразование состава подземных вод в различных литогенетических зонах

Взаимосвязь между литогенезом и формированием состава подземных вод прослеживается во всех литогенетических зонах земной коры. В пределах каждой из них действуют специфические процессы преобразования состава подземных вод, зачастую не наблюдаемые в других зонах.

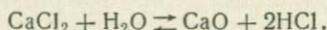
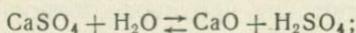
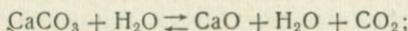
Только стадии осадконакопления характерно сгущение морской или озерной воды (галогенез) под воздействием климатического фактора (менее типичен этот процесс для грунтовых вод). Преимущественно в зоне гипергенеза происходит окисление сульфидов. При диагенетическом преобразовании вещества широкое развитие получают обменно-сорбционные процессы в форме объемного поглощения (абсорбции), протекающего в связи с перекристаллизацией и новообразованием силикатов, причем в кристаллическую решетку вовлекаются калий и магний (из раствора или адсорбированные), а в раствор поступает кальций (адсорбированный или из межпакетных зон). Типичные метаморфические реакции высвобождения воды и углекислого газа приурочены к зоне метаморфизма и т. п.

Связь литогенетической зональности с процессами изменения состава подземных вод имеет свои специфические черты, зависящие от типа преобразования пород. С вертикальной литогенетической зональностью связана специфическая направленность

тех метаморфизационных процессов, которые характерны не для одной, а для нескольких зон. Рассмотрим этот вопрос подробнее на примере некоторых растворообразующих процессов.

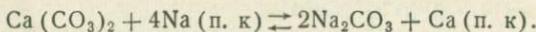
**Гидролиз минералов.** В зоне гипергенеза активно протекает реакция гидролиза первичных алюмосиликатов с образованием, с одной стороны, вторичных слоистых алюмосиликатов (глины и пр.), а с другой — с выносом щелочных и щелочноземельных металлов в форме гидрокарбонатов, сульфатов и в ряде случаев с остаточным накоплением гидроокислов алюминия, железа и других металлов. На существо осуществляется как бы «кислотная часть» гидролиза силикатов, а в океане — «щелочная» [406].

При погружении пород в зону метаморфизма гидролизу подвергаются карбонаты, а затем — сульфаты и даже хлориды:

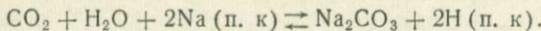


Окислы или гидроокислы при этом реагируют с минералами (например, с кремнезёром), а кислотные компоненты образуют агрессивный по отношению к вмещающим породам фронт кислотного выщелачивания в вышележащих зонах.

**Катионный обмен.** Процессы катионного обмена действуют в прямо противоположных направлениях в зонах гипергенеза и катагенеза. К. К. Гедройц [79] объяснял происхождение соды в почвах действием углекислого кальция на насыщенный натрием поглощающий комплекс (п. к.):

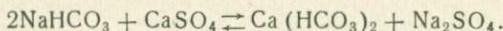


Этим же исследователем указывалась возможность образования соды по реакции



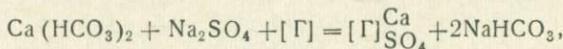
Путь образования соды за счет обмена поглощенного коллоидами глин натрия на кальций углекислого кальция вероятен в тех случаях, когда заведомо известно о наличии в поглощенном комплексе адсорбированного натрия и имеются условия для повышения концентрации карбоната кальция в растворе, или для миграции растворов гидрокарбоната кальция в породы с морским поглощенным комплексом. Таким условиям, например, отвечает, по М. И. Врублевскому [73], гидрогеологическая обстановка южного склона Кавказа, где накоплению карбоната кальция в растворе способствует углекислый газ вулканического происхождения.

В присутствии в породах гипса карбонат (или гидрокарбонат) натрия вступает в обменную реакцию



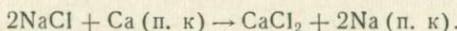
Поэтому, пока из пород не отмыт гипс, в них будут присутствовать воды сульфатно-натриевого типа. Лишь после полного выщелачивания гипса воды гидрокарбонатно-натриевого типа становятся господствующими [356].

Кроме глинистых отложений ионы кальция могут поглощать также окислы железа, что, по экспериментальным данным С. А. Дурова [111] также приводит к образованию содовых вод по следующей реакции:

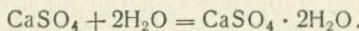


где  $[\Gamma]$  — пресноводные глинистые отложения, содержащие окислы железа.

В зоне катагенеза на фоне повышающейся концентрации хлористого натрия в раствор будет переходить кальций поглощенного комплекса исходных континентальных или вулканогенных толщ:



**Гидратация и дегидратация.** Гидратация — процесс добавления воды к минералу. Широко известна гидратация ангидрита с образованием гипса:



Гидратация ангидрита наиболее интенсивно протекает в условиях зоны гипергенеза (при температуре ниже 40°C). В зоне катагенеза при повышении температуры происходит дегидратация гипса. Увеличение давления, а также солености воды сдвигает поле устойчивости ангидрита в сторону более низких температур. Так, в растворе, содержащем 4 моль/л хлористого натрия, гипс теряет воду уже при 30°C. Еще более сильный эффект дают соли магния.

Некоторые процессы подземного растворообразования проявляются в нескольких литогенетических зонах, однако обусловливаются действием различных факторов. Г. В. Богомолов и В. Ф. Красовский [26] указывают, что наряду с поровыми растворами, находящимися в капиллярах и микротрецинах горных пород, для оценки состава подземных вод большое значение имеет учет газовых и жидких включений в пустотах различных минералов. В зоне гипергенеза, где протекают процессы физического и химического выветривания, минералообразующие растворы высвобождаются и поступают в природные воды.

Однако минералообразующие растворы могут высвобождаться и в других литогенетических зонах. На стадиях позднего

катагенеза и метаморфизма протекает перекристаллизация пород, сопровождающихся высвобождением растворов из газово-жидких включений. Если в зоне гипергенеза основной фактор высвобождения растворенных веществ — химическое выветривание, то в зонах катагенеза и метаморфизма — такие факторы, как давление и температура.

Отметим, что «тяготение» отдельных процессов метаморфизации к определенным литогенетическим зонам или стадиям литогенеза не следует возводить в ранг абсолюта. Процессы метаморфизации подземных вод взаимосвязаны друг с другом, и проявление одного зачастую ведет к проявлению другого. Например, растворение и выщелачивание активизируют такие процессы, как катионный обмен, гидролиз, окисление и т. п. Так, вследствие сдвига обменно-адсорбционного равновесия, вызванного высокими относительными содержаниями кальция и магния в пресных инфильтрационных водах, произойдет не только простое разбавление морской воды, но и изменение ее ионного состава, так как из породы в раствор перейдет часть адсорбированного натрия. Переход кальция в адсорбированное состояние в свою очередь позволит раствориться дополнительному количеству карбонатов, что опять нарушит обменно-адсорбционное равновесие и будет способствовать обмену кальция раствора на натрий породы и т. д., пока, наконец, не наступит динамическое равновесие между водой и породой. При наличии в породах гипса нарушение равновесного состояния происходит в результате обогащения подземных вод сульфатом кальция. Если же породы еще обогащены и органикой, то на процессы растворения, выщелачивания и ионного обмена наложится и биохимический процесс восстановления сульфатов.

#### § 4. Взаимосвязь гидрогеологических и геологических процессов при гипергенезе галогенных пород

Одно из следствий изучения галогенных отложений — установление нижней и верхней границ соляных залежей. Нижняя граница определяется термодинамическими условиями глубоких зон и физико-механическими свойствами соляных минералов, а верхняя — устойчивостью соляных пород в экзогенных условиях. Большинство крупнейших галогенных отложений занимает такое положение в осадочной оболочке, что нижняя их часть находится в обстановке катагенеза, а верхняя подвержена воздействию экзогенно-гипергенных факторов.

Главные особенности гипергенеза и образования коры выветривания галогенных формаций обусловлены существенной ролью в составе пород легко растворимых в воде хлоридных и сульфатных солей натрия, калия, магния и кальция и заключаются в развитии процессов подземного растворения (выщела-

чивания). Поэтому в применении к галогенным формациям процессы гипергенеза (выветривания) часто называют процессами выщелачивания, или карстогенными (по Г. В. Короткевичу). Соответственно кору выветривания галогенных формаций нередко именуют корой (зоной) выщелачивания, или карстогенной зоной.

Хлор и сера в таблице миграционных рядов Б. Б. Полынова стоят в одном ряду энергично выносимых элементов. Но если для кристаллических алюмосиликатных пород, в которых легко растворимых солей очень мало, разница в миграционной способности хлора и серы не так заметна, то в галогенных породах, где они нередко преобладают, она проявляется весьма четко.

Интенсивность гипергенного разрушения при прочих равных условиях обусловливается растворимостью и скоростью растворения солей. Все хлориды обладают высокими скоростями растворения. Сульфаты натрия, калия и магния также хорошо растворимы, и их миграционная способность приближается к таковой хлоридов. Но уже сульфат кальция растворим значительно хуже, а сложная зависимость его растворимости от присутствия в растворах хлоридов обусловливает в ряде случаев и вторичное выпадение гипса в коре выветривания. Помимо этого, сульфаты в несколько раз активнее вступают в химические и биохимические связи, задерживаясь в различных малых циклах миграции. Все это делает миграционную способность серы в несколько раз меньше по сравнению со способностью хлоридов.

В целом по миграционной активности при выветривании галогенных пород соли располагаются в следующем порядке: весьма энергично растворяющиеся —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; энергично растворяющиеся —  $\text{CaSO}_4$ ; легкорастворяющиеся —  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ .

Подверженный гипергенезу комплекс пород может быть представлен всем возможным набором галогенных фаций (пластовыми доломитами, ангидритами, солями) или лишь некоторыми из них. В его составе могут быть и негалогенные породы — песчаники, глины, аргиллиты, мергели, известняки. Количество и положение в разрезе упомянутых фаций определяются условиями осадконакопления. Известны самые различные взаимоотношения галогенных и негалогенных фаций. В зоне выщелачивания соляные минералы и породы конгруэнтно или неконгруэнтно (с образованием промежуточных минералов) полностью растворяются; в виде остаточных продуктов накапливаются лишь незначительные количества нерастворимых примесей. Основная масса пород коры выветривания представлена прослоями, слоями и пачками несолевых пород.

Независимо от числа и порядка чередования фаций галогенного комплекса образование его коры выветривания происходит так, что зона разрушения соляных пород распространяется на

наибольшую глубину; значительно меньше глубина распространения зоны разрушения ангидритовых (гипсовых) пород, хотя она несравненно больше таковой для зоны разрушения карбонатных пород. Пространственное разобщение указанных зон отмечается и по площади, направленность развития процесса выщелачивания фиксируется в соответствии с ориентировкой движения вод от зон питания к зонам разгрузки.

Неодинаковое продвижение фронта разрушения различных по составу пород внешне выглядит как стадийность выщелачивания, хотя в действительности все породы разрушаются одновременно (хотя с разными скоростями). В полном соответствии со стадийностью выщелачивания находится зональность литологического состава коры выветривания галогенных толщ. Состоящая из нескольких чередующихся в любом порядке галогенных и негалогенных слоев (пластов) галогенная серия в процессе подземного выщелачивания приобретает зональное строение, характер которого зависит от первичного состава осадочного комплекса и степени (глубины) развития гипергенных процессов. Фронт растворения соляных пород обычно представлен «соляным зеркалом», которое достаточно четко разграничивает вышерасположенную часть коры выветривания с полностью разрушенными первичными соляными породами и ненарушенную (или частично измененную гипергенезом) соляную толщу. В идеальном случае развитая кора выветривания делится на верхнюю, терригенную (без карбонатов), среднюю, карбонатно-терригенную, и нижнюю, гипсово-карбонатно-терригенную, зоны.

При длительном, неограниченном развитии процессов растворения в пределах зоны выщелачивания могут полностью исчезнуть породы, состоящие из минералов легкорастворимых солей (хлоридов и сульфатов натрия, калия и магния, затем сульфатов кальция), после чего зона выщелачивания теряет галогенный облик. Она превращается в зону выветривания обычных, негалогенных отложений, представленных слоями и прослойками песков, глин, мергелей, доломитов, известняков, часть которых является вторичными продуктами выщелачивания пород. Дальнейшее выветривание идет обычным путем — через карбонатную, сиалитную и аллитную стадии (по Б. Б. Полынову). Таким образом, карбонатная стадия является как бы промежуточной; ею завершается цикл полного разрушения галогенных фаций, после нее продолжается только выветривание негалогенных пород.

В связи с тем что миграционная способность элементов, участвующих в построении карбонатных, глинисто-мергельных, глинистых и песчанистых отложений ( $P$ ,  $Mn$ ,  $Si$ ,  $Fe$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ), в сотни и тысячи раз ниже таковой хлора и серы, в природе имеет место отрыв фаз выветривания галогенных пород (выщелачивания) от негалогенных. Прошедшие стадию выщелачива-

ния породы нередко несут лишь малозаметные изменения алюмосиликатного материала и трудно отличимы от неизмененных негалогенных пород.

Широко распространенные в пределах СССР коры выветривания галогенных отложений находятся на различных этапах развития. Имеются современные молодые зоны выщелачивания, затронувшие только верхнюю часть соляных залежей, и зоны, находящиеся на завершенной хлоридной или даже сульфатной стадиях. Диагностика их чрезвычайно сложна и требует соответствующего опыта. Нередко породы кор выветривания ошибочно рассматриваются как первично-седиментационные фации. Большую роль в строении платформенных отложений имеют древние коры соляного выветривания, расшифровка которых еще более затруднительна.

Породы коры выветривания галогенных отложений обычно более обводнены, чем неподверженные гипергенезу. Помимо климатического фактора водоносность пород коры выветривания зависит главным образом от особенностей распределения скважности (пористости и трещиноватости). Формирование скважности протекает как суммирование действия трех следующих факторов: 1) распределения в разрезе пород, обладающих унаследованной от этапа формирования (пески) или приобретенной при тектонических и карстогенных деформациях (известняки, доломиты и песчаники) скважностью; 2) процессов реологического уплотнения (как постоянной функции гравитационного поля), беспрерывно замыкающих и ликвидирующих системы трещин и пор; 3) кольматирующей роли процессов вторичного минералообразования, связанного со спецификой гидрохимии коры выветривания и надсолевой толщи в целом. Наиболее же общая закономерность в распределении скважности в разрезе надсолевых пород — постепенное уменьшение ее сверху вниз. Нижние части кор выветривания часто представлены глинисто-мергелистыми породами, обладающими минимальными значениями скважности (коэффициент фильтрации  $n \cdot 10^{-4} \div 10^{-6}$  м/сутки), причем в примыкающем непосредственно к соляному зеркалу интервале в результате некоторого отставания темпа реологического уплотнения от карстогенного разуплотнения нередко наблюдается несколько повышенное его значение.

Вся толща надсолевых пород (независимо от того, представлена ли она только корой выветривания или также перекрывающими ее негалогенными отложениями) представляет собой единую в гидродинамическом и гидрохимическом отношении систему (зону). Подземные воды в ней подчинены определенной гидрохимической зональности: в верхней части ее расположены воды малой минерализации (пресные) гидрокарбонатного или гидрокарбонатно-сульфатного состава, ниже — повышенной минерализации с преобладанием суль-

фатно-кальциевого состава, а в нижней части — засоленные и рассольные с преобладанием хлоридов натрия. На фоне отмеченной зональности на площади формирования подземных вод отмечаются локальные азональные участки, соответствующие положению либо местам питания, где пресные воды опускаются глубже обычной отметки, либо местам разгрузки, где хлоридные воды нижней гидрохимической зоны внедряются снизу вверх в зоны сульфатных и гидрокарбонатных вод.

Условия фильтрации нижних, более плотных, рассольных вод и верхних, менее плотных, пресных неодинаковы. Сверху вниз по разрезу условия циркуляции вод постепенно ухудшаются, а внизу появляются признаки застойности. Обычно выделяемые по интенсивности водообмена гидродинамические зоны полностью размещаются в пределах коры выветривания. В связи с этим находятся неравнозначность и непостоянство условий миграции карбонатов, сульфатов и хлоридов в процессе эволюции коры выветривания. Средний химический состав разгружаемых и поступающих в речные артерии подземных вод затушевывает особенности миграции отдельных компонентов.

Если проследить за составом разгружаемых вод в коре выветривания, находящихся на разных стадиях развития, то можно заметить, что условия миграции гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов различны и что миграция сульфатов и особенно хлоридов по мере увеличения глубины фронта выщелачивания затрудняется. При выщелачивании (выветривании) неглубоко залегающего галогенного комплекса состав вод определяется прежде всего более растворимыми солями, именно хлоридами. Но после того как фронт выщелачивания солей опустится на значительную глубину и условия питания, миграции и разгрузки образующихся при растворении соляных пород рассольных горизонтов ухудшатся, произойдет падение относительного содержания хлоридов в воде, разгружающейся из всей зоны выщелачивания. В случае захвата выщелачиванием всей мощности галогенного комплекса наряду с эволюцией литологического состава коры выветривания происходит эволюция и гидрохимического его профиля от трехчленного гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридного через двучленный гидрокарбонатно-сульфатный к одночленному гидрокарбонатному.

Гидрогоехимическая специфика коры выветривания галогенных формаций четко проявляется при изучении ионно-солевого комплекса и, в частности, поровых растворов [358, 368]. В поровых растворах непретерпевших гипергенного преобразования глинистых пород отражена история бассейнового накопления и постседиментационного преобразования вод на стадиях диагенеза и катагенеза. В ходе морского галогенеза глинистые осадки насыщаются высококонцентрированными, обогащенными хлористым магнием рассолами сульфатного гидрохимического типа. На стадиях диагенеза и катагенеза в результате десульфати-

зации, доломитизации и реакций обменной сорбции исходные поровые растворы обычно сильно изменяются — приобретают повышенное содержание кальция и переходят в хлоридный гидрохимический тип. Отжимы из глин неизмененных гипергенезом галогенных отложений, как правило, отличаются высокой минерализацией и существенно хлоркальциевым составом. В условиях гипергенной обстановки наряду с направленным изменением состава пород происходят разрушение и преобразование первичного ионно-солевого комплекса, сопровождающиеся одновременным формированием нового и новых поровых растворов.

Чем выше по разрезу от соляного зеркала находится порода, тем меньше несет она признаков первичного порового раствора. Вблизи соляного зеркала (над ним) концентрация, химический состав поровых вод еще имеют явные признаки исходных растворов. В вышерасположенных сильновыщелоченных интервалах коры выветривания поровые растворы полностью утрачивают признаки первичных. Если вода как растворитель в поровых растворах неизмененной соленосной толщи является реликтом воды поверхностного водоема, то в поровых растворах коры выветривания она, так же как и растворенные соли, многократно обновляется. Поровые растворы различных стадий развития коры выветривания являются разными, каждый раз возникающими вновь в результате нарушения существующего и установления нового равновесия между претерпевающими изменения породами и обновленными массами взаимодействующих с ними подземных вод атмосферного генезиса [358].

Диагностическое значение смены минерализаций, химического состава и типа поровых вод для установления нижней границы гипергенеза соленосных толщ впервые было отмечено Ю. В. Морачевским и в последнее время убедительно обосновано Е. В. Часовниковой, С. С. Козловым, В. К. Липницким, А. А. Варламовым, Т. Д. Аксеновой и другими.

Из сказанного ясно, что глубокое изменение вещественного состава коры выветривания галогенных формаций, протекающее через ряд этапов, приводит к соответствующему изменению и химического состава вод, общей тенденцией которого является рассолонение. Таким образом, минерализация и состав подземных вод коры выветривания галогенных формаций отражают сложное взаимодействие ряда факторов: физико-химической природы разрушаемых геологических тел, современного режима подземных вод и результата исторического процесса эволюции коры выветривания, проявившегося прежде всего в зональности ее строения и неодинаковых условиях миграции различных химических элементов.

Образование коры выветривания галогенных формаций сопровождается обрушением вышележащих толщ и оседанием поверхности, происходящими вследствие сокращения первичной

суммарной мощности осадков на мощность исчезнувших галогенных слоев и пластов. С этим связаны различные экзотектонические и геоморфологические явления. К экзотектоническим относятся ложные несогласия или «перерывы накопления», связанные с колебаниями мощности, неодинаковым разрушением одних и тех же галогенных пластов или даже полным выклиниванием. Экзотектоническими являются интенсивная трещиноватость пород и экзосбросы, возникшие в процессе активного сдвижения горных масс. Псевдосбросы обычно приурочены к краевым частям районов выщелачивания. Трещины, сколы и мелкие сбросы интенсивно образуются в зоне формирования соляного зеркала.

Экзотектонические явления сопровождаются деформацией земной поверхности и образованием депрессий рельефа. Широкие, ориентированные по простиранию отложений просадочные долины, имеющие крутой борт в сторону падения (глинт) и более пологий в сторону восстания, являются наиболее характерной формой рельефа, создающейся в процессе образования коры выветривания на крыльях структур. Протяженность долин определяется размерами подвергающихся выщелачиванию частей соленосных структур и мощностями выщелоченных галогенных пластов.

К просадочным долинам обычно приурочена специфически ориентированная гидрографическая сеть — реки и цепочки озер, своим расположением отображающие различные этапы продвижения фронта выщелачивания (в направлении падения осадочного комплекса). Площади слабовыраженных просадок обозначаются в рельефе менее четко и нередко представляют собой заболоченные низины.

В местах локального развития процессов выщелачивания образуются котловины и впадины, очерчивающие контуры залегания части соляного месторождения с повышенной мощностью, либо положительные формы структур соляных залежей или соляных куполов. На ранних стадиях образования котловины обычно заполнены водой и представляют собой озера, впоследствии заполняемые более молодыми осадочными образованиями. На площади карстогенеза нередко распространены провальные карстовые воронки.

\* \* \*

\*

Из сказанного следует, что весь комплекс геологических явлений: литологический состав и строение коры выветривания, экзотектоника, геоморфология в области развития карстогенных процессов, характер распространения скважности в его разрезе и его обводненность, особенности гидрохимии и т. д.— все взаимосвязано в процессах гипергенеза, а главным движущим

фактором развития всего рассматриваемого комплекса явлений служит инфильтрационно-проточная динамика подземных вод. Перефразируя известное, весьма модное в свое время выражение «каковы породы, такова и вода», можно сказать: «каков тип динамики подземных вод, таковы и геологические процессы».

### § 5. Гипергенный литогенез в соляных (калийных) породах

На фоне общей тенденции рассолонения, растворения и выноса солей в зоне гипергенеза (коре выветривания) протекают процессы кристаллизации солевых и других минералов, причем существуют определенные закономерности, управляющие ходом и пространственным распределением этих процессов. Они довольно специфичны для отложений, не содержащих легкорасторвимых солей (доломиты, глины, ангидриты), для каменной соли, для калийных бессульфатных и сульфатных.

Гипергенные изменения в толщах бескалийных каменносолевых отложений связаны главным образом с гидратацией ангидритовых слоев, прослоев и других форм залегания скоплений этого минерала. Область гидратации ангидрита и перехода его в гипс распространяется как выше соляного зеркала, так и ниже его в зависимости от условий доступа воды к ангидриту, конкретных возможностей водообмена. На периферии соляных залежей и других участках, где соляное зеркало сечет пласти каменной соли, гидратация гипса может протекать на десятки метров ниже плоскости соляных зеркал соляных пластов.

На явления гипергенеза калийных солей впервые в Советском Союзе обратил внимание в 1927 г. П. И. Преображенский, указав на случаи замещения в верхней части карналлитовой зоны Верхнекамского месторождения карналлита сильвинитом. Е. Э. Разумовская, изучавшая красящие вещества соляных пород,<sup>\*</sup> установила, что сильвин в верхних частях калийных пород в качестве красящих включений содержит тот же материал, что и карналлит, и высказала соображения, что этот сильвинит возник за счет преобразования карналлита при воздействии на него проникших сверху подземных вод.

По данным бурения ряда разведочных скважин А. А. Иванов установил локальное распространение верхних сильвинитов и отметил некоторые их особенности, в частности специфику их окраски. Кроме того, он первым указал на резкое уменьшение мощности покровной соли в скважинах, встретивших верхние сильвиниты, которые он рассматривал как своеобразные продукты выщелачивания и именовал «сильвинитовой шляпой». Подобное мнение об их природе разделял Ю. В. Морачевский, называвший процесс их образования «сильвинитизацией выщелачиванием».

Обобщив значительный фактический материал по геологии и литологии Верхнекамского месторождения, А. А. Иванов дал следующую характеристику сильвинитов гипергенного происхождения [133].

Сильвинитовая шляпа на Верхнекамском месторождении приурочена главным образом к сводам и присводовым частям брахиантиклинальных структур. Наиболее широко она распространена в Соликамском и Березниковском районах. Сильвиниты выщелачивания развиты в значительной части стратиграфического разреза (от пласта В до пласта К карналлитовой зоны). Общая мощность пород сильвинитовой шляпы колеблется от 1 до 32 м. Гипергенный характер согласуется с тем, что площади их распространения совпадают с местами значительно приподнятых положительных структур. Покровная каменная соль на этих участках имеет резко пониженнную мощность либо вовсе отсутствует, и под глинисто-мергелистыми породами терригенно-карбонатной коры выветривания залегают те или иные горизонты карналлитовой зоны.

Соляные породы сильвинитовой шляпы представлены сильвином и галитом, нередко с незначительными примесями карналлита. Петрографическое изучение отдельных образцов пород сильвинитовой шляпы выявило ряд признаков гипергенного происхождения их, в частности наличие пластинчатых хорошо образованных кристаллов карбонатов, образование которых сопровождало разложение карналлитов.

К гипергенным продуктам разрушения калийных пород относятся так называемые «псевдосильвиниты» — каменная соль, окрашенная окислами железа, входившими в состав примесей сильвина. Ю. И. Лупиновичем и В. З. Кисликом [249] в зоне выклинивания второго калийного горизонта Старобинского месторождения был прослежен переход неизмененных сильвинитов в лишенные полностью хлористого калия псевдосильвиниты. Последние, по мнению указанных ученых, представляют собой своеобразную псевдоморфозу галита по сильвину, причем красящее вещество захвачено галитом при замещении сильвина. В ряде скважин на Старобинском месторождении, где граница соленосной и надсолевой толщ проходит непосредственно по калийному горизонту, нижняя часть его сохранилась неизменной, а верхняя представлена псевдосильвинитами.

Минеральный состав неизмененных сульфатных калийно-магниевых пород и продукты гипергенного их происхождения по сравнению с хлоридными более разнообразны. Главные составляющие сульфатных калийных пород минералы — лангбейнит, кайнит, кизерит, галит, сильвин, карналлит, полигалит — в различных количественных сочетаниях образуют разновидности трех типов пород лангбейнит-кайнитового ряда: существенно лангбейнитовых, лангбейнит-кайнитовых и кайнитовых. В процессе гипергенеза в силу неодинаковой способности растворо-

ряться преобразование полиминеральных пород протекает сложно.

В соляной части коры выветривания отмечаются различные признаки разрушения: повышенная трещиноватость, кавернозность, наличие прожилков и гнезд вторичных солевых минералов. Глубина современных солевых кор выветривания простирается на десятки, а иногда и сотни метров ниже поверхности соляной залежи. При прослеживании сверху вниз замечается определенная зональность размещения ассоциаций вторичных минералов. В самой верхней части, на границе с «соляным зеркалом», развиты гипс, мирабилит, сингенит. Глубже появляются астраханит, глазерит, наряду с которыми отмечаются шёнит и эпсомит. В нижней части измененной гипергенезом зоны преобладают леонит и вторичный кайнит.

До недавнего времени изучение коры выветривания сульфатных месторождений проводилось в основном литологическими и гидрогеохимическими методами. В последнее время Т. Д. Аксеновой и М. Г. Валяшко выполнены комплексные исследования зоны гипергенно измененных сульфатных пород на одном из участков Калушского месторождения. Помимо геологического изучения Т. Д. Аксеновой дана физико-химическая и термодинамическая оценка условий гипергенного преобразования сульфатных калийных минералов с применением экспериментального моделирования процессов выщелачивания. В результате показано, что в условиях гипергенеза шёнит способен развиваться по леониту, астраханиту; эпсомит — по шёниту, леониту, астраханиту; глазерит — по шёниту; астраханит и шёнит могут переходить друг в друга и в тенардит, последний же, захватывая воду, превращается в мирабилит.

Опыты по экспериментальному выщелачиванию кайнита растворами хлористого натрия показали, что по мере увеличения количества воздействующего раствора состав конечной жидкой фазы меняется от соответствующего на диаграмме полю кристаллизации кайнита до отвечающего фигуративной точке состава кайнита. В твердой фазе при 20°C кристаллизуются леонит, шёнит, астраханит, тенардит. Опыты по выщелачиванию лангбейнита при температурах его неустойчивости показали, что во всех случаях фигуративные точки состава последних фаз обнаруживают тенденцию к смещению сначала к равновесным, а затем к отвечающим составу лангбейнита. В твердой фазе при 20°C кристаллизовались кайнит, шёнит, астраханит, леонит; при 15°C — кайнит, шёнит, эпсомит, астраханит, глазерит; при 10°C — кайнит, шёнит, эпсомит, астраханит.

Общий вывод из экспериментальных исследований Т. Д. Аксеновой сводится к тому, что при выщелачивании инконгруэнтно растворяющихся солей в твердой фазе кристаллизуются новые минералы в той последовательности, в какой жидккая фаза проходит через поля кристаллизации на диаграмме

$\text{SO}_4^{2-}$  —  $\text{Mg}^{2+}$  —  $2\text{K}^+$ , а при увеличивающемся количестве воздействующего рассола состав жидкой фазы меняется от равновесного относительно исходной твердой фазы до отвечающего ей по соотношению солей.

Геологическими наблюдениями и специальными исследованиями (различными методами) показано, что соляное зеркало только для конгруэнтно растворяющихся солей (главным образом, для каменной соли) представляет собой практически резкую границу (плоскость) между зоной гипергенеза и расположенной ниже зоной остаточных проявлений зоны общего метаморфизма. Для солей, неконгруэнтно растворяющихся (карналлит, канинит, лангбейнит и др.), оно разделяет зону гипергенеза на две подзоны: верхнюю, существенно терригенно-карбонатную, и нижнюю, солевую. Гипсовая шляпа, а для сульфатных пород мирабилитовая и глазеритовая, формирующиеся за счет кристаллизации из растворов, часто занимают между ними промежуточное положение.

## § 6. Кальцитизация, сульфатизация пород и другие литогенетические процессы

В терригенных и карбонатных породах широко распространены карбонатные образования (кальцитовые жилы, натечные формы, карбонатные туфы и т. п.), связанные с выпадением из водных растворов карбоната кальция. Для понимания геохимических закономерностей кальцитизации пород существенное значение имеет зависимость растворимости карбоната кальция (кальцита) от различных факторов. Она обусловлена прежде всего парциальным давлением  $\text{CO}_2$ . Экспериментально установлено, что с увеличением его от 0,00317 до 0,106 кгс/см<sup>2</sup> (это соответствует повышению содержания свободного углекислого газа с 6,0 до 200 мг/л) растворимость кальцита увеличивается с 148 до 455 мг/л, т. е. в три раза. Некоторые данные о количестве растворившегося кальцита в зависимости от парциального давления углекислого газа приведены в табл. 8.

Растворимость кальцита в воде очень зависит и от температуры. При давлении  $p_{\text{CO}_2} = 0,0032$  кгс/см<sup>2</sup> и при изменении температуры в ней могут раствориться следующие количества кальцита, мг/л: 0°C — 81; 5°C — 75; 10°C — 70; 15°C — 65; 20°C — 60; 25°C — 56. Эта же закономерность уменьшения растворимости кальцита при постоянных значениях парциального давления  $\text{CO}_2$  выдерживается и при высоких температурах и давлениях. Г. Мори [411] измерил растворимость кальцита в воде и в 7%-ном растворе двуокиси углерода при температуре 500°C и давлении 1000 бар, которая составила соответственно 120 и 940 г/т. При комнатной температуре растворимость кальцита в 7%-ном растворе двуокиси углерода около 3300 г/т.

Таблица 8

## Растворимость кальцита в присутствии углекислого газа при 25°C

Парциальное давление $\text{CO}_2$ , кгс/см <sup>2</sup>	Содержание, моль/100 г воды		Кол-во растворившегося кальцита, мг/1000 г
	углекислого газа в растворе	гидрокарбоната кальция	
0	0	—	15
0,00126	0,000041	0,0008	80
0,0602	0,00197	0,0033	330
0,0985	0,00320	0,0037	370
0,5406	0,01760	0,0073	730
0,9665	0,03272	0,0091	910

Влияние солей на растворимость кальцита сложно: с ростом солесодержания сначала происходит возрастание растворимости, затем ее уменьшение. Максимум растворимости (около 4,0 г/л кальцита при  $p_{\text{CO}_2} = 2$  кгс/см<sup>2</sup>) отмечается в 6,5%-ном растворе хлористого натрия, что почти вдвое превышает растворимость кальцита в чистой воде при том же парциальном давлении. Высококонцентрированные растворы хлористого натрия (26—28 вес. %) по растворимости в них кальцита практически не отличаются от чистой воды.

Геохимические закономерности кальцитизации (обескальцивания) пород обусловливаются в основном совокупным влиянием трех отмеченных выше факторов — температуры, парциального давления  $\text{CO}_2$  и минерализации растворов. Температура недр с глубиной постепенно повышается. Следовательно, с увеличением глубин залегания подземных вод их растворяющая способность по отношению к кальциту в целом понижается. Однако на определенных интервалах эта общая тенденция нарушается. Такими интервалами являются газогеохимические зоны, в пределах которых происходит более или менее интенсивная генерация углекислого газа и где распространены соленые воды с минерализацией 40—80 г/кг. Выше и ниже указанных зон могут при этом происходить процессы гидрохимической кальцитизации пород. Наиболее мощно они проявляются при дегазации высокотемпературных растворов метаморфогенного генезиса. В качестве характерного примера можно указать на верхнемеловые песчаники Карпат или каменноугольные известняки Северного Тянь-Шаня, многочисленные трещины в которых выполнены кальцитом. Верхняя зона гидрохимической кальцитизации пород приурочена к гидродинамическим зонам активного и замедленного водообмена, в пределах которых содержатся воды с минерализацией до 30—40 г/л.

В некоторых районах земного шара интенсивное образование вторичных карбонатов за счет деятельности подземных вод

происходит в почвенных и подпочвенных отложениях и даже на поверхности земли. Местами (запад Русской равнины, Прибалтийские республики) эти карбонаты образуют значительные скопления, достигающие мощности 9—10 м.

Нами уже отмечалось [356], что формированию таких скоплений способствовали наличие материнских (коренных) карбонатных пород, большая карбонатность ледниковых образований, достаточная водообильность четвертичных отложений и коренных карбонатных пород и возможность выхода вод на поверхность. Выпадение кальцита происходило при выделении из воды углекислого газа, которым особенно обогащен почвенный воздух, и при изменении температуры подземных вод восходящих родников. Какое-то влияние, вероятно, оказывали испарение и биогенные процессы. С биогенными процессами (например, на контакте вода—нефть) связано формирование локальных участков кальцитизации пород. Песчаники с карбонатным цементом при этом возникают даже в терригенных толщах, практически полностью лишенных карбонатов.

В значительно меньших масштабах в земной коре протекают процессы гидрохимической доломитизации пород. Наиболее благоприятные условия для них создаются на участках длительного контактирования известняков с высокоминерализованными магнезиальными растворами при повышенных температурах и давлениях. Г. И. Теодорович [327] и Е. В. Посохов [265] указывают, что доломитизация происходит по реакции Гайдингера. В. И. Гуревич отдает предпочтение реакции Мариныка и считает, что эта реакция приводит к образованию вод хлоркальциевого типа.

Образование вторичных сульфатов, выпадающих из подземных вод, сопряжено с существованием двух геохимических барьеров — гидрохимического и температурного.

Эффект высоливания гипса наиболее четко прослежен в верхних частях соленосных формаций, где вторичный гипс связан с подземным выщелачиванием соляных пород водами атмосферного происхождения. На Старобинском месторождении калийных солей такая природа вторичного гипса подтверждается следующими фактами [359].

1. Вторичный гипс везде встречается над соляным зеркалом и, строго говоря, не согласуется со стратиграфическим положением горизонтов глинисто-мергелистой толщи, перекрывающей соленосные пласти. Зона отложения вторичного гипса находится приблизительно в области расположения выщелоченных нулевых калийных горизонтов, но не везде с ними совпадает. Это обстоятельство указывает на то, что образование вторичного гипса не связано с этапом формирования месторождения.

2. Зона распространения вторичного гипса сопряжена со всем комплексом явлений, диагностируемых как следствие под-

земного выщелачивания (образование брекчий, микросбросов и других видов микродислокаций, развитие гематитовых прослойков, глинисто-карбонатно-сульфатных «корочек» и «лепешек»).

3. Незначительное содержание сульфат-иона в породах соленосной свиты вряд ли могло способствовать неоднократному состоянию перенасыщения вод сульфатами в постседиментационный этап их миграции.

4. Зона распространения вторичного гипса контролируется геоморфологическим фактором и залегает на глубинах не более 280—350 м.

Вторичные образования гипса отсутствуют в нижней части глинисто-мергелистой толщи. Это явление, вероятнее всего, обусловлено спецификой поведения гипса в коре выветривания соленосной толщи.

Известно, что растворимость гипса  $\text{CaSO}_4$  в растворах хлористого натрия сначала растет (до 7 г/л  $\text{CaSO}_4$  при содержании в растворе 125—150 г/л  $\text{NaCl}$ ), а затем падает (до 4 г/л  $\text{CaSO}_4$  при насыщении раствора  $\text{NaCl}$ ). В нормальном гидрохимическом разрезе надсолевой толщи содержание хлористого натрия уменьшается с глубиной; следовательно, в какой-то ее части образуется промежуточная зона максимальной растворимости гипса: рассолы, движущиеся вниз от земной поверхности или вверх от соляного зеркала, будут растворять гипс; рассолы же, мигрирующие в обратных направлениях, будут его выкристаллизовывать. Таким образом, в надсолевой толще над зоной максимальной растворимости гипса существует своеобразная «гидрохимическая ловушка» для гипса, меняющая свое положение во времени.

Сульфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, поэтому в подземных условиях практически не образуют вторичных минералов (за исключением соляных пород). Сульфаты стронция и бария (а также гипс и ангидрит при температуре 500—600°C и давлении, соответствующем геотермическому градиенту 50°/км) характеризуются повышенной и примерно одинаковой растворимостью. При понижении температуры максимально падает растворимость барита (с 0,1 вес.% при 600°C до 0,001 при 75°C). Минимумы растворимости, соответствующие температуре 320 и 250°C, имеют сульфаты кальция и стронция, причем для последнего этот минимум выражен значительно слабее. Второй минимум растворимости соответствует температуре 0°C. Следовательно, при охлаждении насыщенных сульфатами растворов до 320°C может выпадать сульфат кальция, а до 250°C — сульфат стронция. Повторное выпадение сульфата кальция начнется при температуре ниже 55, а сульфата стронция — ниже 80°C. Барит может осаждаться во всем интервале термобарических условий. При повышении температуры насыщенных растворов выпадает только ангидрит (в интервале 50—320°C).

Если сульфаты кальция, реже стронция, еще могут образовывать низкотемпературные жильные минералы, то жильные бораты и фосфаты в условиях зоны катагенеза практически неизвестны. Бор даже в соленосных отложениях находится в рассеянном состоянии, сосаждаясь с карбонатами кальция и магния, обогащая глинистые прослои в солях и т. п. Наиболее растворимы в воде борная кислота  $\text{HBO}_3$  и бораты щелочей (например, бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Значительно менее растворимы бораты и боросиликаты. Нахождение в числе жильных минералов таких боросиликатов, как датолит, аксинит, турмалин и другие, свидетельствует о том, что они отлагались из кремнекислых растворов. Боросиликаты выпадают из гидротермальных растворов при температуре 400—250°C [329]. Подробнее высокотемпературные процессы освещены в гл. IX.

Гематитовые прослои представляют собой остаточные образования гипергенного разрушения карналлит- или сильвинодержащих соляных пластов [249, 359]. Гематитовое вещество составляет в них незначительную часть (чаще в пределах одного-двух десятых процента), остальное принадлежит глинистым минералам, карбонатам, гипсу (ангидриту), одна часть которых является остаточными, а другая возникшими при гипергенезе. Состав гематитовых прослоев, во-первых, наследует особенности состава и строения разрушенного пласта калийных пород, а во-вторых, отражает степень гипергенного разрушения и преобразования комплекса первичных и стадийно возникающих вторичных веществ.

Впервые правильная генетическая трактовка природы гематитовых прослоев была дана А. Е. Ходьковым в 1958 г. на примере Старобинского месторождения. До этого гематитовые прослои литологами принимались за седиментационные образования. В 60-х годах состав, строение гематитовых прослоев и условия их геологического распространения были подвергнуты специальному анализу [359]. Наиболее полная публикация по этому вопросу была помещена в журнале «Советская литология» Ю. И. Лупиновичем, Б. З. Кисликом, Н. И. Зеленцовым, В. Н. Вишневским. Сейчас не вызывает сомнения, что горизонты с гематитовыми прослойками являются наиболее устойчивыми, наиболее длительно сохраняющимися в условиях гипергенеза остатками разрушенных подземным растворением калийных (карналлитовых и сильвинитовых) пластов. Это делает их незаменимыми вещественными признаками некогда бывшего существования калийных залежей.

В настоящее время далеко не закончены дискуссии о происхождении соляных отложений, источниках вещества, участвующего в галогенезе, характере физико-географических и структурных условий галогенеза. Окончательное решение многих вопросов теории галогенеза зависит от объективности информации относительно распространенности в геологическом прошлом

галогенных отложений. В этом отношении многое еще не сделано. К сожалению, многие литологи и до настоящего времени руководствуются упрощенной логической схемой, согласно которой галогенные отложения возникли и существовали лишь там, где они распространены сегодня. Но если учесть масштабы тектонической перестройки платформенных блоков земной коры, неоднократную смену седиментационных и денудационных обстановок и связанные с этим огромные возможности гипергенного разрушения галогенных отложений, то фактическое отсутствие галогенных пород в осадочных формациях далеко не всегда доказывает отсутствие их в геологическом прошлом. Более того, геохимические показатели (бромхлорный коэффициент), полученные по ряду соляных месторождений, свидетельствуют о том, что многие из существующих ныне залежей сформировались в водоемах, питавшихся рассолами, образовавшимися за счет разрушения ранее существовавших соляных залежей. Например, весь сложный разрез среднеазиатских юрских галогенных отложений сформировался, по-видимому, за счет растворов выщелачивания более древних галогенных формаций.

До выяснения природы гематитовых прослоев фактически не было объективного критерия для диагностики давно исчезнувших при гипергенезе калийных залежей. Теперь он имеется. В упомянутой выше работе [249] со всей убедительностью показано огромное теоретическое и практическое значение учета распространения в осадочных отложениях горизонтов с гематитовыми прослойками. Авторам удалось по гематитовым прослоям установить, что площади седиментации калийных горизонтов на Старобинском месторождении значительно превосходили территорию их современного распространения. Они вполне резонно утверждают, что гематитовые прослои развиты и в других районах и что «при проведении поисковых работ на калийные соли необходимо обращать внимание на наличие в разрезе гематитовых образований, поскольку их присутствие может свидетельствовать о том, что процесс галогенеза в данном районе доходил до стадии садки калийных солей». Изучение условий залегания и распространения гематитовых прослоев может в комплексе с другими геологическими данными восстанавливать особенности галогенеза, важные для поисков калийных и магниевых солей.

## § 7. Вторичное минералообразование в системе порода—вода—нефть (газ)

В системе порода—вода—нефть (газ) все компоненты генетически связаны: вода влияет на состав и свойства углеводородов, а те в свою очередь изменяют физические свойства и химический состав подземных вод, что способствует протеканию

эпигенетических процессов минералообразования. Некоторые компоненты пород (глинистые частицы, окисные формы элементов, сульфаты) в свою очередь могут влиять на различные углеводородные и неуглеводородные соединения нефтяных и газовых залежей. В пределах водонефтяного (газоводяного) контакта (ВНК, ГВК) геохимические изменения протекают в тройной системе порода—вода—нефть (порода—вода—газ). Отсюда следует важный вывод, что геохимические изменения в зоне ВНК (ГВК) должны быть более сильными по сравнению с аналогичными явлениями в пределах залежи и водоносного участка за пределами залежи. Эта эмпирически установленная закономерность подтверждается многочисленными наблюдениями в пределах всех трех участков нефте- или газоносных пластов.

Так как нефть и газ не являются электролитами, они замедляют протекание геохимических процессов в среде, насыщенной ими, вследствие чего наблюдается повышение пористости и проницаемости нефтеносных пластов по сравнению с водоносными. За пределами залежи процессы подземного растворо- и минералообразования в значительной мере интенсифицируются. Это приводит к падению пористости и проницаемости отложений в контурных частях месторождений.

Вследствие ухудшения фильтрационных параметров этих отложений при эксплуатации нефтяных месторождений зачастую перемещения ВНК не наблюдается. Так, М. А. Жданов [120] указывает, что разработка подкирмакинской свиты Бинагадинского месторождения на Апшеронском полуострове в течение 50 лет не вызвала изменений положения ВНК, хотя давление в залежи снизилось с 60 до 5 кгс/см<sup>2</sup>.

При окислении нефти может образоваться битумный экран, представленный как высоковязкой нефтью, так и твердыми битумами. Зоны древних ВНК, в пределах которых поровое пространство песчаников и алевролитов заполнено неподвижным битумоидом, выявлены, например, на Ромашкинском месторождении и описаны В. А. Регушем [277]. В приконтурной зоне залежи нефти в карбонатных отложениях верхнего девона Припятской впадины обнаружен вторичный галит, практически полностью выполняющий все поры и каверны [293].

Можно предполагать выпадение вторичного кремнезема вблизи ВНК. Содержание водорастворенного кремнезема уменьшается с 40—50 (внутриплатформенные впадины) и 200—300 (предгорные прогибы) до 10 мг/л и менее в контурных водах нефтяных месторождений [145]. Если залежь окружена жесткими водами, содержащими кальций, то при повышенных температурах продуцирования углекислого газа может образоваться более или менее мощная зона кальцитизации пород. В работах ряда авторов [126, 266 и др.] показано существование генетической связи между степенью изменения контактов терригенных зерен,

содержанием регенерационного кварца в терригенных пластиах-коллекторах и наличием в них скоплений нефти, а в зоне ВНК отмечено увеличение содержания анатаза и усиление процессов каолинизации полевых шпатов.

В покрышках над залежами нефти весьма часто отмечаются повышенные содержания сульфидов, образующихся при реакциях взаимодействия сероводорода, возникающего при окислении нефтяных углеводородов сульфатами, с микрокомпонентами — металлами подземных вод и пород. При взаимодействии сероводорода с молекулярным кислородом или с породами, обогащенными окисным железом, образуется самородная сера. Особенно интенсивно этот процесс протекает в карбонатных толщах, так как они геохимически более благоприятны для накопления сероводорода (в терригенных толщах с существенной примесью глинистого материала накапливаются преимущественно сульфиды железа). При окислении серы может образоваться вторичный гипс. Восстановление окисного железа сопровождается появлением вторичного глауконита, магнетита, шамозита, сидерита и других минералов, а также осветлением пород. Среди минералов железа особый интерес представляет сидерит, так как он образуется при взаимодействии закиси железа с углекислотой, которая в свою очередь является побочным продуктом процессов окисления углеводородов.

Особенностью многих реакций, протекающих при воздействии нефтяных углеводородов, является одновременное образование нескольких минералов. Так, при сульфатредукции образуются сульфиды, карбонаты, а породы теряют гипс.

В приповерхностной зоне над нефтяными залежами основной вторичный минерал — кальцит. В. А. Ковда еще в 1956 г. отмечал, что в почвогрунтах, лежащих над положительными структурами Апшеронского полуострова, содержащими нефть, концентрация углекислого кальция повышается более чем в два раза по сравнению с фоновым средним его содержанием. В приповерхностных отложениях над Битковским месторождением нами найден также сидерит. В этой зоне весьма часто обнаруживаются самородная сера, вторичный гипс и некоторые другие минералы.

При диагностике вторичных минералов, образование которых связано с существованием залежей нефти и газа на глубине, целесообразно использовать отмеченные выше особенности парагенетических и генетических ассоциаций, а также явление эпигенетической зональности минералообразования. Для вторичных минералов характерны примеси редких элементов и высокое содержание углеводородов [196, 229] в составе газово-жидких включений [106, 369]. Весьма эффективным мы считаем также изотопный метод. С целью более достоверного обнаружения залежей нефти и газа нами предложено определять изотопный состав углерода углекислого газа, а также изотопный состав

углерода и кислорода карбонатов кальция и железа. О продуктивности структур при этом судят по значению изотопных отношений  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ . Результаты использования метода иллюстрируются табл. 9.

Таблица 9

Изотопные отношения углерода и кислорода карбонатов из водонефтеносных пород Предкарпатья

Минерал	Глубина отбора пробы, м	Изотопные отношения	
		$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
Битковское нефтяное месторождение			
Кальцит	0,5	490,0	91,3
"	4,0	490,5	93,2
"	15,0	491,0	92,1
Сидерит	4,0	491,0	92,7
"	15,0	490,5	91,4
Кальцит+сидерит	1,0	490,2	91,5
То же	10,0	490,7	92,0
"	20,0	491,0	92,1
"	25,0	491,2	92,2
Делятинская водоносная структура			
Кальцит+сидерит	1,0	489,1	89,1
То же	5,0	489,5	89,2
"	10,0	489,0	89,3
"	15,0	488,9	89,0
"	20,0	488,9	89,5
"	25,0	489,3	89,3

Из рассмотрения данных таблицы видно, что при отсутствии в недрах нефтегазовых скоплений отношение  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  не превышает 489,5 (понижаясь до 488,9), а отношение  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  соответственно не выходит за пределы 89,0—89,5, т. е. вторичные карбонаты над «пустыми» структурами обеднены легкими изотопами по сравнению с карбонатами, отобранными над продуктивными структурами.

Эпигенетические изменения пород, происходящие под воздействием залежей нефти и газа, необходимо учитывать при интерпретации гидрохимических и газовых показателей нефтегазоносности. Газы и органические вещества, мигрируя из залежей, активно воздействуют на породу, в результате чего сами окисляются. Этими обстоятельствами объясняется тот факт, что над некоторыми месторождениями нефти и газа даже вблизи залежей не устанавливается газовых аномалий, зато обнаруживаются заметные вторичные изменения пород. Минералогические критерии нефтегазоносности более детально автором

изучены на примере некоторых нефтегазоносных бассейнов Украинской ССР [41]. Для территории Днепровско-Донецкой впадины четко выделяются два нефтегазоносных комплекса (визейский и верхнекарбоновый — нижнепермский), отличающиеся друг от друга особенностями эпигенетических изменений пород. Основную причину отличий мы видим в более сильной подверженности воздействию гипергенных факторов на породы второго комплекса по сравнению с первым, породы которого носят следы преимущественно катагенных преобразований. Зональное распределение вторичных минералов установлено вокруг многих нефтяных и нефтегазовых месторождений Днепровско-Донецкой впадины (Гнединцы, Леляковское, Глинско-Розышевское и др.).

При изучении минералогических показателей нефтегазоносности внутренней зоны Предкарпатского прогиба особое внимание мы уделяли минералам тяжелой фракции. По характеру распределения значений коэффициентов правдоподобия все минералы этой фракции нами подразделены на три группы:

- 1) минералы, высокие содержания которых характерны для продуктивных структур, а низкие — для «пустых» (pirит, глауконит);
- 2) минералы, низкие содержания которых характерны для продуктивных структур, а высокие — для «пустых» (магнетит, ильменит, лейкоксен);
- 3) минералы, низкие и высокие содержания которых характерны для продуктивных структур, а средние — для «пустых» (гидроокислы железа, ставролит).

По численному значению средней эмпирической погрешности классификации все минералы составляют ряд: магнетит, пирит, ильменит, гидроокислы железа < ставролит < лейкоксен, глауконит, т. е. наиболее информативны минералы железа.

На основании использования метода линейной дискриминантной функции было показано, что единичные анализы минерального состава пород правильно диагностируют 77,5% всех «пустых» и 63% продуктивных структур [146]. Основным диагностическим минералом при этом оказался пирит.

---

## ФЛЮИДОГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ СКЛАДЧАТЫХ СТРУКТУР И ИЗМЕНЧИВОСТИ СОСТАВА ГАЛОГЕННЫХ ПОРОД

### § 1. Общие положения

В ходе седиментационного процесса в наслаждающихся осадках накапливаются различные по происхождению, механическому и химическому составу вещества, и характер последних накладывает свой отпечаток не только на состав и строение, но и на область распространения первично образующегося осадка.

При всех различиях седиментационный процесс обладает существенной общей чертой: многократным преобладанием горизонтальной составляющей образуемых наслаждений относительно вертикальной. Как известно, это обусловлено спецификой гидрологического режима бассейна седиментации. Исключительная подвижность жидкой фазы, способность конвекционного выравнивания («нивелирования») даже в ничтожной мере различающихся по относительной объемной массе ее частей вместе с факторами волнового и иного механического воздействия приводят к тому, что поступающие в бассейн или образующиеся в нем самом более или менее тонко- и мелкозернистые частицы стремятся занять как можно большую площадь. Поскольку морские осадкообразующие водоемы как элементы глобальной структуры обладают достаточно обширными площадями, то и седimentирующееся осадочное вещество выстилает огромные площади. Лишь в прибрежных частях, где происходят интенсивная переработка и дифференциация вещества, от берега к более глубоким частям бассейна отмечается более резкая смена разновидностей осадков.

Фациальная выдержанность осадков по простианию, таким образом, является прямой функцией режима седиментации. Образование небольших локальных тел с чуждым или резко отличным составом, текстурой и структурой седиментационным путем, как правило, невозможно. Гидрологический механизм, определяющий режим седиментации, не обладает необходимыми для этого возможностями; напротив, тенденция распространения наслаждения на максимальную площадь дна в ходе седиментации обуславливает ликвидацию и «залечивание» локальных нарушений сплошности седиментационных образований.

Известно, что седиментация — лишь начальный этап формирования осадочных пород. Становление их происходит в про-

цессе сложного и иногда очень длительного изменения состава, структуры и текстуры осадков на стадии общего метаморфизма: диагенеза, катагенеза, собственно метаморфизма. Есть много работ, которые обстоятельно описывают петрографо-минералогическую сторону указанного процесса. Однако даже в самых лучших из них явления преобразования рассматриваются в отрыве от специфики движения главного преобразующего фактора — водных растворов. Если судить по работам большинства литологов, то может показаться, будто и не существует специфических, свойственных лишь этапам общего метаморфизма форм массопереноса, определяющих пространственную направленность развития присущих им геохимических и минералогических процессов и, следовательно, предопределяющих пространственное положение тел, возникающих в ходе этих процессов.

Как и в седиментогенезе, в процессах общего метаморфизма определяющим фактором пространственного направления изменения осадочного вещества является механический режим водных масс. Но если для первых это режим поверхности водоема, т. е. гидрологический, то для вторых это режим подземных вод и других флюидов (газы, нефть) \*. Вода и другие флюиды движутся в них по законам флюидогеодинамики, определяющим специфическое размещение векторов движения воды и других флюидов в уплотняющемся осадочном комплексе, в совокупности рисующее нам в самом общем виде пространственную картину массопереноса в виде преобладающее латерально-центростремительного стягивания флюидов в пределах некоторых ореолов к расположенным внутри их участкам разгрузки, в которых флюиды движутся снизу вверх. Существует (в общем) корреляция первых с площадями уплотнения и опускания; вторых — с положительными структурами. Флюидогеодинамика обусловливает различие разрезов толщ по характеру пространственной направленности и интенсивности геохимических преобразований: на площадях латеральной миграции (по напластованию) флюиды движутся в пределах узкой стратиграфо-литологически однородной пачки слоев и существенных геохимических противоречий не возникает; на участках разгрузки, где флюиды движутся из нижних зон в верхние, на их пути могут встретиться различные по составу и геохимической природе обстановки и, следовательно, вероятность химических взаимодействий резко увеличивается. Зоны разгрузки оказываются наиболее геохимически активными.

Поскольку флюидогеодинамические процессы развиваются как функция уплотнения, литификации (но нередко и с участием

\* Но, конечно, не инфильтрационно-проточный режим, свойственный водам кор выветривания и молодых платформенных скоплений пористых осадков суши (аллювий, конусы выноса и др.). Такой режим не действует в толщах, претерпевающих стадию общего метаморфизма.

геохимических процессов, например при термокаталитическом выделении газов, освобождение углекислого газа при разложении и силикатизации карбонатов и др.), интенсивность, характер и результаты их проявлений для каждого осадочного комплекса своеобразны. Однако общий характер и основные черты флюидогеодинамики во всех случаях одинаковы, поэтому проблемы непостоянства, невыдержанности состава пород по профилю можно решать лишь с учетом их специфики.

Известно замечено, что при совершенной выдержанности строения осадочных отложений, например калийных горизонтов Верхнекамского или Старобинского месторождений, когда однотипные разрезы прослеживаются на километры и десятки километров, на небольших расстояниях породы в них нередко резко отличны и с трудом сопоставимы. Иначе говоря, в природе наблюдается реальное противоречие между исключительной фациальной выдержанностью осадочных, в данном случае калийных, пород в масштабах калиеносных бассейнов и резкой изменчивостью состава, структур и текстур пород на коротких расстояниях.

Фациальная выдержанность отражает характер седimentации, изменчивость же на малых расстояниях — специфику послеседиментационных этапов. Фациальная выдержанность обусловлена, как указывалось выше, выравнивающими, «нейтрализующими» осаждающееся вещество по площади дна механизмами динамики вод гидрологического объекта; изменчивость на коротких расстояниях объясняется спецификой структуры флюидогеодинамического массопереноса и связанным с ней размещением по площади локальных участков очагов разгрузки, функционировавших на стадиях общего метаморфизма.

Флюидогеодинамический механизм массопереноса представляет собой внутриинформационный процесс. Он зарождается как проявление разрешения механических противоречий гетерогенной, сложенной неравномерными по составу и физическим свойствам массы пород, неустойчивой в поле давления, формирующегося под действием гравитационных сил. В процессе диагенеза, катагенеза и собственно метаморфизма более легкие составляющие осадочной системы (первоначально захваченная вода бассейна, флюиды, продуктирующиеся в ходе химических реакций) выделяются, отделяются, стягиваются из зон уплотнения к зонам разгрузки. Двигаясь по законам флюидогеодинамики, они химически взаимодействуют со встречаемыми по пути флюидами и породами. Таким образом, и движение (массоперенос), и геохимико-минералогические преобразования — две стороны (физико-механическая и химическая) единого процесса взаимодействия вод и пород. Очевидно, конкретный вид и динамики и химии процесса зависит от реальных особенностей той или иной осадочной системы, ее состава, строения, скорости формирования, внешних тектонических условий и т. д. В при-

роде возможно огромное разнообразие явлений, и детальный анализ рассматриваемой проблемы должен вестись на конкретных примерах. Заметим лишь, что калийные месторождения — очень благоприятные объекты для показа роли как гидрологического массопереноса в формировании фациальной выдержанности, так и флюидогеодинамики в формировании характера изменчивости.

Сторонникам объяснения изменчивости исключительно за счет фациальных переходов приходится приписывать гидрологическому режиму бассейнов седиментации такие черты (например, длительное существование локальных участков водоема с резко отличными составом и минерализацией рапы), какие им не свойственны. Между тем локальное, наследуемое от горизонта к горизонту по разрезу размещение замещенных зон совершенно естественно объясняется флюидогеодинамикой, причем принимается во внимание разнообразный характер явлений преобразования — от изменения состава рапы на дне водоема до диагенетических и катагенетических, происходящих в толщах формирующегося соляного осадка.

Седиментационные и метаморфогенные процессы следует рассматривать в их взаимосвязи. Осаждающееся вещество накладывается на ранее образовавшееся, которое перекрывается и удаляется вглубь от дна бассейна, в связи с чем общий метаморфизм осадков, очевидно, представляет собой послеседиментационный процесс, выражает постумную fazу формирования. Поскольку процесс осадконакопления растягивается на весь период существования бассейна, который может варьировать от тысяч до миллионов лет, процессы общего метаморфизма в ранее отложившихся и погрузившихся отложениях протекают одновременно с седиментацией: на дне бассейна отлагаются осадки и в то же время в толще осадков идут метаморфические преобразования. Последние, как сказано выше, связаны с флюидогеодинамическим механизмом массопереноса, проявления которого обязательно сопряжены с переносом из нижних зон в верхние, в частности с выносом снизу на дно бассейна в зону седиментации более подвижных продуктов дифференциации вещества — главным образом жидких фаз, нередко суспензий, масс грязевых потоков и др. При попадании в бассейн этот материал частично рассеивается в водоеме, частично сразу же ассимилируется новым осадконакоплением и в конце концов вместе с материалом гипергенного генезиса оформляется в вещество новых наслоений.

Переплетение седиментационного и метаморфогенного в формирующемся осадочной толще в результате общего метаморфизма протекает как сложный и многообразный процесс преобразования первичных осадков и наложения на сохранившийся в той или иной мере осадочный субстрат вторичных образований в виде разнообразных слоеподобных, жильных и

цементирующих тел, измененных зон минералов, блоков замещенных пород и др. [362].

Проявлением взаимодействия генетических факторов является конвекционное спускание в зону диагенеза тяжелых маточных рассолов солеродных бассейнов. Процесс протекает в пределах распространения пористых, еще нелитифицированных осадков, а после образования сплошных водоупорных разделов может осуществляться лишь на участках флюидогеодинамических нарушений в период спада активности флюидогеодинамики. Наиболее интенсивно этот процесс протекает на подготовительной стадии развития солеродного бассейна, существенно влияя на изменение гидрохимических параметров надсолевых толщ.

Таким образом, возникает сложное переплетение разных генетических факторов: гипергенного, седиментогенного, метаморфогенного, причем не хаотически беспорядочное, а структурно организованное. Именно в результате взаимоналожения проявлений различных генетических факторов и создается противоречивая картина структурной и вещественной изменчивости пород на коротких расстояниях при хорошей выдержанности слоев и пачек в крупном плане.

Поэтому учение о стадийности образования осадочных пород следует понимать не упрощенно, а всегда иметь в виду возможность различных переходов, промежуточных и перекрещающихся явлений. Без учета сказанного останутся непонятными многие черты состава и строения осадочных толщ. Необходимо, однако, заметить, что в первом приближении, при самой грубой оценке эволюции осадочных толщ, положение о стадийном формировании осадочных пород на сменяющих друг друга этапах седиментации, диагенеза, катагенеза, собственно метаморфизма, вполне допустимо, ибо оно отражает действительный ход эволюции преобладающей массы вещества осадочных пород.

Гипергенез как составная часть экзогенных процессов своей разрушительной функцией, обусловленной деятельностью инфильтрационно-проточной динамики вод, ликвидирует результат сложной истории формирования осадочных отложений, а созидающей порождает множество различных по миграционной способности продуктов, наиболее подвижные из которых достигают конечных областей стока — морей — и увлеченные гидрологическими силами вступают в новый цикл осадконакопления. В этом главном своем проявлении гипергенез относится к позднему эпигенезу, а преобразования стадий общего метаморфизма — к раннему эпигенезу. Бывают, однако, случаи, когда образующиеся обычно под действием сил флюидогеодинамики конседиментационные антиклинальные складки, сложенные молодыми осадками, как острова подвергаются гипергенному разрушению, а продукты его сносятся в расположенные рядом участки седиментации; в этих случаях мы можем говорить

о своеобразном переплетении казалось бы далеких друг от друга генетических процессов: «позднеэпигенетический» гипергенез на локальных участках как бы врывается в обстановку седиментогенеза, нарушает ее сплошность. В таких случаях к переплетению вышеупомянутых генетических факторов добавляется еще новый — «ранний», «сингенетичный», «конседиментационный» гипергенез, который, с другой стороны, можно рассматривать лишь как некоторое осложнение седиментационного процесса.

Взаимодействия различных генетических факторов запечатлены в составе, структурах и текстурах пород и при надлежащем детальном изучении могут и должны с той или иной точностью быть диагностированы и охарактеризованы.

## § 2. Роль флюидогеодинамики в образовании складчатости соляных толщ

Хотя прошло 20 лет с тех пор, как впервые была выдвинута идея флюидогеодинамического механизма структурообразования, ее развитие далеко до завершения. Особо важное значение имеет окончательное выяснение механизма флюидогеодинамической деятельности в образовании малых и средних форм складок осадочных пород, а также установления доли участия в нем факторов, например бокового давления, рассматриваемых классической геотектоникой.

Напомним, что флюидогеодинамическое и классическое геотектоническое понимание складкообразования принципиально различны в самой основе подхода к решению проблемы. Согласно классической концепции складки — результат деформации твердых пород под действием внешних тектонических сил. Так как величина этих сил принимается априори достаточной (поскольку факт складкообразования налицо), то основное внимание в проблеме уделяется выяснению вопроса, каким образом горизонтально расположенная слоистая система различных по физико-механическим свойствам твердых пород под действием внешних механических сил приобретает складчатый структурный характер.

Флюидогеодинамика исходит из того, что складки представляют собой структуры, возникшие в процессе деформации сравнительно небольшими дифференциальными силами достаточно подвижных, способных легко деформироваться и обогащенных флюидами осадков. Поэтому флюидогеодинамика в равной степени уделяет внимание выяснению как условий, в которых вещество приобретает повышенную подвижность, так и природы и источников механических сил, возбуждающих его движение, приводящих к образованию складчатых форм.

Классическая концепция видит непосредственный импульс механического воздействия в толкательных силах жестких горных пород. Флюидогеодинамика признает активную, возбуждающую

складкообразование роль наиболее флюидных элементов системы осадка; чем механически прочнее, жестче элемент слоистой породы, тем он пассивнее в структурообразующем отношении; чем больше в слоистой системе литифицированных, твердых элементов, тем труднее она в целом поддается складчатой деформации.

При сравнении степени объективности классического геотектонического и флюидогеодинамического понимания причин и механизмов складкообразования следует, конечно, опираться на геологические факты, прямо свидетельствующие об обстановке и пространственных рамках складкообразования. В этом отношении весьма существенно помнить о широко развитой конседиментационной складчатости, бесспорно фиксирующей пликативную деформацию придонных толщ осадков, не прошедших, очевидно, полностью стадию литификации. Чрезвычайно важное значение имеет единство пространственного выражения структурно-тектонических форм складчатости и запечатленных в разного вида минеральных образованиях путей движения флюидов на стадии диагенеза и катагенеза, а говоря шире — со всем пространственным комплексом геохимических преобразований на стадиях раннего метаморфизма осадков.

Ранее нами [352] был сформулирован вывод о двух главных этажах (уровнях) и генетических типах складкообразования: 1) верхнем, раннем, связанном со стадией формирования осадка. Это — в целом конседиментационно-, диа-, катагенетическая стадия структурообразования, протекающая под активным воздействием флюидов уплотняющихся осадочных толщ; 2) нижнем, позднем, связанном с конечной стадией регионального метаморфизма и переплавлением твердых осадочных пород, протекающих на базе флюидогеодинамической активности, свойственной этапу глубинного метаморфизма и магматизма. Установление двух этапов активного структурообразования осадочных толщ должно способствовать правильному пониманию условий образования и выявлению специфики и вообще структурных форм, реально фиксируемых на разных глубинных уровнях для различных пород.

Если первый активный этап структурообразования развивается в толще формирующихся различных по составу субаквальных осадков до опускания, по-видимому, на глубину 1000 м, а возможно, и более, то условия протекания второго активного этапа уже существенно зависят от состава пород, ибо глубина перехода в пластически-текущее состояние разных пород неодинакова [354, 377]. Не исключено, что некоторые виды пород могут испытывать не одну, а две фазы активизации второго этапа, отвечающие разным fazam отделения флюидов или флюидизации породы в целом.

Твердая каменная соль способна пластически течь только при глубине залегания ее выше 1000—1200 м и при наличии

локальных давлений, превышающих здесь в два раза геостатические [377]. Наблюдаемые структуры соляных пород большинства пластовых соляных месторождений никогда не погружались на такие глубины и никогда не воспринимали внешнего давления, необходимого для состояния активной пластичности. В литифицированной соляной толще тем более неоткуда было появиться дополнительным, превышающим в два раза геостатические, сосредоточенным силам, необходимым для возбуждения складок течения. Поэтому структуры и текстуры течения, наблюдавшиеся в складках низших порядков соляной толщи, например Верхнекамского месторождения [91], не находят объяснения при допущении, что они формировались в твердых литифицированных породах. Таким образом, представление о дифференцированном движении в твердых породах отдельных, особенно незначительных по размерам, прослоев и слоев относительно других (например, сильвиновых относительно галитовых) под воздействием внешних давлений нереально.

Иное дело, когда осадочная система еще не литифицирована или не вполне литифицирована, когда в ней имеются слоистые элементы, более или менее уплотненные (окаменевшие), содержащие разные количества жидкостей и газов, и когда эта система находится под повышенным давлением. В этом состоянии отдельные составляющие слоистой системы могут прийти в движение при сравнительно небольших внешних механических воздействиях, ибо гетерогенная, разная по составу и фазовому состоянию, система обводненных (или переполненных газами) осадков приобретает в механическом отношении совершенно особые свойства, характеризующиеся резким и значительным снижением внутреннего трения и повышением активности ее элементов. Повышенное давление расслабляет связи и увеличивает подвижность всех элементов системы, особенно более флюидных. Это состояние может быть названо особым термином — геологической холодной «плазмой». В общем, повышение обводненности и интенсивности давления в осадке влечет за собой переход от более прочных к менее прочным связям, к снижению сил трения, что вместе с увеличением кинетической активности приводит к возрастанию деформативности осадка. В случае внедрения в какой-то ареал снизу находящихся под значительным давлением флюидов претерпевающие их импрегнацию объемы осадков при весьма затрудненном оттоке флюидов приобретают взвешенное состояние (подъемную силу).

Благоприятные условия для накопления флюидов и их механического напряжения создаются в системе осадков, состоящих из достаточно протяженных по латерали, чередующихся в вертикальном направлении слоистых водоупоров и коллекторов (разного размера для разного порядка составляющих элементов систем). Обычно для осадочных толщ — это чередующиеся слои (пласти) глинистых водоупоров и песчаных коллекторов.

Для соленосной толщи Верхнекамского месторождения, где слои песков отсутствуют, а слои и пласти глин мало развиты, роль слоев-коллекторов играют менее литифицированные разности. В продуктивной части разреза, в строении которой принимают участие различные по минеральному и гранулометрическому составу разновидности прослоев галита, сильвинита и карналлита, а в какой-то мере и глинистые прослои, процесс перекристаллизации протекал неравномерно и неодновременно. Вероятно, тонкозернистые прослои галита слеживались раньше, чем прослои более крупнозернистого галита, а прослои сильвина — раньше, чем галита и т. д.

Детали процесса литификации прослоев, слоев и пачек осадков, различающихся по минеральному составу, размеру и физико-механическим свойствам, требуют еще выяснения. Однако не вызывает никакого сомнения то обстоятельство, что в целом процесс растянут во времени и протекал неравномерно. Это вполне обеспечивало формирование на стадиях диагенеза и катагенеза системы чередующихся, неодинаковых по водопроницаемости слоев и пластов разного порядка. Фактический материал изучения современных соляных озер позволяет судить о том, что формирующиеся серии галогенных осадков на стадии диагенеза и катагенеза обладают свойствами флюидогеодинамической системы.

Пожалуй, самым важным доказательством флюидогеодинамической природы малых и средних складчатых структур соляных месторождений является фактически наблюдаемое единство геометрии (пространственного выражения) складчатости и структурно-текстурных следов флюидогеодинамической деятельности. Изучение особенностей структур и текстур низших порядков складчатости соляной толщи показывает, что главные пространственные черты складок полностью коррелируются с пространственно обозначенными следами движения рассолов. Речь идет о совпадении определенных направлений складок с расположением выполненных вторичными солевыми образованиями трещин-гидроразрывов, фиксирующих пути разгрузки рассолов. Поскольку не подлежит сомнению, что трещины образовывались только на стадии диагенеза и катагенеза, которые для соленосных толщ весьма кратковременны, то ясно, что и складки образовывались не позднее; иными словами, складки и выполненные солями трещины возникали одновременно, в результате единого процесса. Показательно, что нигде на соляных месторождениях не наблюдаются существенно деформированные трещины разгрузки; они везде сохраняют первоначально созданную ориентировку. Этот факт свидетельствует о том, что породы складок не претерпевали заметных более поздних пликативных деформаций, что, раз возникнув на стадиях диагенеза — катагенеза, они в дальнейшем геологическом времени существенно не менялись.

Таким образом, факты показывают, что складкообразование в соляной толще, например в сильвинитовой и карналлитовой зонах Верхнекамского месторождения, происходило на стадии формирования соляной залежи, когда в поверхностном водоеме еще отлагались осадки (следовательно, конседиментационно), а ниже дна его процессы литификации еще не завершились, осадочная система была в флюидогеодинамическом (а в этом смысле и в тектоническом) отношении активна. Очевидно, этот вывод имеет принципиальное значение. Наша трактовка не только не влечет за собой отрицания роли внешних факторов в структурообразовании, но, наоборот, облегчает понимание реальной возможности их действия.

Известны различные представления о влиянии на складкообразование бокового давления (например, для Верхнекамского месторождения со стороны Урала) и наклона пластов, а также попытки объяснения с этих позиций структур течения, зафиксированных в складчатости малых порядков. О нереальности этих представлений применительно к толщам литифицированных пород с физической точки зрения можно судить по сказанному выше. Иное дело, если иметь в виду флюидогеодинамическую систему. Если исходить из того, что складки первых трех порядков образовались в напряженной флюидогеодинамической системе, в которой частицы осадка и в целом вся участвующая в складкообразовании масса находились под действием давления снизу как бы во взвешенном состоянии, то, разумеется, естествен вывод, что для смещения такой облегченной и весьма подвижной системы в латеральном направлении требуется во много раз меньше внешних усилий, чем если бы она была в твердом, жестком, состоянии. Для такой системы обычного наклона серии осадков \* или некоторого импульса давления со стороны или сейсмичности может быть и достаточно, чтобы сместить образующиеся складки в направлении приложения давления. Поэтому мы принимаем положительную роль воздействия наклона осадочных отложений на образование форм складок, в частности Предуральского прогиба на приданье наклона на запад складкам Верхнекамского месторождения. Однако объясняем саму возможность реализации подобного влияния флюидогеодинамическим режимом.\*\*

Конечно, характер тектонических движений структур высшего (большего) порядка имеет немаловажное значение в создании условий зарождения, масштабов и форм реализации флюидогеодинамических внутриинформационных структур. Хотя

\* Вполне возможно, например, в формирующейся осадочной толще про-гибающейся Соликамской впадины смещение системы осадков со стороны крыльев структур в направлении ее осевой части.

\*\* Сам флюидогеодинамический режим интенсифицируется тектоническими воздействиями, приводящими к литификации, сокращению порового пространства, росту порового давления и в целом дефлюидизации галогенных толщ.—*Прим. ред.*

флюидогеодинамические системы возникают в осадочных комплексах как проявления в первую очередь специфики внутренних механических противоречий формирующихся толщ, качественное и количественное выражение деформации существенно зависит от тектонического режима структуры бассейна осадконакопления. При преобладании растягивающих структуру бассейна движений напряженные массы флюидов через трещины растяжения и разрыва пробиваются вверх и флюидогеодинамические системы разгружаются, условия для складкообразования ликвидируются. При тектонических напряжениях, сдавливающих, сжимающих структуру бассейнов, условия для удержания, накопления флюидогеодинамической энергии улучшаются и складкообразование интенсифицируется. Крайне слабое развитие пликативных деформаций в одних районах (например, Старобинское месторождение) и чрезвычайно интенсивное в других (например, Предкарпатье), возможно, в значительной мере обусловлено преобладанием растягивающего режима движений в первых и сжимающих во вторых.

Мы пока находимся в самом начале разработки проблемы структурообразования по механизму флюидогеодинамики. Предстоит еще многое сделать. В частности, необходимо выяснить механизм образования складчатости разных порядков, зависимость форм и размеров складок от состава осадочных систем, их величины и других параметров.

Особенности складкообразования по флюидогеодинамическому механизму определяются: 1) соотношениями состава и мощностей элементов, слагающих осадочную систему; 2) параметрами активной (флюидной) части системы — качеством и количеством флюидов, режимом давления и другими; 3) характером внешних воздействий. Второе условие также зависит от состава и других особенностей пород, но не только пород, претерпевающих деформации, сколько залегающих под ними и производящих флюиды. В этом отношении весьма важны виды и количества геологически связанных флюидов, поскольку от этого (хотя и не только от этого) зависит ход вытеснения и разгрузки поступающих вверх флюидов. Для флюидогеодинамических процессов, совершающихся на стадиях диагенеза и катагенеза в терригенных и галогенных отложениях, основную роль играют геологически связанные в процессе осадконакопления постседиментационные воды.

Следует подчеркнуть, что в соляных отложениях преобладающее большинство складчатых структур первых трех меньших порядков, а также связанных с ними геохимических преобразований возникло под действием весьма ограниченного количества разгружающихся рассолов. Там же, где масштабы разгрузки значительно возрастили, дело доходило до полного разрушения соляной толщи. Формирование складчатых структур и геохимические преобразования, наблюдаемые в сильви-

нитовой и карналлитовых зонах Верхнекамского месторождения, протекали под воздействием почти исключительно постседиментационных рассолов соленосной и реже глинисто-ангидритовой толщ.

Для понимания специфики структурных, геохимических преобразований на стадиях диагенеза и катагенеза следует иметь в виду еще одно важное обстоятельство, а именно неравномерность процесса вытеснения и разгрузки. Уплотняющаяся осадочная система неравномерно во времени и пространстве порождает в разных местах различные по размеру очаги накопления флюидов.

В пределах единой геостатически напряженной осадочной системы крупного плана вследствие постоянного нарушения ее равновесия по различным путям (контакты напластования, трещины-гидроразрывы), с той или иной интенсивностью и с разным ритмом, потоки флюидов (вод) направляются в различные места осадочной системы. Отдельные потоки в соответствии с принципом затраты наименьшей работы объединяются, сливаются, в результате чего образуется система флюидогеодинамических структур разного порядка. И хотя процесс упорядочения пространственной системы разгружающихся флюидов в мощной осадочной системе получает ведущее значение, он не исключает появление в любой момент каких-либо местных, случайных флюидогеодинамических источников, как бы осложняющих основную структуру флюидогеодинамики. Сказанным объясняются многообразие пространственных форм проявления движения подземных вод в галогенной толще на стадиях диагенеза и катагенеза и связанное с ним богатство проявлений постседиментационных вторичных преобразований.

### § 3. Значение миграции постседиментационных вод в формировании состава пород

На протяжении более двадцати лет на фоне казалось бы полного господства (если судить по числу сторонников и количеству публикаций) исключительно седиментационного истолкования всех особенностей состава соляных, в том числе калийных, пород возникло и успешно развивается новое, в основу которого положены представления о стадийном формировании осадочных пород и флюидогеодинамическом механизме массопереноса на этапах общего метаморфизма. Начало нового направления датируется появлением публикации [346], в которой была изложена концепция метасоматического образования замещенных зон Верхнекамского месторождения в процессе воздействия на локальных участках разгружающихся снизу вверх постседиментационных рассолов на отложения калийных горизонтов. Доказательства аналогичного пути образования замещенных зон на Старобинском месторождении, приведенные

в работе В. З. Кислика [152], значительно расширили сферу объектов приложения и объем аргументации этой концепции.

Следующий важный шаг в понимании значения взаимодействия вод и пород был достигнут в результате подтверждения послеседиментационного происхождения основной массы кизерита и кайнита Предкарпатья путем кизеритизации и кайнитизации лангбейнита на стадии позднего диагенеза [362] и установления лангбейнит-кайнитового генетического ряда пород, овеществивших результат совокупной деятельности неравномерно развивающихся во времени стадийных процессов преобразования минерального состава пород. Раскрытие природы брекчевидной текстуры калийно-магниевых сульфатных и других пород Предкарпатья, отдельные составляющие которых представлены разными генетическими генерациями, привело к представлениям об упомянутых породах как сложных, многократно преобразованных на стадиях раннего и позднего диагенеза под воздействием подземных растворов осадках [350, 363, 364].

В настоящее время процесс развития и усовершенствования исследований послеседиментационного этапа формирования соляных (калийных) месторождений с опорой на концепцию флюидогеодинамики продолжает развиваться. В этом отношении заслуживают быть отмеченными работы А. И. Кудряшова, С. С. Козлова, А. А. Варламова, В. К. Липницкого и других. Следует отметить также проведенное С. В. Ходковой в последние годы методом текстурно-структурного петрографического анализа изучение годового слоя Верхнекамского месторождения. Они, несомненно, обозначают новый рубеж в познании послеседиментационного этапа формирования калийных месторождений.

Если в первых работах доказывалось, как тогда всем казалось, существование на первично-седиментационном фоне соляных отложений лишь локально расположенных тел послеседиментационного генезиса, то в последующих работах, особенно в изданиях последних лет, показано, что минеральные компоненты всех соляных залежей (и особенно калийных) генетически сложны, действительно гетерогенны, что в сущности не существует таких пород, которые содержат минералы только седиментационного происхождения. Любые соляные породы в той или иной мере сложены минералами разных стадий литогенеза, хотя, конечно, для разных пород и разных месторождений доля вклада «первичной» и «вторичной» составляющих неодинаковы.

Полная и систематическая характеристика современного состояния проблемы изменчивости состава соляных пород с подробным изложением результатов проведенных исследований послеседиментационного этапа формирования соляных месторождений с позиции флюидогеодинамики возможна только в отдельной монографии. Здесь мы ограничимся лишь двумя вопросами.

Относительно природы замещенных зон. Происхождение замещенных зон (локально залегающих в калийных пластах) все еще является объектом дискуссии. После выдвижения флюидогеодинамической концепции массопереноса, вызывающего метасоматические преобразования осадков, мнения исследователей разделились: одни (В. З. Кислик, В. Ф. Мягков, А. И. Кудряшов и другие) полностью приняли основной принцип в части как динамики, так и химизма. Другие признали лишь метасоматический путь преобразования состава, не восприняв идеи флюидогеодинамического механизма массопереноса действующих растворов [47, 133]. Некоторые остались на позициях седиментационного формирования замещенных зон.

Между тем объем доказательств в пользу признания флюидогеодинамики как главного механизма, направляющего протекание процессов, приводящих к формированию замещенных зон, с каждым годом возрастает. Уже с самого начала в подтверждение флюидогеодинамического механизма при образовании замещенных зон привлекался ряд фактов. Укажем на следующие: сопряженность изменчивостей структурной и состава пород; зависимость между количественным развитием процессов замещения в сильвинитовой и карналлитовой зонах; унаследованность замещений вверх по разрезу; неседиментационный (нефациальный) характер перехода замещенных пород и незамещенных; наличие метасоматически замещенных калийных прослоев галитовыми, а также вторичных форм карналлитов в пластах В—Г над замещенными зонами в сильвинитах; чуждое седиментационному процессу снижение мощности пластов пестрых сильвинитов по отношению к мощности вмещающих их карналлитов; резкое уменьшение содержания брома в породах замещенных зон по сравнению с содержанием его во вмещающих их породах; резко повышенное содержание газов и отличие состава последних по сравнению с составом газов боковых пород и др. В работах А. И. Кудряшова [181] приведены новые доказательства роли флюидогеодинамики в изменчивости состава калийных пород Верхнекамского месторождения.

Если в наших работах главное внимание обращалось на качественную характеристику проявлений флюидогеодинамики, то в работах А. И. Кудряшова сделан шаг в сторону количественной оценки флюидогеодинамических факторов формирования калийных пород. Им подсчитано, что объем поровых растворов, отжатых из соляной толщи на стадии диагенеза, около  $35 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^2$  площади залежи, а объем вод, освобожденных при дегидратации гипса и отжатых из подстилающих соляную толщу осадков, более  $100 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^2$ . Расчет по балансу реакции взаимодействия агрессивных растворов с сильвинитом и карналлитом, выполненный А. И. Кудряшовым, доказал, что агрессивных вод, выделяющихся из осадочной толщи, более чем

достаточно для осуществления реакции метасоматического изменения сильвинитовых и карналлитовых пород.

Исходя из того, что первичная система осадков Верхнекамского месторождения не была идеально горизонтальной, А. И. Кудряшов математико-аналитическим методом показал, что латеральная миграция вытесняемых при уплотнении осадков вод (рассолов) преобладала над вертикальной. С учетом особенностей палеогеографии бассейна это обусловило и строго определенную локализацию путей движения и разгрузки, определило специфическую структуру флюидогеодинамического поля и тем самым размещение по площади различных проявлений как сохранности первичных отложившихся осадков, так и их изменчивости. Образование крупных замещенных зон автор связывает с существованием на стадии катагенеза локальных участков разгрузки (флюидопроводников), приуроченных к блокам (колоннам) пород с системой трещин гидроразрыва. При надлежность крупных зон замещения к участкам разгрузки вод подсолевых отложений подтверждается корреляцией их с зонами проседания всей соляной толщи вследствие растворения солей в ее основании.

Автор указывает на связь пространственного расположения зон замещения с тектоникой подстилающих отложений, проявляющуюся, в частности, в северо-западной ориентировке расположения как первых, так и разломных структур. А. И. Кудряшов утверждает, что с позиции флюидогеодинамики возможно прогнозировать изменчивость состава промышленных руд.

Еще одно доказательство флюидогеодинамического механизма как ведущего процесса образования замещенных зон показано на рис. 5, где даны обобщающие результаты статистической обработки материалов, характеризующих распределение различных литологических разностей пород, встречаенных разведочными скважинами в разрезе продуктивной толщи Верхнекамского месторождения. Судя по приведенным данным, закономерное уменьшение встречаемости пестрых сильвинитов наблюдается начиная от пласта В и кончая пластом К, причем в верхней части карналлитовой зоны (интервал пластов Е—К), где отмечается определенная деградация калийного бассейна, его галитизация, уменьшение встречаемости пестрых сильвинитов продолжается снизу вверх, тогда как при седиментационном пути их образования следовало бы ожидать обратного. Добавим, что снижение (снизу вверх) распространенности пестрых сильвинитов вполне отвечает эволюции баланса потенциально активных рассолов, отжимаемых в ходе перемещения фронта уплотнения в период от начала до конца формирования карналлитовой зоны [354].

Установление на Старобинском месторождении трех видов зон замещения сильвинитов каменной солью, при наличии взаимных переходов и бесспорной приуроченности во всяком случае

двух из трех к зонам нарушений, возникших на послеседиментационном этапе формирования месторождения, делает позицию защитников взглядов о седиментационном пути образования замещенных зон безнадежной. Следует, однако, помнить, что изменчивость соляных пород может иметь и другую природу, например быть результатом действия гипергенеза, но возникающие при этом, например в зонах выклинивания калийных пород, специфические тела с замещенными зонами имеют мало общего.

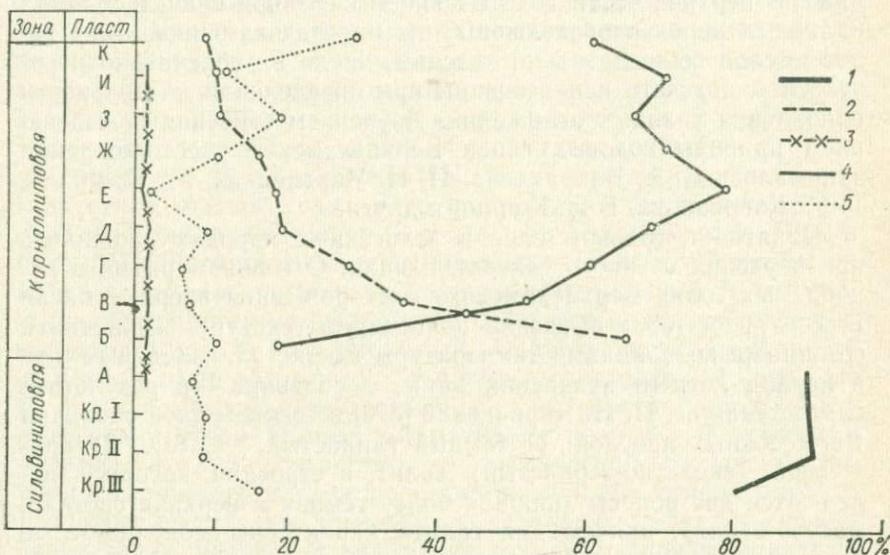


Рис. 5. Встречаемость каменной соли, сильвинитовых и карналлитовых пород в калийных горизонтах Верхнекамского месторождения.

1—3 — сильвинит (1 — красный, 2 — пестрый, 3 — гипергенетического выщелачивания); 4 — карналлит; 5 — каменная соль.

**О природе годового слоя.** Роль послеседиментационного этапа в формировании соляных (калийных) залежей и движущего его фактора — подземных вод (рассолов) — не ограничивается образованием локальных тел разной величины: замещенных зон, трещинных выполнений, гнезд и блоков вторичных пород, так или иначе осложняющих нормально слоистую систему соляных пород. Многолетние исследования Предкарпатских соляных залежей, а в последние годы Верхнекамского месторождения привели нас к выводу, что и обычно нормально слоистая соляная порода, сложенная многократным чередованием элементарных ритмов, не представляет собой генетически однородного образования. Материалы изучения пород Предкарпатских калийных месторождений и сделанные на их основе выводы изложены в ряде наших публикаций [361—364]. Ниже

приведены в обобщенном виде результаты исследований годовых слоев Верхнекамского месторождения.

Соляные и калийные породы Верхнекамского месторождения до последнего времени рассматривались как образования исключительно седиментационные на основании представления о безусловно седиментационной природе годового слоя — этого элементарного кирпичика соляной залежи. При описании кернов разведочных скважин, пересекающих соляную залежь, в документации горных выработок годовые слои фиксируются отчетливо. В верхней части подстилающей каменной соли, в пластах калийных пород и разделяющих их пластах каменной соли годовые слои были детально описаны, число их подсчитано и результаты подсчета использованы при определении длительности накопления соляных отложений. Изучением строения и выяснением природы годовых слоев Верхнекамского месторождения занимались В. А. Вахрамеева, П. Н. Чирвинский, М. П. Фивег, Г. М. Коновалова, В. И. Копнин и другие.

Понятие о годовом слое в галогенных породах сложилось при изучении озерного соленакопления. О годовом ритме в ископаемых солях Верхнекамского месторождения впервые писал Г. Г. Уразов [333], объяснив полосчатую текстуру сильвинита сезонными колебаниями температуры и кристаллизацией галита в период летнего испарения рапы, а сильвина — в результате охлаждения ее. П. Н. Чирвинский [370] в годовом слое различал три сезонных прослоя: 1) темный глинистый с  $\text{CaSO}_4$ ; 2) кружевной (скелетно-зернистый) галит, в строении которого выделяются две полосы (нижняя более темная и верхняя светлая, матово-белая), причем для галита характерны молочно-белые скелетные формы; 3) галит среднезернистый бесцветный, белый, розовый или оранжевый. По мнению П. Н. Чирвинского, все прослои годового слоя первично-седиментационные, но некоторые из них несут на себе следы изменений, происходивших в процессе диагенеза и при тектонических деформациях. М. П. Фивег [336] в составе годового слоя выделяет также три прослоя: 1) глинисто-карбонатный с округлыми конкрециями ангидрита; 2) скелетно-кристаллический галитовый (перистая соль), состоящий из двух полос (нижней темной и верхней светлой); для прослоя характерно наличие «елочек», располагающихся обычно радиально; 3) зернистый галитовый (крупно- и среднезернистый) чаще белого, реже светло-серого, светло-коричневого и розового оттенков. Зерна галита редко изометричны, чаще вытянуты. М. П. Фивег относит прослой 2 к летней садке, а прослой 3 — к осенне-зимней. В целом всю систему годового слоя он считает седиментационной.

В. А. Вахрамеева [54] выделила в составе галитового годового слоя четыре прослоя: 1) глина серая, темно-серая, желтоватая (1—2 мм); 2) галит крупнокристаллический, загрязнен-

ный глиной; кристаллы большей частью удлиненные скелетно-кристаллической формы (0,5—4,0, чаще около 2 см); 3) галит матово-белый и бесцветный; кристаллы также скелетно-кристаллической формы, но более изометричные (0,5—4,0 см); 4) галит бесцветный, иногда розоватый, прозрачный, среднезернистый, по простианию сменяется гигантокристаллическим, ледяно-прозрачным. В составе полного годового слоя присутствуют, как правило, все четыре прослоя, в менее благоприятные годы — три или два (глина и скелетно-кристаллическая соль).

В. А. Вахрамеева, так же как П. Н. Чирвинский и М. П. Фивег, считает, что глинисто-ангидритовый прослой отлагался преимущественно после весенних, летних или осенних паводков, садка галита наиболее интенсивно происходила в летнее время, а шпатовых разновидностей — в более холодное. В целом все элементы годового слоя являются седиментационными.

Позднее В. А. Вахрамеева [55] внесла изменения в описание галитового годового слоя и по сути отошла от представления о седиментационной природе отдельных его элементов. В работе [55] дано подробное описание сильвинитовых годовых слоев. В них выделены прослои: 1) глинисто-ангидритовый, 2) крупно- и среднезернистой каменной соли с остатками скелетно-зональной структуры, 3) сильвинитовый, 4) тонко- и мелкозернистой каменной соли, 5) из одного ряда кристаллов галита. По В. А. Вахрамеевой, глинисто-ангидритовый прослой образовался в весенний сезон (глинистый материал поступал с весенними водами). Ангидрит, вероятно, диагенетический. Включения пирита и сернистого железа, вероятно, возникли в донном илу еще до захоронения слоя. Каменная соль белая, средне- и крупнозернистая — прослой 2 галитового годового слоя и аналогичный прослой 2 годового слоя красных сильвинитов — относится к весенне-летним донным образованиям. В галитовом годовом слое нижней каменной соли и каменной соли, залегающей между пластами калийных пород, прослоев, отложившихся в осенне-зимнее время, не выделяется. Садка мелко- и среднезернистого темно-сургучно-красного или иных оттенков сильвинита, с изометричными или шестоватыми, иногда окрашенными по краям зернами (прослой 3) произошла в осенне-зимнее время. Тонко- или мелкозернистую соль прослоев 3 в каменной соли или прослоев 4 в сильвинитах В. А. Вахрамеева относит к галитам, образовавшимся с участием процессов высаливания, причем она выделяет три разновидности галита: галит высаливания, высаливания-обрастания и высаливания-интенсивного обрастания. В. А. Вахрамеева [55] первая указала на наличие в системе годового слоя элементов послеседиментационного происхождения. Особо следует подчеркнуть ее аргументацию доказательства природы серого перистого галита (прослой 2).

Проведенное нами петрографическое изучение сильвинитов пластов Красный I и Красный II на 1-м и 2-м Березниковских рудниках, а также анализ материалов других исследователей показали, что послеседиментационные процессы сыграли существенную роль в образовании минерального состава годовых слоев. Следует заметить, что в предшествующих нашим исследованиях были установлены факты, противоречащие седиментационной концепции формирования годового слоя. Так, например, было известно, что отдельные сезонные прослои годового слоя характеризуются изменчивой мощностью и невыдержаным минеральным составом. Различие мощности прослоев годового слоя объяснялось либо вариациями условий седиментации (неровностями дна бассейна, якобы обусловившими перемещения в депрессии рельефа выпадавших солевых кристаллов, например сильвина), либо образованием так называемых «соляных грибов», либо, наконец, тектоническими факторами — перетоком солевого вещества из замковых частей складок на более ослабленные их участки.

По устойчивости мощности и минерального состава сезонные прослои могут быть подразделены на две группы. Прослои первой обладают устойчивым составом и выдержаны по мощности. Их мощность почти не меняется по простираннию и не зависит от того, находятся они на участках спокойного залегания или участвуют в строении пачек, интенсивно смятых в складки. Такие прослои в одних случаях изгибаются без нарушения сплошности, в других — разорваны, отдельные их части могут быть смешены относительно друг друга, но во всех случаях состав и мощность их остаются постоянными. К этой группе относятся прослои глинисто-ангибитовые, серого перистого галита и сургучно-красного мелкозернистого сильвина. Прослои, относящиеся ко второй группе, характеризуются резко бросающейся в глаза невыдержанностью мощности, часто на коротких расстояниях (от нескольких сантиметров до 1—3 м) меняющейся от 15—20 см до полного выклинивания. К этой группе относятся прослои зернистой каменной соли и оранжево-розового крупнозернистого сильвина.

Белый перистый галит представляет собой образование особого рода и по указанным признакам не может быть причислен ни к первой, ни ко второй группе, занимает как бы промежуточное положение. Прослеживание отдельных прослоев белого перистого галита по простираннию показало, что в одних случаях мощность их сравнительно постоянна, а в других варьирует от долей сантиметра до 5—10 см, иногда больше. Белый перистый галит — образование более позднее, чем серый перистый галит. Одиночные зубовидные кристаллы белого перистого галита и радиально-лучистые их сростки образуют как бы надстройку над прослоем серого перистого галита, уходящую «корнями» в прослой белого зернистого галита, расположенный в верхней

части нижележащего годового слоя. Рост одиночных кристаллов и радиально-лучистых сростков в разных годовых слоях и на разных участках отдельных годовых слоев протекал с разной интенсивностью. Соответственно возникали слоеподобные образования, в одних случаях выдержаные по мощности, а в других имеющие раздувы (обычно небольшие) и утонения, вплоть до выклинивания. Встречаются годовые слои, в которых белый перистый галит отсутствует.

Анализ особенностей контактов между белым перистым галитом, а также вышележащими прослойми скелетно-зонального галита и сильвина показал, что и по отношению к этим прослойм белый перистый галит — более позднее образование. Об этом свидетельствует тот факт, что кристаллы перистого галита вторгаются снизу последовательно в прослои скелетно-зонального галита и расположенного над ним сильвина; вначале разъедают, кородируют их нижние поверхности, а затем замещают указанные прослои. Наблюдаются следующие вариации развития процесса замещения скелетно-зонального галита белым перистым галитом.

1. Частичное замещение: верхушки кристаллов перистого галита вторгаются снизу в прослой скелетно-зонального.

2. По мере роста кристаллов перистого галита мощность прослоя скелетно-зонального галита сокращается до 1—3 мм.

3. От прослоя скелетно-зонального галита остаются лишь реликты в виде одиночных зерен, закристаллизованных в вершинах зубовидных кристаллов перистого галита и зажатых между соседними радиально-лучистыми его (перистого галита) сростками.

Для прослоев скелетно-зонального мелкозернистого галита, заключенных между белым перистым галитом (снизу) и сильвиновым прослойем (сверху), характерны неровный, изъеденный, фестонообразный нижний контакт и нормальный, спокойный, согласный верхний. В случаях интенсивного развития белого перистого галита одиночные зубовидные кристаллы его и их сростки, поглотив на своем пути скелетно-зональный галит, внедряются (врезаются) в вышерасположенный прослой сильвина. Подобно тому, как это было с прослоем скелетно-зонального галита, перистый галит и здесь постепенно замещает сильвиновый прослой, разъедая его нижнюю поверхность. При этом формируется характерный фестончатый ее облик, который, как вытекает из сказанного, — функция послеседиментационных (позднедиагенетических) процессов. В местах интенсивного развития сростки белого перистого галита частично или полностью «протыкают» расположенный на их пути прослой сильвинита, а в отдельных случаях — два-три и более вышерасположенных полных сильвиновых годовых слоя, обусловливая их разубоживание. В вершинах крупных зубовидных кристаллов перистого галита нередко можно наблюдать реликты сильвиновых зерен.

Равномерное в общем развитие прослоя белого перистого галита по простиранию годового слоя свидетельствует, что роль его в колебании мощности годового слоя незначительна.

Анализ состава и строения прослоев бесцветной и белой зернистой каменной соли и оранжево-розового крупнозернистого сильвинита, положения их отдельных частей в структуре годового слоя, характера взаимоотношения с другими участвующими в его строении прослойми показал, что прослои первой и второй групп различаются по ряду признаков, весьма важных для их генетической диагностики.

Прослои зернистой каменной соли отличаются чистотой состава. Они практически мономинеральны. Незначительные количества глинистого материала (в виде мелких бесформенных скоплений и хлопьевидных сгустков), кристаллов ангидрита и доломита, как правило, приурочены к приконтактовым зонам (в основном нижней) с соседними прослойми и, очевидно, являются продуктами растворения последних. Кроме того, прослои каменной соли обладают равнозернистой структурой, овальной, удлиненной в плоскости наслойния формой зерен и несогласным залеганием.

Образование зернистого галита обычно связывают с седиментацией в холодное время года (либо при смешении разных по составу рассолов и высыпывания, либо с первичным выпадением бигидрата натрия). В таком случае положение его в годовом слое должно было быть строго фиксированным. Очевидно, в связи с этим в схеме годового слоя М. П. Фивег, П. Н. Чирвинский и В. А. Вахрамеева отводят ему строго определенное место: третий прослой в галитовом годовом слое и четвертый в сильвинитовом. В действительности, как отмечалось многими авторами (Ю. И. Лупинович, В. З. Кислик, Г. М. Коновалова, В. А. Вахрамеева) и наблюдалось нами, зернистый галит занимает в годовом слое самые различные места: в основании, вслед за глинисто-ангидритовым прослоем; между перистым галитом и сильвиновым прослоем; над сильвиновым прослоем; рассекает сильвиновый прослой на две части, например годовые слои 13, 15 (пл. Кр. II—7), 8 (пл. Кр. II—5) и др. Попытки объяснить указанные факты с позиции седиментационного образования всех элементов годового слоя вынуждали некоторых авторов строить нереальные ситуации, вроде резких смен гидрохимического режима водоема — чередование этапов разбавления, — концентрирования за время отложения одного годового слоя и даже прослоя (в случаях, когда прослой сильвина разделен надвое прослоем зернистого галита).

Для выяснения природы зернистого галита важное значение имеет анализ условий его залеганий и характера контактов с соседними прослойми. Установлены три вида контактов.

1. Контакты срезания — сглаживания. Сопоставлением взаимоотношения зернистого галита и подстилающего его сильвина

установлено, что граница между ними представляет собой плоскость среза и выравнивания. В красном сильвине наблюдается микрослоистость, обусловленная наличием тончайших (от долей миллиметра до 1—2 мм) прослоек синего галита. Пролеживание этих прослоек в смятом в пологие складки прослойе сильвина обнаруживает срезание (обычно под косым углом) положительных складчатых выступов сильвинового прослоя. Характер среза ровный, резкий, без признаков постепенного перехода. Иначе говоря, налицо несогласное залегание. Следует подчеркнуть, что прослой красного сильвина деформирован в полной гармонии со складчатостью нижележащих прослоев — перистого галита и глинисто-ангидритового.

2. Контакт разрыва — внедрения. В случаях, когда прослои зернистого галита заключены внутри сильвиновых, их верхний и нижний контакты несут явные признаки несогласия, линии внутренней слоистости прослоя пересекаются и обрываются этими контактами. Наблюдаются случаи, когда прослои зернистого галита полого рассекают другие прослои годового слоя, причем одна часть рассеченного прослоя оказывается над секущим прослойем зернистого галита, а другая под ним.

3. Нередки случаи, когда прослои зернистого галита пересекают прослои глинисто-ангидритовый и серого перистого галита и в виде тонких секущих трещин переходят через границу смежных годовых слоев. Взаимоотношения прослоев зернистого галита с другими элементами годового слоя во всех случаях указывают на явления вторжения, растворения и раздвигания вмещающих их прослоев.

Контакты срезания — сглаживания характерны для обеих поверхностей прослоя зернистого галита, что исключает возможность образования последних на дне бассейна в результате растворения разбавленной рапой верхней части отложившегося осадка (так называемое десцендентное растворение) и последующего высыпывания галита. Об особой (неседиментационной) природе прослоев зернистого галита свидетельствует также резко выраженная дисгармония верхней и нижней их поверхностей. Почти нигде не наблюдается их согласных геометрических (морфологических) форм. Разнообразным раздувам прослоев по верхней поверхности противостоят ровные или слабоизогнутые нижние поверхности или наоборот; наблюдаются сопряженные обратные формы, обусловливающие местные раздувы или полное выклинивание прослоев. Нередко отмечается, что прослои зернистого галита прихотливой конфигурации разделяют смятые гармонично годовые слои и их пачки. В этом случае прослои зернистого галита играют роль зон, по которым происходило смещение годовых слоев, их пачек, слоев сильвинитовых, каменной соли и т. д. относительно друг друга. Морфология прослоев зернистого галита и характер взаимоотношений его с вмещающими прослойми указывают на то, что именно с ним

связана наибольшая мобильность, текучесть и в целом деформированность пород месторождения.

Вторыми по изменчивости мощности и условий залегания после зернистого галита являются сильвиновые прослои, в строении которых участвуют две разновидности сильвина (сургучно-красный мелкозернистый и оранжево-розовый крупнозернистый), каждая из которых слагает часть прослоя — полосу. Мощность прослоев в целом меняется на коротких расстояниях нередко от 1 до 25, чаще от 2 до 5—10 см. Изменения мощности сильвинового прослоя связаны главным образом с изменчивостью мощности полосы оранжево-розового крупнозернистого сильвина. Прослои, состоящие только из сургучно-красного мелкозернистого сильвина, изменяют свою мощность незначительно и, если можно так выразиться, пассивно: либо под воздействием разъедания подошвы прослоя врастающими в него кристаллами и радиально-лучистыми сростками кристаллов белого перистого галита, либо в результате срезания верхней его поверхности прослоем белого зернистого галита.

Признаки нагнетания, течения сильвинового вещества выражены весьма слабо, но ясно видны следы механических нарушений: разрывов и дробления прослоя; прослои сургучно-красного сильвина рассечены системой однонаправленных, наклонных к плоскости наслложения тонких коротких трещинок, выполненных несколько более крупнозернистым и менее интенсивно окрашенным, бледно-розовым, почти бесцветным сильвином. Иногда сургучно-красный сильвин по простиранию сменяется более или менее разубоженными участками, изучение которых показало, что разубоживание их произошло за счет внедрения в прослой галита мелкозернистого белого, с голубым оттенком. В таких местах сильвин более крупнозернистый и утрачивает интенсивность окраски. В массе разубоженного прослоя в виде островков встречаются обрывки неизмененного сургучно-красного. Мощность прослоя в таких местах несколько увеличивается.

Полосы оранжево-розового крупнозернистого сильвина сложены зернами неправильной удлиненной формы, односторонне ориентированными длинной осью параллельно плоскости наслложения. В большинстве сильвиновых зерен содержатся мельчайшие (сотые и тысячные доли миллиметра) включения изотропного минерала с показателем преломления выше, чем у сильвина. Расположены микровключения упорядоченно, закономерно, по некоторым кристаллографическим направлениям. Встречаются удлиненные и изометричные включения. Удлиненные микровключения по форме приближаются к призме, а изометричные — к шестиграннику. При больших увеличениях видно, что поверхности граней неровные, как бы вдавленные, ребра и вершины углов округленные. Вершины углов выступают в виде коротких, неодинаковых по длине, отростков. Около каждого микровключения находится один или несколько газо-

вых пузырьков, увенчивающих обычно отростки и вершины призм. Определить точный показатель преломления микровключений не удалось, ибо они настолько малы, что извлечь их для изучения в иммерсии не представляется возможным. Впервые подобные микровключения в белом сильвине из пластов А и Красный I Верхнекамского месторождения были обнаружены, детально описаны, сфотографированы и предположительно (на основании микрохимической реакции) определены В. А. Вахрамеевой как нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Для полос, сложенных оранжево-розовым крупнозернистым сильвином, характерна слабая цементация слагающих их зерен: порода разрушается при слабом ударе, а иногда при легком на jakiime рукой. В отличие от контрастной, резко угловатой линии контакта, образованной внедрением снизу вершин кристаллов перистого галита в прослои сургучно-красного мелкозернистого сильвина, граница между оранжево-розовым сильвином и про слоем перистого галита более плавная, сглаженная вследствие подрастворения вершин галитовых кристаллов. Наблюдаются случаи, когда полоса оранжево-розового сильвина расчленяет прослой сургучно-красного на две неравные части. Нижняя часть представлена в виде останцов, заключенных в понижениях между соседними сростками белого перистого галита, либо приуроченных к отрицательным элементам микроскладок. На участках раздузов развита интенсивная, отчетливо выраженная внутристойковая микроскладчатость, фиксируемая тончайшими нечеткими слойками синего галита. Микроскладки имеют петлеобразную и иную весьма прихотливую форму, отображающую плойчато-турбулизированное, с завихрениями, перемещение массы подвижного вещества. Прослои оранжево-розового сильвина, подобно прослоям зернистого галита, представляли собой плоскости, по которым осуществлялось смещение пачек пород, обусловившее формирование дисгармоничной складчатости.

Отмеченные особенности состава, строения и залегания оранжево-розового крупнозернистого сильвина указывают на неседиментационное его образование и позволяют высказать предположение, что он возник на стадии позднего диагенеза—ката генеза. Специфика образования прослоев зернистого галита и оранжево-розового крупнозернистого сильвина, по-видимому, имеет много общего. И зернистый галит, и оранжево-розовый крупнозернистый сильвин сформировались позднее вмещающих их прослоев. Они образовались в результате кристаллизации (при существенной роли высыпывания) из подземных растворов, вторгавшихся в седиментационный каркас годового слоя обычно по плоскостям контактов между сезонными прослойями, реже по сезонным прослоям, расслаивая их, а иногда растворяя.

Факт внедрения солевого вещества по ослабленным зонам в плоскости напластования, а также явления разъединения

подошвы сильвиновых прослоев кристаллами белого перистого галита свидетельствуют о том, что к моменту формирования прослоев зернистого галита и оранжево-розового крупнозернистого сильвина сезонные прослои годовых слоев были уже литефицированы и представляли собой рассолонепроницаемые экраны, преодоление которых могло быть осуществлено лишь посредством разрыва по системе вертикальных и наклонных трещин. В этих условиях наиболее благоприятными путями перемещения рассолов являлись плоскости контактов между прослойми, а также относительно слабо литефицированные или сложенные легкорастворимыми солями (сильвином, карналлитом, а возможно, в отдельных случаях бишофитом) прослои. Из сказанного вытекает, что формирование тел зернистого галита и оранжево-розового сильвина (так же, как и слоеподобных галитовых образований Предкарпатских месторождений) происходило на стадиях позднего диагенеза и катагенеза.

Протекание физико-химических процессов кристаллизации прослоев зернистого галита и оранжево-розового крупнозернистого сильвина обусловлено, с одной стороны, формированием специфического, каждый раз особого состава рассолов I в зонах кристаллизации указанных солей, с другой — поступлением в эти зоны растворов II другого состава концентрации, взаимодействующих с первыми. Фоновый состав рассолов I формировался разными путями: а) за счет простого удержания осадком сингенетических рассолов поверхностного бассейна; б) путем накопления более тяжелых, обогащенных хлористым калием и магнием рассолов вследствие гравитационного (конвекционного) их опускания; в) в результате растворения ранее образованных, главным образом седиментационных, более растворимых осадков в подземной обстановке. Поступление в зону кристаллизации сторонних растворов II возможно в результате как перетока нижерасположенных маточных рассолов при перемещении фронта уплотнения осадков снизу вверх, так и разгрузки рассолов нижерасположенных горизонтов соляной толщи.

Изложенные факты и сделанные на их основе выводы получены в результате петрографических исследований (методами структурно-текстурного анализа, изучением пришлифовок и шлифов) и подтверждаются материалами геохимических исследований. На основании вышеизложенного можно сформулировать следующее резюме.

1. Годовые слои солевых пород Верхнекамского месторождения генетически неоднородны. В их строении участвуют слоистые элементы, возникшие на разных этапах литогенеза: седиментации, раннего и позднего диагенеза и катагенеза.

2. Сезонными (седиментационными) являются прослои глинисто-ангидритовые, скелетно-зонального матово-белого галита и, по-видимому, сургучно-красного мелкозернистого сильвина. Однако в этих прослоях присутствуют минеральные элементы, воз-

никшие на более поздних стадиях литогенеза: ангидритовые желвачки и пиритовые кристаллы в глинистых прослоях; зоны наращения в скелетно-зональном галите; выполнения микротрешин в прослоях сургучно-красного сильвина.

3. Серый перистый галит — образование донное, возникшее на стадии раннего диагенеза.

4. Белый перистый галит сформирован на стадии позднего диагенеза. Наблюдаются разные масштабы развития процесса его образования. Одна из существенных форм его проявления запечатлена в мелких замещенных зонах.

5. Оранжево-розовый крупнозернистый сильвин образовался в конце диагенеза — начале катагенеза.

6. Белый зернистый галит кристаллизовался либо одновременно с оранжево-розовым крупнозернистым сильвином, либо позднее его.

7. Все охарактеризованные выше виды послеседиментационных преобразований связаны с миграцией рассолов. После завершения литификации соляных пород геохимические процессы в них почти полностью прекратились.

\* \* \*

Вероятно, будет полезным закончить главу следующими положениями.

1. Малые и средние складчатые структуры в осадочных толщах могут возникнуть на двух глубинных уровнях при существенно различных физико-механических состояниях и режимах деформации: а) на небольшой глубине на раннем этапе (диагенез, катагенез) формирования осадочных толщ (до их полной литификации). Состояние пластической податливости, необходимое для реализации складкообразования, в этих условиях обусловлено обводненностью рыхлых осадков. Динамическим фактором структурообразования служит флюидогеодинамический механизм движения вод (рассолов), вытесняемых и разгружающихся из уплотняющихся осадочных толщ; б) в зонах, достаточно погруженных, где полностью литифицированные породы приобретают свойства пластичности под воздействием повышенных температур и давлений, а направленные механические импульсы возникают в процессе продуцирования флюидов, свойственных зонам метаморфизма и магматизма.

Внешние механические (текtonические) воздействия, например боковое давление, в обоих случаях играют важную роль. В зависимости от принадлежности к тому или иному типу складкообразующего процесса и от особенностей внешних воздействий складки могут приобретать различные формы.

2. К числу доказательств, подтверждающих образование средних и малых форм складчатости на раннем этапе формирования осадочных толщ на верхнем глубинном уровне, относятся:

1) комплекс фактов, указывающих, что испытывающая складкообразование осадочная толща никогда не опускалась на глубины, отвечающие региональному метаморфизму и магматизму; 2) факты, свидетельствующие о конседиментационности складчатости; 3) данные, указывающие на прямую связь между особенностями структурно-тектонических форм и пространственным размещением проявлений изменчивости состава на стадиях диагенеза и катагенеза; 4) сохранность пространственной ориентировки как структур, так и форм вещественной изменчивости, возникших на раннем этапе формирования осадочных толщ, без существенного изменения, что свидетельствует об отсутствии складкообразующих процессов в последующие геологические эпохи; 5) невозможность сложной складчатой деформации твердых пород в условиях обычных температур и давлений.

3. Флюидогеодинамический механизм главного складкообразующего фактора подтверждается фактами, указывающими, что все структурные и вещественные изменения происходили под динамическим и геохимическим воздействиями вод и рассолов, перемещавшихся на этапе уплотнения и литификации осадков.

4. Внутрисолевые малые и средние структуры соляных (калийных) месторождений, представляющие собой систему складок 3—4 меньших порядков, и различные проявления отклонения от седиментационно обусловленной выдержанности состава слоистых пород (замещенные зоны, гнезда, блоки, трещины выполнения и др.) возникли в ходе единого процесса формирования месторождений — в период седиментации, диагенеза и катагенеза — при ведущей роли флюидогеодинамического энерго- и массопереноса.

5. Геологические и петрографические факты указывают, что в процессе формирования крупных соляных месторождений имели место как значительные по масштабам явления растворения нижних частей соляных толщ действующими на них снизу недонасыщенными постседиментационными водами и рассолами догоалогенных или стадий подготовительного этапа галогенеза, так и отложение масс вторичных слоев внутри и в верхних частях соляных залежей.

6. Соляные породы по данным петрографических исследований — подлинно гетерогенные разновозрастные образования. Тела, слагающие их, возникли на разных этапах литогенеза: седиментации, диагенезе, катагенезе. Основная текстурная единица соляных залежей — «годовой слой» — является генетически сложным образованием. Некоторые соляные (калийные) породы чем-то напоминают мигматиты и, вероятно, условно могли бы быть названы галомигматитами.

---

# СВЯЗАННАЯ ВОДА, ЕЕ СВОЙСТВА И РОЛЬ В ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ НЕФТИ И В НАКОПЛЕНИИ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Вода в тонкодисперсных породах по структуре и свойствам отличается от свободной (гравитационной), что обусловлено влиянием поверхностных сил. Специфические свойства ее в свою очередь определяют своеобразие некоторых геохимических процессов, знание которых, по нашему мнению, существенно как для правильного решения многих вопросов формирования химического состава подземных вод, так и для выяснения роли воды в миграции рудных элементов, нефти и газа.

## § 1. Свойства связанный воды

В настоящее время установлено, что непосредственно к поверхности твердого тела прилегает слой воды толщиной  $(6 \div 10) \cdot 10^{-7}$  см, который состоит из ориентированных молекул и имеет четко выраженную границу, отделяющую его от следующего слоя. Этот слой часто называют гидратным. Вода гидратного слоя обладает упругостью формы, которая может быть охарактеризована модулем сдвига. Ориентировку молекул воды обуславливают молекулярные силы на поверхности раздела твердое тело—вода.

К гидратному слою прилегает диффузный слой толщиной  $(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$  см. По мере удаления от гидратного слоя свойства воды в диффузном слое постепенно изменяются, приближаясь к свойствам свободной воды; внешняя граница диффузного слоя расплывчата. Часть его молекул стремится занять ориентированное положение. Вода диффузного слоя обладает некоторой упругостью формы, которая уменьшается по мере удаления от поверхности твердого тела. По мнению А. М. Блоха, влияние поверхностных сил проявляется на достаточно больших расстояниях от поверхности адсорбции, измеряемых сотнями и тысячами ангстрем; оно не снижается даже при повышении температуры до  $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$ .

Минеральные частицы на поверхности несут отрицательный заряд. В гидратном слое резко преобладают катионы. Отрицательно заряженная поверхность частицы и окружающие ее катионы образуют двойной электрический слой. В диффузном

слое концентрация ионов с положительным зарядом по мере удаления от поверхности частицы убывает, а с отрицательным зарядом увеличивается. Концентрации отрицательных и положительных ионов выравниваются на определенном расстоянии, когда сила электростатического притяжения оказывается равной силе, вызывающей тепловое движение ионов.

По свойствам связанная с дисперсными частицами вода резко отличается от гравитационной. Она характеризуется низкой диэлектрической постоянной (до 2—3), резко пониженной температурой замерзания (до  $-80^{\circ}\text{C}$ ) и т. п. Некоторые из свойств связанной воды рассмотрим подробнее.

Для правильного понимания многих гидрологических процессов важное значение имеет повышенная плотность связанной воды. По данным М. В. Чапека [367], при содержании воды от 6,8 до 2,0 вес.% плотность воды аллювиального суглинка 1,100—1,375 г/см<sup>3</sup>. В. Респондек [417] в одном из опытов при влажности коллоида 1,85%, выделенного из базальтовой почвы, получил плотность связанной воды 1,853 г/см<sup>3</sup>.

Плотность связанной воды обычно определяют с помощью пикнометра в неполярной жидкости (бензин, керосин, бензол и пр.). Нашиими экспериментами, проведенными с глинистыми породами палеозойского возраста Прибалтики с использованием керосина, установлено, что плотность сорбированной (гидратной) воды в интервале влажности глин 1,0—8,0% может быть охарактеризована линейным уравнением

$$\rho = (1,4 - 0,05\Theta) \pm 0,15,$$

где  $\Theta$  — влажность породы, %.

Повышенная плотность связанной воды должна учитываться при выводе уравнений для подсчета объема отжатой из глинистых пород воды. Эти объемы, как явствует из вышеизложенного, являются функцией не только пористости глин, но и плотности связанной воды. Высвобождение плотной связанной воды может привести к повышению пластового давления.

На плотность связанной воды существенное влияние оказывают обменные катионы. Свойства связанной воды тем больше отличаются от свойств свободной воды, чем выше плотность заряда катиона. Плотность воды вблизи отрицательно гидратирующихся поглощенных катионов глин меньше, чем рядом с положительно гидратирующимиися [5]. Например,  $\text{K}^+$  разрыхляет структуру воды, а  $\text{Li}^+$  ее уплотняет.

Другое важное свойство связанной воды — ее пониженная подвижность, обусловленная прежде всего силой связи гидратного слоя молекул воды с активными центрами минеральных частиц. Воздействие различных активных центров энергетически неравноценено. Вода, адсорбированная на гранях и сколах кристаллов, удерживается прочнее, чем на базальных поверхностях.

Наиболее важными активными центрами глинистых частиц, по-видимому, являются гидроксильные группы. О прочности связи можно судить хотя бы по тому факту, что удаление гидроксильных групп каолинита, которое происходит при температурах 420°C и выше, может быть прервано, если нарушается вакуум и в окружающей каолинит среде появляются пары воды [395].

Прочную водородную связь, по мнению Ф. Ф. Лоу [202], обеспечивают координационно ненасыщенные атомы кислорода поверхности глинистых минералов. В силикагелях вода, связанная с этими активными центрами, может быть удалена только откачкой при температурах выше 300°C, в то же время молекулы воды, образующие водородные связи с гидроксильными группами, удаляются при температурах ниже 100°C [245].

Кристаллохимия поверхности глинистых частиц определяет также структуру связанной воды. Так, у монтмориллонита по характеру подвижности молекул она близка к жидкости; в каолините она более жестко фиксирована, структура ее ближе к твердому телу. Поэтому в каолинатах при малых влажностях вода оказывается более прочно связанной, чем в монтмориллоните.

Большое влияние на прочность связи и подвижность связанной воды оказывают обменные катионы. Они связывают молекулы воды из своего ближайшего окружения («ближняя гидратация», по О. Я. Самойлову), причем подвижность молекул воды меняется так же, как и в растворах электролитов, содержащих те же ионы.

Ц. М. Райтбурд и М. В. Слонимская [270], рассматривая кривые дегидратации, установили, что у каждого катиона независимо от минерального состава поглощающих их глин существует характерная температура, при которой значительно возрастает скорость удаления воды из исследуемого образца. Для иона  $Mg^{2+}$  эта температура близка к 280, для  $Ca^{2+}$  — к 114, для  $Na^+$  — к 80 и для  $K^+$  — к 60°C. Таким образом, по степени уменьшения этой температуры катионы образуют следующий ряд:  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ .

Этот же ряд сохраняется и для степени влияния обменных катионов на количество прочносвязанной (гидратной) воды. По степени влияния на мощность диффузного слоя при прочих равных условиях все катионы (за исключением  $H^+$  и  $NH_4^+$ ) образуют ряд: катион $^+$   $>$  катион $^{2+}$   $>$  катион $^{3+}$ .

Эта зависимость сохраняется и для общего количества связанной воды, так как в диффузном слое воды всегда значительно больше, чем в гидратном. По максимальной молекулярной влагоемкости грунтов наиболее распространенные в подземных водах катионы могут быть расположены так:  $Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > H^+ > Fe^{3+}$ .

Г. Лютц и У. Кемпер [408] нашли, что глины, насыщенные кальцием, имеют пленку воды толщиной лишь  $10 \text{ \AA}$  (т. е. 3—4 диаметра молекулы воды), но в тех случаях, когда они насыщены ионом натрия, толщина слоя сорбированной воды резко возрастает, достигая  $100 \text{ \AA}$  (т. е. примерно 35 молекулярных диаметров).

Таким образом, процессы обмена  $\text{Ca}^{2+}$  пород на  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  подземных вод не только понижают температуру удаления связанный воды, но и существенно повышают ее объем.

Растворяющая способность связанный воды изменяется в зависимости от расстояния до поверхности дисперсной частицы.

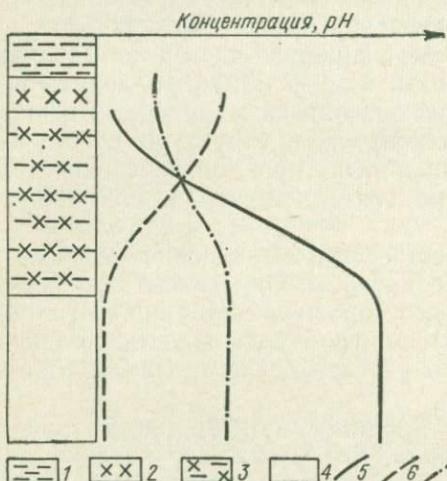


Рис. 6. Изменение минерализации и pH воды в двойном электрическом слое.

1 — твердая частица; 2—3 — слои (2 — гидратный; 3 — диффузный); 4 — свободная вода; 5 — минерализация (основной солевой состав); 6 — органические компоненты; 7 — водородный показатель pH.

Как указывал А. М. Блох [25], изменение происходит в направлении, в каком это имеет место у воды в объеме при повышении температуры среды. По данным этого же автора, температура замерзания порового раствора гидрослюдистой глины с влагосодержанием 40,6% равна  $-7$ , а с 11,5%  $-28^\circ\text{C}$ ; бентонитовой глины с влажностью 119,6%  $-4$  и с 22,0%  $-34^\circ\text{C}$  и т. д.

Основным фактором, определяющим растворяющую способность связанный воды, следует считать резко пониженную полярность. Диэлектрическая постоянная связанный воды гидратного слоя понижается до 2—3, т. е. эту воду можно рассматривать как малополярный растворитель. В противоположность этому свободная (гравитационная) вода является высокополярным растворителем (диэлектрическая постоянная 78). В высокополярных растворителях, как известно, хорошо растворимы полярные соединения, например многие соли неорганических кислот, и плохо неполярные, например неполярные углеводо-

роды. В малополярных растворителях, наоборот, хорошо растворимы неполярные углеводороды и плохо соли неорганических кислот. Так, в этиловом спирте (диэлектрическая постоянная 25,2) растворяется в 13 раз больше метана и в 4500 раз больше гептана, чем в чистой воде. С другой стороны, в безводных нефтях (малополярный растворитель), даже если они контактируют с высокоминерализованными рассолами, содержание минеральных солей не превышает десятых долей грамма на литр [9]. Таким образом, в более удаленных от поверхности глинистой частицы слоях связанный воды можно предполагать возрастание содержания солей неорганических кислот и снижение содержания неполярных органических соединений.

Связанная вода от свободной отличается также пониженным водородным показателем. А. М. Блох [25] это явление объясняет расслаблением связей О—Н и существенной протонизацией молекул воды в поле поверхностных сил. Определенное значение имеет и содержащееся в этой воде некоторое количество положительно заряженных обменных катионов.

Изменение некоторых показателей при переходе от гидратного слоя к немодифицированной воде изображено на рис. 6. Как показано на рисунке, химический состав связанной воды и, возможно, концентрация водородных ионов являются функцией расстояния от поверхности дисперсной частицы. Для свободной воды такая связь отсутствует. Таким образом, в связанной воде одновременно существует как бы множество специфических растворителей со своими значениями плотности, полярности, растворяющей способности, кислотности.

## § 2. Метаморфизация и геохимическая зональность связанный воды

Начиная с 40-х годов в нашей стране и за рубежом выполнен большой объем исследований по геохимии связанный воды [40, 45, 145, 356 и др.].

При отжатии под давлением поровых растворов из мелкодисперсных и агрегатированных пород наблюдается постепенное уменьшение содержания растворенных веществ в последовательно отжатых порциях растворов. Отмеченное явление имеет электрохимический характер и впервые установлено почвоведами. Ими разработан даже метод определения связанных вод по нерастворяющему объему почвенной влаги [331]. Степень неоднородности порций отжимаемых растворов тем больше и тем раньше обнаруживается, чем меньше влажность породы, выше гидрофильтрность глин и ниже концентрация электролита. Для грубодисперсных пород состав последовательно отжатых порций растворов однороден.

При общем падении концентрации растворов, отжимаемых из глинистых пород, содержание отдельных ионов изменяется

неодинаково. Наибольшее абсолютное и относительное уменьшение отмечается для ионов, преобладающих по содержанию. Особое поведение характерно для ионов магния, концентрация которых в последних порциях возрастает. Однако эта особенность проявляется только при малых концентрациях ионов магния.

Автор впервые обратил внимание на тот факт, что при отжатии связанных вод изменяются не только содержание водорасстворенных компонентов и минерализация последовательно отжатых порций растворов, но и их солевой состав, т. е. это явление сопоставимо с признаками геохимической зональности пластовых (гравитационных) вод [40]. Поровыми растворами характерен аномальный цикл метаморфизации их солевого состава. Предполагается, что с повышением давления отжимаются слои воды, наиболее близко находящиеся от поверхности глинистой частицы. Если свободная вода относится к гидрокарбонатно-натриевому типу, то наиболее удаленные от поверхности глинистой частицы слои воды содержат гидрокарбонат натрия, и первые порции отжимаемых поровых растворов также относятся к гидрокарбонатно-натриевому типу. С приближением к поверхности глинистой частицы происходит последовательная смена химических типов связанный воды. Слои воды, наиболее близко прилегающие к поверхности глинистой частицы и, следовательно, отжимаемые при максимальных давлениях, относятся к хлоркальциевому типу. Таким образом, можно говорить о явлении сферической геохимической микрозональности поровой воды\* [40]. В отличие от основной геохимической закономер-

ности свободных вод метаморфизация поровых растворов глин в прямом направлении сопровождается не увеличением, а уменьшением их минерализации.

Четко выраженный процесс метаморфизации связанный воды прослеживается в тех случаях, когда в поглощенном комплексе кроме ионов натрия содержатся также ионы кальция и магния. Если ионы натрия резко преобладают, что характерно для засоленных пород, то смены гидрохимических типов в отжимаемых порциях поровых растворов не наблюдается. Все же и эти растворы претерпевают метаморфизацию в прямом направлении. Из табл. 10 видно, что если при давлении 500 кгс/см<sup>2</sup> в первой порции отжатого раствора находилось 3,9%-экв. специфических солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , то при давлении 6000 кгс/см<sup>2</sup> их содержание в третьей порции раствора повысилось до 5,0%-экв.

Другой особенностью, непосредственно вытекающей из существования гидрогеохимической микрозональности, является постоянное нарушение химического равновесия в процессе геостатического уплотнения при взаимодействии поровых вод с пластовыми (гравитационными). Конкретная пластовая подземная вода относится к одному химическому типу, а поровый раствор, как было показано выше,— одновременно к нескольким. Поэтому отжимаемые из глинистых пород поровые растворы постоянно участвуют в реакциях обмена с пластовыми подземными водами.

Допустим, что первоначально и пластовые воды, и поровые растворы глин относятся к хлормагниевому типу, т. е. система

Таблица 10

позднепермского возраста (Южная Прибалтика) при различных давлениях

Номер порции раствора	Давление, кгс/см <sup>2</sup>	Сумма ионов, мг/л, мг-экв., %-экв.	Ионный		$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ , %-экв.
			$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
1	500	71 590	42 410	1400	—
		2 459,6	1 194,6	29,2	
		200,0	97,1	2,4	
2	3000	72 199	42 400	1710	—
		2 474,0	1 194,4	35,6	
		200,0	96,7	2,8	
3	6000	72 165	42 400	1730	—
		2 475,0	1 194,4	36,1	
		200,0	96,6	2,9	

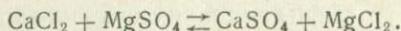
  

состав, мг/л, мг-экв., %-экв.				
$\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ , %-экв.
300	26 160	490	830	—
	1 137,4	40,9	41,5	
	93,2	3,4	3,4	
350	26 209	630	900	—
	1 139,5	52,5	45,0	
	92,1	4,3	3,6	
350	26 075	700	910	—
	1 133,7	58,3	45,5	
	91,6	4,7	3,7	

\* Состав отжимаемых флюидов не всегда отвечает истинному составу поровых растворов в естественных условиях, поэтому о сферической гидрохимической зональности можно говорить пока лишь в самом первом

приближении. Данных, подтверждающих ее, еще очень мало, а следовательно, не ясны масштаб этого явления и его геологические, геохимические и гидрологические следствия.— Прим. ред.

коллектор—водоупор сформировалась в условиях морской воды нормальной солености. При уплотнении глинистого пласта из него начнут отжиматься воды хлормагниевого, а затем хлоркальциевого типа. Последние уже не находятся в химическом равновесии с пластовыми подземными водами, поэтому хлористый кальций поровых вод будет взаимодействовать с сульфатом магния пластовых вод:



При достаточной интенсивности процесса пластовые хлормагниевые воды могут, вероятно, перейти в хлоркальциевые.

Установление химической микрозональности поровых вод вокруг глинистой частицы позволило наметить основные закономерности гидрохимической макрозональности глинистых толщ.

М. С. Яншина, изучив соотношение солености поровых и пластовых вод, пришла к выводу, что на поровые воды в породах не распространяется гидрохимическая зональность. В одной из наших работ [356] показан частный характер такого утверждения.

Гидрохимическая макрозональность глинистых толщ намечена Г. Ю. Валуконосом на примере глин кембрийского возраста, отобранных из ламинаритового горизонта на территории Прибалтийского артезианского бассейна. Оказалось, что поровые воды глин из окрестностей г. Ленинграда с естественной влажностью 13—15% относятся в основном к содовому типу\*, а воды, отобранные из скважин (с глубины около 1800 м) в юго-западной части Литовской ССР с влажностью 5—7%, — к хлоркальциевому.

М. С. Котова и А. Н. Павлов [168] высказались о существовании двух типов вертикальной гидрохимической зональности: пластовых вод и водоупоров. Основной закономерностью второго типа, по их мнению, является уменьшение общего количества солей в глинах при увеличении нагрузок, что связывается с особым видом выщелачивания глинистых толщ — геостатическим. Однако такое понимание зональности не доказывает существования гидрохимических зон поровых вод (снижение общей минерализации растворов не обязательно должно сопровождаться изменением их качественного состава).

Возможны и другие варианты объяснения наблюдаемой при уплотнении глинистых пород дифференциации поровых растворов. В частности, согласно взглядам В. И. Лебедева [188, 189 и др.], образование глубинных хлоркальциевых вод обусловлено двусторонним процессом — одновременным изменением седиментационных вод и диагенезом и литификацией вмещающих пород. В связи с перекристаллизацией и новообразованием си-

\* Этот факт можно объяснить и диффузионным обменом с опресненными в зоне гипертенеза водами проницаемых горизонтов. — Прим. ред.

ликатов в кристаллическую решетку вовлекаются калий и магний (из раствора или адсорбированные), а в раствор поступает кальций (адсорбированный или из межпакетных зон). В этом случае явление микрозональности вокруг глинистых частиц могло бы рассматриваться как артефакт, вытекающий из неправильно расшифрованного механизма стадийного изменения состава поровых растворов при отжатии. В табл. 10 приведены данные по воздействию давления на искусственно приготовленные образцы из монтмориллонитовой глины, содержащей поровый раствор с хлористым кальцием и хлористым натрием. Они примечательны тем, что в поровом растворе отсутствуют соли магния и калия, следовательно, процессы с их участием протекать не могут. Тем не менее в последних порциях растворов отмечается некоторая тенденция к относительному накоплению хлористого кальция, хотя качественного изменения растворов не происходит.

Стадийное изменение состава поровых растворов некоторые исследователи объясняют также проявлением «фильтрационного эффекта», в основе которого лежит представление о разделном перемещении растворителя и растворенных веществ через породы различной проницаемости. Известны экспериментальные работы, частично подтверждающие механизм возникновения «фильтрационного эффекта», в определенных средах [117, 118, 167]. Однако А. А. Гарибянцем, В. С. Голубевым и А. А. Беусом этот эффект оспаривается.

Явление геохимической зональности поровых растворов косвенно подтверждается результатами наших экспериментальных исследований, поставленных с целью выяснить влияние температурного фактора на метаморфизацию отжимаемых поровых растворов. Установлено, что подогрев породы несколько снижает разницу в концентрации первых и последних порций отжимаемых растворов. Если в опытах без нагрева сульфатно-натриевый тип воды уже во второй порции переходил в хлормагниевый, то при нагревании пород такого перехода не наблюдалось.

Температурное воздействие повышает подвижность молекул диффузного слоя и увеличивает объем свободной воды в поровом пространстве глин. По химическому составу поровая вода становится более однородной, что находит отражение в близости состава первых и последних порций растворов, отжимаемых при подогреве.

Переход связанной воды в свободное состояние, возможно, является одним из существенных факторов, влияющих на особенности гидрохимической зональности пластовых вод. Имеются веские доказательства [17], что уплотнение терригенных пород и высвобождение связанной воды приводят к формированию не только нормальных, но и инверсионных гидрохимических разрезов на больших глубинах в условиях высоких температур.

### § 3. Роль связанной воды в первичной миграции нефти

Миграция битумоидных компонентов, в том числе нефтяных углеводородов, в порах глинистой породы теснейшим образом связана с изменением свойств и структуры связанной воды. Некоторые аспекты этого вопроса рассмотрены в одной из наших работ [146].

Нефтематеринское органическое вещество является твердой составляющей глинистой породы. Термокаталитическое превращение этого вещества приводит к образованию жидких и газообразных компонентов, первоначальноочно прочно удерживаемых поверхностью глинистых минералов и керогеном. Какие же силы обеспечивают первичное перемещение этих компонентов в глинистой породе?

Сорбированное состояние нефтяных компонентов на частичках органического вещества и пород может быть преодолено под воздействием температурного фактора. Из опытов У. М. Доу [109] по динамической адсорбции углеводородов  $C_2-C_6$  следует, что при повышении температуры с 32 до 38°C адсорбционная емкость активных адсорбентов снижается на 25%, следовательно, при повышении температуры сорбированные углеводороды частично десорбируются. Кроме того, при повышении температуры на глинистой частице из дисперсного органического вещества образуются новые порции жидких и газообразных веществ. Наконец наступает момент, когда некоторый «избыток» этих веществ начинает способствовать их отрыву от материнской поверхности. Адсорбционная емкость пород уменьшается под воздействием не только температуры, но и процессов перестройки глинистого материала, в частности перехода монтмориллонита в иллит. Этот переход сопряжен с уменьшением адсорбционной емкости глин в 2—3 раза.

В связи с вышеизложенным определенный интерес представляют работы Х. Уивера и М. Пауэрса [414, 430], в которых описана связь нефтеносности недр с распространением в них разбухающих глин. По данным Х. Уивера, монтмориллонит при погружении пород межслоевую воду удерживает гораздо дольше, чем остальные глины. М. Пауэрс указывает на два пути высвобождения межслоевой воды из монтмориллонитовых глин: нагрев породы до температуры немногого выше 100°C и обмен натрия на другие ионы.

Интенсивная водоотдача монтмориллонитовых глин при переходе их в иллит наблюдается в интервале глубин 1500—3000 м при пластовых температурах 70—120°C. Максимум водоотдачи, по данным различных авторов, приурочен к интервалу 1500—2200 м. Именно в этом интервале на кривых плотностей глинистых пород наблюдается более или менее четко выраженный перегиб. Подсчитано, что на глубине около 2500 м

водоотдача монтмориллонита более чем в 300 раз превышает водоотдачу иллита. В целом же из 1 км<sup>3</sup> монтмориллонита в интервале глубин 1800—2800 м высвобождается около 100 млн. т воды [81]. Вышеизложенное хорошо согласуется с данными С. Г. Неручева [230, 231] о резком снижении содержания углеводородов в породах на глубине 1500—2500 м, свидетельствующем об их эмиграции.

В условиях повышенных геотермических градиентов перестройка глинистого материала завершается на меньших глубинах. По данным С. С. Восанчука [72], вблизи Складчатого Донбасса смена ассоциаций глинистых минералов происходит на глубине всего 1000 м. А. И. Конюхов и Г. И. Крутова [160] указывают, что в юрских отложениях Восточного Предкавказья процессы перестройки глинистых минералов наиболее интенсивно протекают в интервале глубин 800—1500 м и т. п.

Важную роль в изменении емкостных параметров глинистых пород играют также процессы катионного обмена. Обменная емкость глинистых пород определяется составом глинистых минералов (табл. 11).

Таблица 11

Обменная емкость породообразующих глинистых минералов [146]

Категория емкости	Обменная емкость, мг-экв./100 г (при pH=7)	Минерал
Очень высокая	100—150	Вермикулит
Высокая	50—100	Монтмориллонит, аллофан
Средняя	10—50	Галлуазит ( $4\text{H}_2\text{O}$ ), иллит (гидрослюда), хлорит, глауконит, пальгорскит
Низкая	5—10, реже 15	Галлуазит ( $2\text{H}_2\text{O}$ ), каолинит

Из данных таблицы видно, что при переходе монтмориллонита в иллит и каолинит обменная емкость глин может сократиться в 5—10 раз. Переход монтмориллонита в иллит способствует также образованию на поверхности глинистых частиц более подвижных масляных компонентов.

Итак, несмотря на то, что углеводороды и неуглеводородные компоненты нефти «рождены» твердой частью породы, они легко отрываются от поверхности минеральных зерен глинистых частиц. Основными причинами перехода этих компонентов в связанный воду являются повышение пластовой температуры, уменьшающее адсорбционную емкость глинистых частиц и дисперсного органического вещества; термокатализическое новообразование жидких и газообразных веществ, приводящее

к преодолению адсорбционного барьера; структурная перестройка глинистого материала, сопряженная с изменением его адсорбционной емкости, приводящая к увеличению объемов связанный воды и понижению температуры десорбции и другие факторы. Перечисленные причины наиболее эффективно воздействуют на прочность связи молекул углеводородов с поверхностью минеральных зерен на глубинах выше 1500 м.

Связанная вода, окружающая глинистую частицу, оказывается насыщенной битумоидными компонентами, в том числе неполярными углеводородами. В соответствии с их растворимостью, которая изучена еще очень слабо, любые процессы (повышение пластовой температуры, структурная перестройка монтмориллонита и т. п.), способствующие переходу связанной воды в немодифицированное состояние, резко понижают ее растворяющую способность по отношению к неполярным компонентам, вследствие чего значительная часть водорастворенных битумоидов выделяется в свободную фазу. Центральные части пор глинистых пород оказываются заполненными углеводородной фазой. За пределы глинистого пласта мигрирует лишь небольшая их часть. Основная масса этих компонентов «застревает» в глинистой породе, образует сгустки в поровых каналах и трещинах, а также новые ассоциации с глинистым веществом. Это так называемые параавтохтонные битумоиды (по терминологии Н. Б. Вассоевича). По компонентному составу они отличаются от битумоидов автохтонных (первоначально связанных с глинистыми частицами) прежде всего уменьшением доли массы и повышением относительных содержаний смол и асфальтенов.

В результате постоянного образования все новых и новых порций углеводородов их разрозненные капельки после достижения мертвой нефтенасыщенности породы в наиболее крупных порах и трещинах могут слиться в непрерывные струйки в условиях прогрессирующего отжимания поровых флюидов при уплотнении породы (уменьшение объема поровых и трещинных пустот). Эти струйки перемещаются в сторону пластов-коллекторов. Еще эффективнее струйное выдавливание нефти под воздействием тектонических импульсов.

Эффективными путями миграции битумоидов и нефти в виде самостоятельной фазы являются макро- и микротрешины. А. Н. Снарский [306, 307] формирование таких путей связывает с нарастанием порового давления при уменьшении пористости глинистых отложений; в момент, когда это давление превышает предел упругости породы, происходит ее разрыв и образуются системы трещин, открытых в сторону пород с меньшим давлением. Д. В. Рундквист [285] предполагает, что в высокотемпературной области вода приобретает свойства идеально смачивающей жидкости и получает возможность распространяться по мельчайшим капиллярам. Это в свою очередь приводит к уменьшению поверхностной энергии породы и к образованию в ней

новых микротрецчин. По представлениям Н. А. Еременко [115], в момент образования трещины масса породы разрывается и при этом образуется как бы вакуум, что создает колоссальный перепад давления между порами, примыкающими непосредственно к трещине, и полостью трещины. Раскрытие и замыкание трещины напоминает движение поршня: при раскрытии трещины подвижные вещества всасываются из окружающей среды, а при замыкании выталкиваются в сторону пласта-коллектора.

При попадании битумоидов, в том числе нефтяных углеводородов, в зону контакта глинистого пласта с коллекторской породой их дальнейшее перемещение происходит под воздействием капиллярных сил. При диаметре пор глин  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см капиллярное давление в них составляет  $1$ — $100$  кгс/см $^2$ , а при диаметре пор песчаников  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  см оно не превышает  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  кгс/см $^2$ . Если определенный объем нефти находится на границе водоупор—коллектор, то на его противоположных концах существует перепад давлений в десятки килограмм-силы на квадратный сантиметр. Этот перепад обуславливает перемещение микрообъемов нефти из глинистой толщи в пласт-коллектор. Перемещение происходит до тех пор, пока весь объем нефти не окажется в крупнопористой породе.

Перемещение нефти на более далекое расстояние возможно в том случае, когда между глинистой толщей и пластом-коллектором нет резкого перехода, а пористость породы относительно плавно изменяется вкрест простирания. В этом интервале постоянно существует разница между радиусами пор на противоположных от капли нефти сторонах, следовательно, существует и разность капиллярных давлений. Перемещение нефти прекращается, когда она попадает в изотропную пористую среду. Однако и в этом случае на некотором расстоянии от глинистой толщи с течением времени образуется более или менее узкая зона нефтенасыщенности.

На границе водоупор—коллектор происходит выделение в свободное состояние и части водорастворенных жидких углеводородов. Этому способствует переход связанной воды в немодифицированное состояние, а также специфика гидрохимического равновесия между поровыми и свободными (гравитационными) растворами. В § 2 настоящей главы отмечалось, что поровые растворы отличаются от свободных как по степени минерализации, так и по химическому составу. Смешение растворов, возможно, приводит к высаливанию нефтяных углеводородов и выпадению вблизи границы водоупор—коллектор. Некоторые представления о количественной стороне этого явления можно получить из анализа данных табл. 12.

Из этой таблицы видно, что наибольшее количество углеводородов в свободную фазу выделяется при смешении маломинерализованных поровых растворов с рассолами пластов-кол-

Таблица 12

Количество циклогексана, мг/100 г воды, выделившегося из дистиллированной воды при смешении ее с раствором хлористого натрия

Концентрация раствора NaCl, г/л	Temperatura, °C			
	50	100	150	200
50	10	15	45	200
100	12	18	55	320
150	14	22	70	440
200	16	26	95	550
300	20	34	140	750

лекторов. Особенно эффективен механизм высаливания при температурах 150—200°C.

Накопление нефти вблизи границы водоупор—коллектор вследствие изменения структуры воды при ее переходе из связанного в свободное состояние, а также смешения поровых и пластовых вод можно назвать явлением гидрохимического экранирования\* [146]. Впоследствии на это явление внимание обратили и другие авторы, в частности, В. Ф. Симоненко писал: «...на границе глинистых пород и пород-коллекторов, т. е. в зоне перехода временно модифицированной воды в пористую среду породы другого литологического состава, будет происходить образование однородных концентрированных масс углеводородов жидкой и газовой фаз» [302, с. 41].

Создание маломощной зоны нефтенасыщения на большой площади контакта глинистый пласт—коллектор обусловлено совместным проявлением гидрохимического и капиллярного экранирования. При битуминологических исследованиях битумоиды этой зоны диагностируются как аллохтонные (по терминологии Н. Б. Вассоевича). Их накопление, в сущности, завершает сложный процесс первичной миграции нефти.

Возможность поступления органического вещества из глинистых пород в породы-коллекторы подтверждается экспериментальными исследованиями. По сравнению с пластовыми водами близлежащих коллекторов поровые растворы, отжатые из глин, обогащены растворенным органическим веществом [145]. Вода, профильтровавшаяся через глинистый пласт, содержит меньше растворенных органических веществ, чем поровый раствор, отжатый из этого пласта. Это явление, вероятно, обусловлено

\* Действительный масштаб этого экранирования не установлен.—Прим. ред.

тем, что сквозь пластовая фильтрация воды затрагивает не весь пласт, а лишь наиболее проницаемые участки его. Кроме того, как показали В. Д. Ломтадзе и М. С. Котова [200], уплотнение породы увеличивает содержание в ней экстрагируемых компонентов и повышает миграционную способность дисперсного органического вещества. В. С. Вышемирский, А. Э. Конторович и А. А. Трофимук [75] наблюдали новообразование битумоидов при низком содержании (0,2%) и отсутствии их в исходных пробах.

Исходя из изложенного, к числу признаков нефтематеринских толщ можно отнести повышенное содержание  $C_{org}$  в поровой воде по сравнению со свободной и схожесть состава растворенного органического вещества из глин и коллекторских пород. Первичная миграция нефти повышает содержание битумоидов в пластах-коллекторах и степень их восстановленности. Существенные изменения отмечаются в групповом составе нафтеново-ароматической и нафтеново-метановой фракций остаточного и мигрировавшего хлороформенного битумоида [145]: средняя молекула углеводородов нефтепроводящей породы характеризуется максимальной цикличностью и минимальной алифатичностью по сравнению с углеводородами пород, из которых миграция битумоидов практически не происходила. При достаточной длительности и интенсивности процесса первичной миграции в коллекторе преодолевается барьер «мертвой» нефтенасыщенности, что приводит к всплытию нефти вдоль подошвы глинистого пласта.

#### § 4. Поровые растворы как возможные накопители рудных элементов

По своим свойствам связанная вода близка к аномальной и надкритической (табл. 13). Если учесть указание Е. У. Франка [399], что при температуре выше 400°C и давлении несколько килограмм-сил на квадратный сантиметр возможно существование плотных гомогенных жидких смесей воды и простых углеводородов, то можно ожидать, что таким же свойством обладает и связанная вода. Не менее интересные результаты дает сопоставление свойств связанной и надкритической вод как накопителей рудных элементов. Согласно данным табл. 13 поровые растворы, вероятно, могут содержать весьма высокие концентрации рудных элементов, приближающиеся к таковым в гидротермальных водных растворах. Переход связанной воды в свободное состояние в какой-то мере является моделью подъема надкритических растворов в приповерхностные слои земли. И в том и в другом случае при определенных условиях возможно выпадение рудных компонентов.

Существенное значение в гидротермальном рудообразовании принадлежит водородному показателю растворов. Показатель

Таблица 13

## Свойства некоторых структурных модификаций воды

Вода	Плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Диэлек- трическая постоян- ная	Вязкость, пз	Температура, °C		Теплоем- кость, кал/(г × × °C)
				замерза- ния	кипения	
Нормальная	1,0	78	0,076	0	100	1,0
Связанная	1,2—1,5	2—3	0,1—0,8	До —80	200—300	0,7
Надкритическая ( $p=25$ тс/см <sup>2</sup> ; $T=450^{\circ}\text{C}$ )	1,5	20	1,79	—	—	—

кислотности—щелочности воды также существенно изменяется при ее переходе из связанного в свободное состояние.

С геохимической точки зрения мощные толщи уплотняющих глинистых отложений, особенно в условиях повышенных температур, вероятно, можно считать своеобразными аналогами рудообразующих гидротермальных систем. Дальнейшее изучение роли поровых растворов как накопителей рудных элементов, на наш взгляд, является весьма перспективным направлением генетической гидрогеологии.

## РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИИ И НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИИ

В земной коре существует несколько вполне реальных и физически обоснованных механизмов формирования залежей нефти и газа. Эти механизмы обусловлены единством системы порода—вода—нефть (газ) на всех стадиях ее существования, взаимосвязью различных видов движения подземных вод, нефти и газов в пористых и трещиноватых средах, свойствами связанной и свободной воды в условиях земной коры, а также особенностями эволюции дисперсного и водорастворенного органического вещества.

Вслед за Л. Н. Капченко [143] мы считаем, что учение о гидрогеологических показателях нефтегазоносности должно базироваться на результатах изучения равновесий между твердой, жидкой и газообразной фазами на всех стадиях литогенеза.

### § 1. Дифференциальная подвижность компонентов системы вода—нефть—газ и ее геолого-геохимические следствия

По характеру массообмена с окружающей средой в любой геологической системе можно выделить два типа веществ и компонентов. К первому типу относятся те из них, которые не принимают участия в материальном обмене системы с внешней средой (инертные компоненты), ко второму — те, которые принимают участие в материальном обмене системы и среды (привносятся извне или удаляются из системы). Второй тип веществ и компонентов вслед за А. В. Сторонкиным [318] можно назвать подвижным.

Несколько иное определение инертных и подвижных компонентов дает Д. С. Коржинский. Инертными он называет такие независимые термодинамические компоненты, массы или моли которых являются факторами равновесия систем, а подвижными — компоненты, химические потенциалы (интенсивные параметры) которых вместо их масс являются факторами равновесия системы. «С каждым вполне подвижным компонентом связан один интенсивный фактор равновесия, а именно: или химический потенциал, или парциальное давление пара, или

концентрация этого компонента в одной из фаз системы. С каждым инертным компонентом связан один экстенсивный фактор равновесия, а именно масса или мольное количество этого компонента» [162, с. 21].

В системе типа водоупор—коллектор относительно инертны минералы и минеральные агрегаты скелета породы, а также часть дисперсного органического вещества. К подвижным компонентам относятся подземные воды, нефти и газы, а также битумоиды пород. В то же время известно, что некоторые залежи нефти могут быть полностью изолированы от остальной части водонапорной системы битумными и минералогическими экранами и, следовательно, теряют фильтрационную и геохимическую подвижность. С другой стороны, даже «инертные» компоненты пород обладают некоторой подвижностью. Так, при уплотнении глинистых толщ перемещаются частицы глинистых минералов, меняется их ориентация, на стыке песчаных зерен переотлагается кварц и т. п. В связи с этим все вещества и компоненты некоторые исследователи [284] подразделяют более дробно: на инертные, частично инертные, частично подвижные, подвижные и т. п. В. А. Николаев [235] среди подвижных компонентов открытых природных систем различает варианты и невариантные.

Степень подвижности веществ и компонентов определяется их миграционной способностью, т. е. интенсивностью перемещения и изменения в определенных геохимических условиях (интенсивностью массообмена). Подвижность зависит также от химических, физико-химических, физических и других свойств, присущих самим веществам и компонентам. Обычно различают инертные и активные мигранты. Инертные (неактивные) мигранты подвижны лишь в узком диапазоне условий внешней среды или же характеризуются малой интенсивностью массообмена в более широком диапазоне условий. Активные мигранты легко мигрируют и имеют большие вынесенные (или привнесенные) в систему массы. Подземные воды, нефти и газы в условиях земной коры — достаточно активные мигранты.

Различная миграционная способность веществ и компонентов определяет их дифференциацию при любых перемещениях и изменениях. Применительно к объектам нефтегазовой геологии идеи миграционной дифференциации в наиболее общем виде сформулировал В. А. Соколов [308]. В одной из наших работ [37] впервые поставлена проблема дифференциальной подвижности компонентов системы вода—нефть—газ в условиях геологически длительного времени.

В ряде случаев важно давать не только качественную, но и количественную оценку подвижности веществ и компонентов. А. И. Перельман [256] для зоны гипергенеза предложил использовать формулу

$$P_x = 1/B_x (\Delta B_x / \Delta \tau),$$

где  $P_x$  — миграционная способность химического элемента;  $B_x$  — общее количество атомов данного элемента  $x$  в природной системе;  $\Delta B_x$  — количество атомов, перешедшее в подвижное состояние за промежуток времени  $\Delta t$ .

Применение ее в общей форме невозможно, так как характер зависимости  $B$  от  $t$  может резко меняться при переходе из одной обстановки в другую. Эту трудность можно преодолеть, если ввести понятие относительной подвижности [37]. Допустим, в какой-то момент времени мы имеем два элемента (или два вещества, компонента и т. п.) в равных массовых (или атомных) количествах:

$$B_1 = B_2 = B_x.$$

При миграции этих элементов в однотипной среде на расстояние  $\Delta x$  количество их уменьшится на некоторую величину и в момент времени  $\tau$  составит соответственно  $B'_\tau$  и  $B''_\tau$ . Для каждого из мигрирующих элементов можно записать уравнения градиентов изменений количеств:

$$i_1 = (B'_\tau - B_0) / \Delta x = (\Delta B_1 / \Delta x); \quad (1)$$

$$i_2 = (B''_\tau - B_0) / \Delta x = (\Delta B_2 / \Delta x). \quad (2)$$

Отношение градиентов  $i_1$  и  $i_2$  назовем коэффициентом относительной подвижности двух элементов

$$K_{\text{п.о.}} = i_1 / i_2 = \Delta B_1 / \Delta B_2. \quad (3)$$

В формулу (3) не входит параметр расстояния, что имеет принципиальное значение. Дело в том, что первоначальные массовые количества элементов (или фаз, веществ, компонентов и т. п.) 1 и 2 могут изменяться даже в том случае, если основная их масса не мигрирует (процессы метанализации нефти, биохимическое окисление нефти и газа в залежах, диффузия газов и залежи и т. д.). В уравнениях градиентов изменения массовых количеств вместо расстояния  $\Delta x$  можно рассматривать отрезок геологического времени  $\Delta t$ . Однако сущность формулы (3) от этого не меняется:

$$K_{\text{п.о.}} = \left( -\frac{\Delta B_1}{\Delta t} \right) : \left( -\frac{\Delta B_2}{\Delta t} \right) = \Delta B_1 / \Delta B_2. \quad (4)$$

Как видим, формула (4) тождественна формуле (3). Если  $K_{\text{п.о.}} > 1$ , то первый элемент подвижнее второго; если же  $K_{\text{п.о.}} < 1$ , имеем обратное соотношение подвижностей.

Так как подвижность элементов (или фаз, веществ, компонентов и т. п.) обусловлена суммарным действием различных факторов, целесообразно рассматривать частную (факторную) относительную подвижность. Применительно к системе вода—нефть—газ мы различаем следующие виды частных подвиж-

ностей: фильтрационную, диффузионную, физико-химическую, химическую и биохимическую.

В фильтрационном отношении наиболее подвижен подземный газ. Особенно это заметно при его течении в породах, диаметр пор которых в среднем меньше  $10^{-3}$  см. В таких породах газы не подчиняются закону Дарси—Пуазеля, а текут со скольжением согласно теории Кнудсена. Даже при нулевом перепаде давления имеется как бы конечное «текение скольжения» через капилляр. По данным А. В. Лыкова [205], при градиенте давления 100 мм рт. ст./см и температуре 15°C молярное (фильтрационное) течение газа в 40 раз менее интенсивно, чем кнудсеновское. Это означает, что эффект проскальзывания обеспечивает перемещение в единицу времени в десятки раз больших объемов газа, чем вязкое течение (например, воды), подчиняющееся закону Дарси. Таким образом, для уплотненных пород с малым диаметром пор (глины, сланцы, аргиллиты, мелкозернистые известняки) частная подвижность газов по отношению к воде может быть выражена значениями  $K_{\text{п.о}}$  от 10 до 50 и более\*.

Минимальная фильтрационная подвижность свойственна нефти. Это обусловлено повышенной вязкостью смесей жидкых углеводородов и наличием в них полярных компонентов, которые адсорбируются в процессе гидрофобизации пористой среды. Одновременно в порах создаются коллоидизированные оболочки. Все это уменьшает живое сечение поровых каналов. В итоге скорость фильтрации нефтей уменьшается, а при малой исходной проницаемости пород она может прекратиться совсем. Высокомолекулярные соединения нефти в ощутимых количествах мигрируют только при температурах выше 60—70°C. При медленном передвижении нефти происходит «старение» ее капелек и языкообразных выступов, что приводит к образованию жесткой пленки. Прочность этой пленки очень высока, и для ее разрушения необходимо приложить усилие, превышающее давление адсорбированного монослоя. Особенно прочная пленка образуется при контакте нефтей с подземными водами пониженной минерализации. Количественную характеристику относительной подвижности подземных вод, нефтей и газов при фильтрации можно получить из сравнения их вязкости (табл. 14).

Так как фильтрационная подвижность газов и жидкостей обратно пропорциональна их вязкости, то коэффициенты под-

\* В частных случаях, когда в водонасыщенной пелитоморфной породе мертвая насыщенность по газу (2—5% объема пор) не достигнута, газ менее подвижен, чем вода. Подвижность нефтей и газов по сравнению с подвижностью воды, движущейся латерально, также часто ограничиваются литологические и тектонические экраны в форме ловушек разнообразного типа.—*Прим. ред.*

вижности по отношению к воде будут равны для легких нефтей 0,013—0,3, для тяжелых 0,004—0,01 и для газов 100—140.

Таблица 14

Абсолютная вязкость углеводородных газов, воды и нефтей при атмосферном давлении (Справочник гидрогеолога, 1962 г.)

Углеводородные компоненты	Температура, °C	Вязкость, спз
Метан	20,0	$1,087 \cdot 10^{-2}$
Этан	17,2	$0,901 \cdot 10^{-2}$
Пропан	28,2	$0,820 \cdot 10^{-2}$
Бутан	16,0	$0,833 \cdot 10^{-2}$
Пентан	25,0	$0,673 \cdot 10^{-2}$
Вода	20,5	$10^0$
Нефти легкие	20,0	$(0,3 \div 7,0) \cdot 10^1$
,, тяжелые	20,0	$(1,0 \div 2,5) \cdot 10^2$

О подвижности нефти и газа можно судить по скоростям их всплытия (табл. 15). По данным этой таблицы подвижность газа по отношению к нефти определяется  $K_{\text{п.о}} \approx 7000$ .

Таблица 15

Скорость движения углеводородов [97]

$\alpha_0$	Нефть, м/год	Газ (при $P=100$ кгс/см <sup>2</sup> ), $10^4$ м/год
1	0,17	0,12
5	0,87	0,62
10	1,74	1,23
30	5,00	3,55
60	8,66	6,15
90	10,0	7,1

Газы характеризуются не только максимальной фильтрационной, но и диффузационной подвижностью. В. А. Соколов указывает, что диффузионный газовый поток за геологическое время при значениях коэффициента диффузии  $10^{-6} \div 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек настолько велик, что трудно представить возможность сохранения залежей, если они образовались в мезозое или палеозое. Так, при коэффициенте диффузии  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек диффузионный стационарный поток газа через площадь 1 км<sup>2</sup> лишь за 1 млн. лет составит около 6 млн. м<sup>3</sup> газа.

Диффузия жидких компонентов нефти вследствие процессов адсорбции затухает вблизи залежей. В породах-покрышках

с очень малыми диаметрами пор крупные молекулы нефтяных углеводородов вообще не могут диффундировать. Следовательно, диффузационная подвижность газов по отношению к нефтям может быть выражена значением, приближающимся к бесконечности.

Аномальное соотношение подвижностей нефтей и газов установлено при изучении явления прорыва. По данным В. П. Савченко [287], давление прорыва нефти через водонасыщенную породу составляет около 35% от давления прорыва газа. Тем не менее обобщение материалов по нефтяным и газовым месторождениям СССР, проведенное автором, показало, что при одной и той же мощности идеализированной покрышки максимальная высота газовой залежи почти в два раза меньше высоты нефтяной залежи.

Значительно труднее получить количественную характеристику химической и биохимической подвижностей компонентов системы вода—нефть—газ. А. А. Кацевым [148] сделаны расчеты полного окисления залежей газа и нефти с запасами соответственно 10 млрд. м<sup>3</sup> и 10 млн. т при различных скоростях течения подземных вод и разных содержаниях сульфатов. При содержании сульфатов от 0,001 до 10 г/л и изменении скорости движения вод от 0,01 до 10 м/год полное разрушение залежи газа происходит за  $6 \cdot 10^{10} \div 6 \cdot 10^3$ , нефти за  $5 \cdot 10^9 \div 5 \cdot 10^2$  лет. Следовательно, частная подвижность газа по отношению к нефти может быть выражена значением  $K_{\text{п.о}} \approx 10$ .

Приведенные выше данные по частным (факторным) относительным подвижностям компонентов системы вода—нефть—газ систематизированы в табл. 16.

Таблица 16

Значения относительной подвижности компонентов системы вода—нефть—газ

Вид частной подвижности	$K_{\text{п.о}}$ газа по отношению		$K_{\text{п.о}}$ нефти по отношению к воде
	к воде	к нефти	
Фильтрационная	10—50	—	—
"	100—140	—	0,004—0,3
"	—	3,6—13,3	—
"	—	7000	—
Диффузационная	—	$\infty$	—
Биохимическая	—	$\sim 10$	—

Данные таблицы указывают на следующую общую закономерность: среди компонентов системы вода—нефть—газ максимально подвижны газы, минимально нефти; газ на один-два по-

рядка подвижнее воды\*, а вода во столько же раз подвижнее нефти. Так как подвижность воды, газа и нефти резко различна, то в ходе геологически длительного времени неизбежна дифференциация систем, содержащих нефть и газ в растворенном или в коллоидно-диспергированном состоянии, на самостоятельные фазы, и следовательно, неизбежен процесс формирования залежей нефти и газа.

В соответствии с изложенной выше закономерностью, а также в силу низкой растворимости нефти в воде формирование какой-либо нефтяной залежи требует участия объемов вод или газов, значительно превышающих (возможно, в десятки и сотни раз) макрообъем нефти. Сказанное в меньшей степени относится к формированию залежей газа, так как он значительно подвижнее воды. В настоящее время известны нефтеносные провинции, в которых почти отсутствуют скопления газа. Если возраст нефти палеозойский или мезозойский, то мы не вправе делать однозначного вывода, что эти провинции были лишь нефтеносными и в геологическом прошлом.

Не должны вызывать удивления и такие случаи, когда нефтяные залежи окружены водами явно инфильтрационного происхождения, так как после сформирования скоплений нефти генетически связанные с ними седиментационные воды могли быть неоднократно замещены. Отмеченная выше закономерность может быть использована при анализе соотношения гидрохимической и газогеохимической зональностей.

Для условий водно-газового равновесия основные гидрохимические зоны в общих чертах соответствуют пространственному расположению газогеохимических зон, что, вероятно, объясняется общностью условий формирования как химического, так и газового состава подземных вод. При нарушении этого равновесия в силу большей подвижности газовой фазы газогеохимические зоны смешаются в ту или иную сторону по отношению к гидрохимическим. Минимальная подвижность нефтий в аспекте геологически длительного времени делает возможным изучение зависимостей в координатах время — состав. К наиболее интересным исследованиям такого рода относятся работы А. А. Карцева [147], П. Ф. Андреева с соавторами [268], А. Н. Резникова [278] и другие, в которых устанавливается зависимость ряда показателей химического и изотопного состава нефтий от геологического возраста нефтеносных коллекторов. Аналогичные исследования проводились и по отношению к подземным водам, однако положительных результатов не дали.

Дифференциальная подвижность компонентов системы вода — нефть — газ находит отражение в закономерностях рас-

\* Нужно различать направления движения. При нисходящем вода может быть подвижнее газа на много порядков, что обусловливает нередко формирование гидродинамических ловушек. — Прим. рео.

пространения залежей нефти и газа. Так как нефть наименее подвижна, то она должна быть связана преимущественно с унаследованными, длительно развивавшимися структурами. Газ — наиболее подвижен, следовательно, его скопления должны чаще обнаруживаться в молодых структурах. И действительно, как отмечают В. Д. Наливкин с соавторами [281], 87% всех и 78% крупных нефтяных месторождений молодых платформ СССР приурочены к древним унаследованным структурам. Из газовых месторождений лишь 54% приходится на унаследованные, а 38% на новообразованные структуры. Количество крупных газовых месторождений равномерно распределяется между унаследованными и новообразованными структурами, но в последних сосредоточено до 61% всех запасов газа.

Газоносные структуры не только более молодые. Они характеризуются также большей неотектонической активностью по сравнению с нефтеносными. Эта закономерность находит подтверждение в работе А. Н. Ласточкина и И. В. Рейнина [187]. Сравнение нефтегазоносных структур второго порядка (85 структур) с данными по вертикальной расчлененности рельефа показало, что 64% газоносных структур четко выражены в рельефе, в то время как из нефтеносных структур такой же размерности только 12% находят свое отражение в рельефе. При этом расчлененность рельефа на газоносных структурах достигает 150, а на нефтеносных редко превышает 50—60 м.

Самым мощным фактором, определяющим дифференциацию компонентов системы вода—нефть—газ, является геотектоника. Поэтому вполне закономерно, что большинство исследователей наиболее общее подразделение нефтегазоносных территорий проводят по структурно-тектоническому признаку. Так, В. Е. Хайн [340] выделяет пояса битумонакопления, в которые он объединяет серию расположенных вблизи друг от друга нефтегазоносных бассейнов, обладающих общностью простирания, геотектонического характера и возраста основных продуктивных формаций. И. О. Брод [28] в нефтегазоносные пояса объединял крупные области прогибания земной коры, образующие однотипные по строению группы. Им было намечено пять геотектонических поясов, из которых три охватывают нефтегазоносные бассейны, связанные с крупнейшими горными сооружениями, а два других — бассейны, расположенные на платформенных, преимущественно равнинных площадях. А. А. Бакировым [10] в пояса нефтегазонакопления объединяются провинции и области нефтегазонакопления, расположенные в пределах той или иной системы складчатости и генетически связанные с формированием и развитием данного геосинклинального пояса.

В системе вода—нефть—газ относительная роль всех факторов, влияющих на подвижность компонентов, в том числе и геотектонического, возрастает по направлению от газов к нефтям.

Являясь наиболее мощным, геотектонический фактор определяет основные различия нефтяных месторождений как элементов природных водонапорных систем.

Для геосинклинальных нефтеносных бассейнов в зоне развития альпийской складчатости характерны региональные нарушения большой амплитуды, контролирующие распределение нефтяных залежей по площади, что неоднократно отмечалось для Западной Туркмении, Предкавказья, Маракайской и других областей. В этих же бассейнах наблюдаются большие перепады давления и температуры, что способствует формированию многоэтажных залежей. В пределах платформ воздействие тектонического фактора значительно слабее, поэтому здесь возрастает роль залежей, сформированных при латеральной миграции. Меньше также этажность нефтяных месторождений.

Интенсивность геохимических процессов, в том числе и процессов нефтегазообразования, определяется степенью подвижности среды: чем подвижнее зона земной коры, тем интенсивнее протекают эти процессы [214]. Поэтому различие геотектонических условий ощутимо влияет также на геохимический облик нефти.

В геосинклинальных областях распространены нефти самого различного углеводородного состава — от метановых до нафтеновых, причем высококоциклические нафтеновые нефти часто преобладают (Сахалин, Калифорния). Большой размах тектонических движений и наличие тектонической проницаемости создают условия как для глубокой метаморфизации состава нефти, воздействия на них термальных вод и глубинных газов, так и для окислительных процессов в связи с глубоким проникновением кислородсодержащих вод. Вертикальная миграция нефти интенсифицирует адсорбционное хроматографирование, ретроградную конденсацию, депарафинизацию, осернение нефти и ряд других процессов.

Для древних платформ (Урало-Поволжье) наиболее типичны метановые углеводороды при общем понижении структурного индекса. Для платформ с палеозойским фундаментом (Западно-Сибирская, Аравийская) отмечается большее разнообразие нефти по углеводородному составу: наряду с метановыми широко распространены метано-нафтеновые, метано-ароматические, метано-нафтено-ароматические, однако весьма редки нафтеновые.

## § 2. Метаморфизация водорастворенного органического вещества и нефтенакопление

В отличие от рудных элементов мигранты нефтяной линии характеризуются весьма сложным составом. В направлении перемещения мигрировавшей в коллектор уже «зрелой» нефти отмечается уменьшение отношения  $\text{ТУ}/\text{CH}_4$ , содержания аромат-

тических углеводородов и высокомолекулярных смол, понижение точек плавления твердых углеводородов [317], изменяется содержание микрокомпонентов [173]. А. Н. Резников [278] указывает на своеобразное поведение парафинов: если вертикальная миграция нефти протекала при пластовых температурах, превышающих температуры плавления парафинов, то эти компоненты накапливаются в нефтях вторичных залежей; в противном случае содержание парафинов может понизиться.

Даже в нефтяных залежах наблюдаются существенные геохимические изменения как углеводородных, так и неуглеводородных компонентов под воздействием физических и химических условий среды [107]. К числу таких изменений относится, например, уменьшение в более древних нефтях содержания высокомолекулярных углеводородов, наftenов, порфиринов, соединений азота, серы и кислорода.

В свете изложенного очевидна несостоятельность гипотезы «прямой» аккумуляции нефти, основанной на предположении о селективном накоплении под воздействием подземных вод относительно неизмененных органических соединений, выработанных живыми организмами [40].

Миграционная дифференциация органических нефтеобразующих соединений сопряжена с их химической дифференциацией и в какой-то мере является следствием последней. Поэтому целесообразно рассмотреть геохимическую эволюцию водорастворенного органического вещества. Имеются веские основания предполагать, что даже молекулы органических веществ, переносимых водой, испытывают некоторые химические превращения. Е. А. Барс и С. С. Коган [12], например, указывают, что в подземных водах продуктивных горизонтов широко распространены соединения, легко отщепляющие бензол, причем концентрации ассоциированного бензола в несколько раз превышают концентрации свободного. При анаэробном окислении микроорганизмами из нефтяных углеводородов образуются жирные органические кислоты. Проведенные В. И. Молчановым и А. А. Гонцовым [222] экспериментальные работы по гидрированию органических кислот (гуминовых, жирных, наftenовых) в течение семи дней при температуре 75°C и давлении 4—6 кгс/см<sup>2</sup> привели к образованию метановых и наftenовых углеводородов и соединений с метиленовыми и карбоксильными группами. В. А. Кудряков [180], контактируя пластовую воду с водородом в течение 166 суток, наблюдал уменьшение кислых и увеличение восстановленных водорасторовенных битумоидов, исчезновение фенолов и повышение содержания органических нелетучих с водяным паром веществ. Некоторые данные по образованию парафиновых и наftenовых углеводородов при гидролизе углеводородов содержатся в работе П. Пиха [260].

Так как процесс нефтенакопления в целом должен сопровождаться понижением содержания в подземных водах раствор-

ренного органического вещества, то геохимическую эволюцию последнего можно проследить при помощи диаграмм концентрация—состав (рис. 7).

При построении диаграммы авторами учтено не только собственно водорастворенное органическое вещество, но и его доля в водоносных породах-коллекторах. Для песчаников и алевролитов, при визуальном осмотре которых отсутствовали выпоты и примазки нефти, она не превышала 5—10% от суммы собственно водорастворенного органического вещества. Для выде-

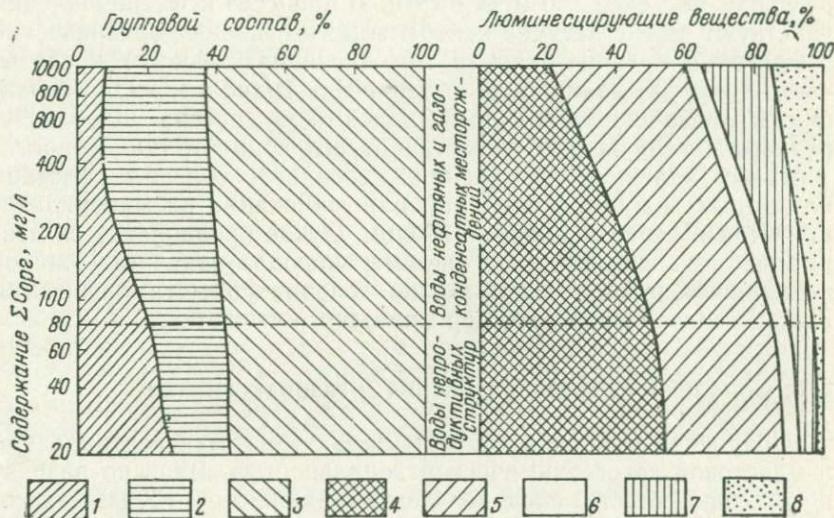


Рис. 7. Зависимость состава водорастворенного органического вещества нефтегазоносных бассейнов от его суммарного содержания.

1 — нелетучие вещества; 2 — летучие нейтральные и основные вещества; 3 — органические кислоты; 4 — гумус; 5 — смолы; 6 — масла; 7 — углеводороды; 8 — нафтеновые кислоты.

ления растворимых органических веществ из пород использован разработанный одним из авторов (авт. свидетельство № 405561) способ экстракции, суть которого состоит в том, что с целью увеличения степени извлечения измельченный образец породы обрабатывают водным солевым раствором, содержащим 50—100 г/л карбоната натрия, 5—10 бикарбоната натрия и 1—2 олеата натрия при 50—90°C. При построении диаграммы использованы 715 определений органического вещества в подземных водах различных нефтегазоносных бассейнов СССР с привлечением аналитических материалов, полученных во Всесоюзном научно-исследовательском институте гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО), в Институте геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ), в Украинском научно-исследовательском геологоразведочном институте (УкрНИГРИ) и других организациях.

Из рассмотрения рис. 7 видно, что при понижении содержания суммарного органического вещества с 1000 до 20 мг/л четкую тенденцию к накоплению проявляют только нелетучие вещества и гумус, относительные концентрации которых увеличиваются соответственно от 8 до 25 и от 24 до 56 вес. %. Доля смол и масел практически не меняется, хотя абсолютные их концентрации понижаются. Наиболее резко снижается, как и следовало ожидать, содержание углеводородной фракции — с 18 до 2—5 вес.%, что равнозначно выделению из водного раствора не менее 150 мг/л нефти. В процессе нефтенакопления участвуют также летучие нейтральные и основные органические вещества и органические (в том числе нафтеновые) кислоты, часть которых, возможно, претерпевает гидролиз, гидрогенизацию и декарбоксилирование. Зависимость состава водорасторовленного органического вещества от его концентрации сопоставима с явлением изменения основного солевого состава подземных вод при повышении или понижении их минерализации. Как в первом, так и во втором случае предполагается взаимодействие компонентов системы порода—вода—газ—живое вещество. Следовательно, можно говорить о метаморфизации состава водорасторовленного органического вещества.

### § 3. Зональность газообразования и газонакопления

Осадочная оболочка в целом характеризуется вертикальной и пластовой газогеохимической зональностью. Вниз по разрезу и падению пласта последовательно сменяются газовые ассоциации, отвечающие окислительной, восстановительной и метаморфической геохимическим обстановкам.

Мощность зоны газов окислительной обстановки (атмосферный азот, кислород, углекислый газ, аргон и др.) незначительна и не превышает 100—300 м. Однако в местах, где современные инфильтрационные воды проникают на большую глубину, ее мощность может увеличиться до 500 м и более. В составе газов зоны преобладают мигранты преимущественно воздушного происхождения.

Ниже обычно залегает зона азотных или азотно-углекислых газов. Подавляющая часть азота в этой зоне «безargonная», т. е. образовавшаяся за счет биохимического преобразования органического вещества. В наиболее погруженных частях осадочных бассейнов располагается нижняя газогеохимическая зона — зона углеводородных газов (метановых, реже азотно-метановых и метаново-азотных). Газы этой зоны характеризуются повышенными концентрациями гелия, тяжелых углеводородов и водорода. Подавляющее большинство залежей газа приурочено к газогеохимической зоне углеводородных газов (восстановительная обстановка). В областях древнего газообразования

и газонакопления залежи газа обнаруживаются также в пределах верхних газогеохимических зон.

Содержание газообразных углеводородов в пластовых водах повышается с увеличением глубин залегания пластов, причем темпы увеличения более высоки в мезозойско-кайнозойских толщах по сравнению с палеозойскими. Газонасыщенность подземных вод определяется многими факторами, важнейшими среди которых являются интенсивность генерации и рассеивания углеводородных газов, термобарические условия и минерализация воды.

При миграции предельно газонасыщенных пластовых вод снизу вверх обязательно будет происходить выделение газа в свободную фазу. Так, пластовые воды, залегающие на глубине 4000 м, при их попадании в термобарические условия, типичные для глубин 1000 м, могут выделить от 1,8 (Урало-Поволжье) до 3,4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (Восточное Предкавказье) метанового газа.

На элизионных этапах существования гидродинамических систем пластовые давления весьма часто приближаются к геостатическим, на инфильтрационных этапах они постепенно снижаются до уровня гидростатических, что также должно приводить к выделению газа в самостоятельную фазу. Пластовые воды, залегающие на глубине 2000 м, при смене геостатического режима на гидростатический могут выделить от 1,0 (Урало-Поволжье) до 2,0 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (Восточное Предкавказье) метанового газа.

Растворенные в подземных водах газы являются часто источником формирования свободных газовых месторождений. По данным И. И. Нестерова [232], в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности только 10% суммарных запасов растворенных углеводородных газов (даже без учета дополнительного продуцирования газов рассеянным органическим веществом) достаточно для формирования всех месторождений газа этой провинции. Таким образом, в нефтепоисковом отношении важны не только концентрация, но и общие запасы растворенных в подземных водах газов. Мы считаем совершенно справедливым замечание В. Н. Корценштейна [164], что если водонапорная система в целом не содержит заметных ресурсов растворенных газов, то ловушки неизбежно окажутся «пустыми».

В работе Н. М. Кругликова [98] проанализировано пять причин выделения газа из подземных вод: 1) восходящее движение подземных вод; 2) подъем водоносных толщ, содержащих газонасыщенные воды, обусловленный тектоническими факторами; 3) снижение регионального базиса разгрузки подземных вод; 4) движение потока газонасыщенных подземных вод через температурную зону, в пределах которой растворимость углеводородных газов минимальна (для метана 70—90°C); 5) смешение

газонасыщенных вод различной минерализации (процесс «высаливания»). Упомянутый автор пришел к выводу, что «наиболее вероятным процессом, создающим критическое газонасыщение проницаемых толщ при низком (1—2%) содержании органического вещества, является движение вод как на элизионных, так и на начальных стадиях инфильтрационных этапов» [98, с. 213].

Количество газа, переходящего в пластовые воды и формирующего их региональную газонасыщенность, теснейшим образом связано с сорбционной способностью пород. Сорбционная способность максимальна у углей и минимальна у галогенных пород, известняков и песчаников. В глинах и аргиллитах газов сорбируется в 1,5—3, а в углях — в 50—200 раз больше, чем в песчаниках. Дисперсное органическое вещество резко повышает сорбционную способность пород.

По величине сорбируемости намечается следующий ряд газов (от наименее сорбируемых к более сорбируемым): водород, азот, метан, этан, пропан, бутан, углекислый газ, окись углерода. Величина сорбции однородного газа прямо пропорциональна концентрации газа над поверхностью сорбента и обратно пропорциональна температуре. Кроме того, сорбционная способность пород уменьшается при снижении давления.

Вышеизложенные сведения позволяют использовать сорбированные газы как критерий нефтегазоносности [145]. Эмпирически на примере некоторых регионов установлено: если суммарное количество растворенных в подземных водах газов  $V_{\text{г. в}}$  превышает суммарное количество сорбированных газов  $V_{\text{г. с.}}$ , то в таком районе могут быть обнаружены газовые залежи. Так, для Западной Сибири отношение  $V_{\text{г. в}}/V_{\text{г. с.}} = 2,8$ .

Вертикальная зональность газонакопления — закономерность глобального значения [43, 74, 128, 145, 170, 294]. Максимальной плотностью запасов характеризуются интервалы 600—1200 и 1800—2400 м; резкое снижение их наблюдается в интервале 1200—1800 м. Через середину этого интервала можно провести границу, разделяющую верхнюю и нижнюю зоны газонакопления. Характерно, что эта граница приурочена к верхней части зоны наименьших значений градиентов концентрации метана, являющейся экраном, регулирующим разгрузку восходящего газа из недр за счет диффузационного потока [375].

Средняя мощность верхней зоны газонакопления 1500 м. В ней сосредоточено 34% всех запасов свободного газа разведанных месторождений зарубежных стран и 52% разведанных запасов газа СССР. Согласно статистическим данным по Советскому Союзу в составе газа преобладает метан (94—99%), содержится азот (1,5—3,3%) и углекислый газ (0,2—0,3%), сумма тяжелых углеводородов не превышает 0,2—0,9%.

Установленная мощность нижней зоны газонакопления превышает 4,0—5,0 км. Сравнение разведанных запасов газа

в месторождениях зарубежных стран и СССР показывает, что в нашей стране дальнейшее наращивание запасов промышленных категорий возможно и за счет нижней зоны газонакопления. Согласно статистическим данным по СССР газы нижней зоны несколько обеднены метаном (89—94%) и азотом (1,0—2,5%), обогащены тяжелыми углеводородами (4,0—7,5%) и углекислым газом (0,3—3,0%). Следует отметить, что на одних и тех же глубинах могут быть обнаружены залежи как с «сухим», так и с «жиরным» газом. Подмечено, что газовые месторождения, удаленные от больших скоплений нефти, содержат «сухой» газ, а расположенные вблизи таких скоплений — «жириный» [124].

#### § 4. Роль процессов геохимической миграции в формировании залежей нефти и газа

Формы миграционного состояния любого химического элемента в земной коре можно представить в виде следующей схемы:



Согласно этой схеме формы миграционного состояния могут эволюционировать в двух противоположных направлениях. Нас в дальнейшем будут интересовать преимущественно процессы концентрации органического нефте- и газообразующего вещества. Источником последнего могут быть концентрированные и рассеянные формы биоорганических образований в осадочных породах.

И. М. Губкин [95] высказал интересную идею о пространственном соотношении угле- и нефтеносных отложений. Он допускал возможность перехода одних в другие. Благодаря миграционной подвижности нефти и существованию хорошо проникаемых пород древней аллювиальной равнины, примыкавшей к контуру морского палеобассейна, нефти могли мигрировать в зону газонакопления. В итоге это привело к появлению в одном и том же разрезе угле- и нефтеносных пластов. Сопряженность процессов угле- и нефтенакопления подтверждается тем

фактом, что максимальная добыча нефти связана с породами геологических систем (карбон, пермь, палеоген, неоген), характеризующихся также наибольшим угленакоплением.

Исследованиями Е. А. Рогозиной [279] установлено, что процессы газообразования и состав газа при углефикации рассеянных и концентрированных форм органического вещества принципиально не различаются. Поэтому некоторые исследователи территорию развития угленосных фаций считают перспективной и для формирования залежей газа. Так, для месторождений газа севера Западно-Сибирской низменности В. Г. Васильевым и др. [246] за источник генерации природного газа принято угольное вещество покурской серии. В процессе превращения растительной органики даже при рассеивании 90% генерирующего газа оставшегося количества вполне достаточно для формирования всех месторождений газа этой газоносной области.

В общей схеме происхождения нефти и газа генетическую связь между углефикацией концентрированной формы органического вещества и газонакоплением можно рассматривать как частную зависимость. Более общей является генетическая связь процессов нефте- и газонакопления с эволюцией дисперсного органического вещества в земной коре. В то же время даже некоторые сторонники органической теории происхождения нефти высказывают сомнения в возможности формирования залежей нефти из рассеянного состояния.

Миграция и концентрация — неизбежные и обязательные процессы при формировании любых месторождений как рудных, так и нерудных полезных ископаемых. Геохимический закон концентрации элементов и веществ в равной мере применим как к нефти и газу, так и к рудным элементам. Теоретическую основу учения о месторождениях рудных полезных ископаемых составляет положение о возможности концентрации рудообразующих веществ из рассеянного состояния в процессе миграции. Известно, например, что в месторождениях урана и вольфрама концентрация этих элементов в  $10^2$  раз превосходит их кларки в литосфере, для висмута и мышьяка — в  $10^4$  раз и т. д.

В то же время при кларковом содержании углеводородов (0,01%) в материнских породах их концентрация в залежи увеличивается в  $5 \cdot 10^2$  раз, т. е. оказывается на два порядка ниже, чем для залежей висмута и мышьяка. Следовательно, для формирования залежей нефти достаточны значительно меньшие концентрационные перепады рассеянных веществ, чем при формировании залежей некоторых рудных элементов. Миграция нефтегазообразующих углеводородов может протекать в водорастворенной и свободной форме.

Элементарными расчетами можно показать, что концентрации нефтяных углеводородов в подземных водах вполне достаточны для формирования промышленных месторождений нефти.

В настоящее время считается, что в 1 м<sup>3</sup> осадочных пород присутствует 16—20 кг органического вещества, а среднее содержание углеводородов 0,25—0,30 кг/м<sup>3</sup>. По данным В. М. Швеца [373], в подземных водах растворено в среднем 50 мг/л С<sub>орг</sub>. Приняв, что в верхней 5-километровой зоне стратисфера содержит около 5 млн. км<sup>3</sup> воды, он подсчитал, что в указанном объеме присутствует  $2,5 \cdot 10^{12}$  т С<sub>орг</sub>. Допустим, что на долю углеводородов, входящих в состав водорастворенного органического вещества, приходится не более 5% этого количества. Тогда общее содержание водорастворенных углеводородов составит  $0,12 \cdot 10^{12}$  т.

Изложенное выше отнюдь не означает, как это предполагал М. Е. Альтовский [3, 4], что повышение концентраций органических веществ в подземных водах всегда связано с наличием вокруг нефтяных и газовых залежей ореолов сгущения или стягивания органического вещества из более или менее значительной по размерам нефтесборной площади, причем эти ореолы существуют от начала формирования залежей до наших дней. В ряде случаев, несомненно, правы те исследователи [11, 100], которые считают, что нефтяную залежь следует рассматривать как источник обогащения органическими веществами нефтяных вод.

В наших работах [43, 145] показано, что отмеченные выше полярные точки зрения не исчерпывают всех наблюдаемых в природе взаимоотношений между залежами нефти и растворенным в подземных водах органическим веществом. В настоящее время возможно выделение четырех типов таких взаимоотношений.

1. Органическое вещество подземных вод является одним из источников углеводородов формирующихся нефтяных залежей. Диагностическими признаками таких подземных вод могут быть повышенные в региональном масштабе концентрации органического вещества (а в его составе — углеводородов), нафтеновых кислот и фенолов в подземных водах и высокие значения отношения С<sub>орг</sub>/N<sub>орг</sub>, а также иодатной и перманганатной окисляемости. Характерным примером являются подземные воды Западно-Туркменского нефтегазоносного бассейна (С<sub>орг</sub>=16, размах=0,7÷172 мг/л; нафтеновые кислоты — 3,9, размах 0,01÷40,0 мг/л; С<sub>орг</sub>/N<sub>орг</sub>=16,5, размах 0,6÷143,3). Однако при интерпретации указанных выше диагностических признаков необходимо помнить, что весьма часто повышенное количество растворенного органического вещества наблюдается в относительно плохо проницаемых коллекторах [372].

2. Органическое вещество подземных вод — остаточное, фотовое. Хотя оно генетически связано с углеводородами нефтяных месторождений, но уже не принимает участия в дальнейшем формировании последних. Такие воды чаще всего встречаются в древних артезианских или в молодых бассейнах,

в которых обнаружены лишь незначительные нефтепроявления (Подмосковный бассейн, воды ашшерона Терско-Кумского бассейна). Органическое вещество подземных вод в этом случае характеризуется следующими параметрами:  $C_{\text{опр}}$  2—4, нафтеновые кислоты — до 1 мг/л,  $C_{\text{опр}}/N_{\text{опр}}$  5—10. Важными диагностическими критериями являются практически полное отсутствие в подземных водах жидких нефтяных углеводородов и распространение органических соединений, содержащихся в нефтях в подчиненном количестве или отсутствующих (соли жирных карбоновых кислот, смолистые вещества, аминокислоты, углеводы, порфирины и др.).

3. Органическое вещество подземных вод генетически не связано с углеводородами нефтяных и газовых месторождений. Такое соотношение наблюдается в тех случаях, когда подземные воды, окружающие залежь нефти, значительно моложе самой залежи. Чаще всего, особенно на платформах, нефтяные залежи консервируются высокоминерализованными рассолами хлоркальциевого типа, конвекционно опускающимися вниз. В этом случае нефти и воды могут резко отличаться по содержанию некоторых компонентов. Например, малосернистые нефти бывают окружены водами с повышенным содержанием сульфатов и т. п. Дополнительным диагностическим признаком служит отсутствие в подземных водах основных компонентов нефти.

4. Органическое вещество подземных вод поступило из нефтяной залежи. Это происходит обычно на стадии разрушения нефтяной залежи при относительной подвижности омывающих залежь краевых и подошвенных вод. В таком случае нефтяные воды чаще всего относятся к гидрокарбонатно-натриевому или сульфатному типам, а в этих водах, как известно, могут растворяться повышенные количества органических веществ, что благоприятствует их переходу из нефтяных залежей. Характерный пример — месторождение Норио (Грузинская ССР), в контурных водах которого обнаружены значительные количества нафтенатов. Диагностическим признаком поступления органического вещества из залежей нефти в подземные воды является возрастание количества растворенного органического вещества с приближением к контурам залежей. По данным А. С. Зингера [131], намечается тесная зависимость между содержанием водорастворенного битумоида и расстоянием до контура нефтеносности. В водах, контактирующих с нефтяными залежами, уменьшение содержания битумоида до значений, отличающихся фоновым, происходит на расстоянии около 1100 м от контура залежи; в водах газонефтяных пластов — уже при удалении скважины на 600 м, а в водах, контактирующих с чисто газовыми залежами, высокие концентрации битумоида сохраняются только в непосредственной близости от залежи и на расстоянии нескольких десятков метров уменьшаются до фоновых.

## § 5. Оценка роли газовых растворов в формировании залежей нефти

Впервые идею о возможности латеральной миграции нефти в однофазовом газовом состоянии в условиях высоких температур и давлений высказал И. Л. Рич [418], предположив, что образование нефти и газа происходит путем высокотемпературной перегонки рассеянного органического вещества, аналогичной крекинг-процессу. Если такой газовый раствор попадает в область с иными температурами и давлениями, может произойти его разделение на две фазы. Это явление известно под названием ретроградной (обратной) конденсации [405].

По данным М. А. Капелюшникова, Т. П. Жузе [141] и других исследователей, критическое давление для смесей нефти и природных газов колеблется от 335 до 470 кгс/см<sup>2</sup>. Давление максимальной конденсации для различных газоконденсатных месторождений изменяется от 50 до 80 кгс/см<sup>2</sup> [56]. Следовательно, газовые растворы нефти могут существовать в интервале глубин от 500—800 до 3500—5000 м и более. Эти цифры хорошо согласуются с фактическими термодинамическими условиями нахождения газоконденсатных залежей. Небольшие количества конденсата в газе устанавливаются даже в том случае, когда залежь лишена нефтяной оторочки.

С увеличением давления содержание конденсата в газовом растворе увеличивается все более быстрыми темпами:

Давление, кгс/см <sup>2</sup>	Содержание конденсата, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
80	15
200	30
300	100
450	350

На небольших глубинах конденсат представлен только легкими компонентами нефти, на больших в его составе появляются также высокомолекулярные соединения. Первичным источником конденсата могут являться как скопления жидкой нефти, контактирующей с газом, так и наиболее подвижные компоненты дисперсного органического вещества пород.

В. А. Соколов [308], обобщивший работы Т. П. Жузе, Г. Н. Юшкевич и Г. С. Ушаковой, отмечал, что при высоких температурах и давлениях могут растворяться практически все компоненты нефти. При температурах до 150°C и давлениях до 900 кгс/см<sup>2</sup> в газовый раствор переходят даже смолистые вещества нефти. В серии опытов, проведенных с нефтью Западного и Восточного Кум-Дага (плотность 0,846—0,861) было установлено, что в 1 м<sup>3</sup> газа, содержащего 93% метана, при температуре 100°C и давлении 400 кгс/см<sup>2</sup> может быть растворено от 26 до 35, а при той же температуре и давлении

700 кгс/см<sup>2</sup> — до 97—113 кг нефти. При повышении температуры до 200°C и давления до 900 кгс/см<sup>2</sup> в 1 м<sup>3</sup> сжатого газа может раствориться от 169 до 212 кг нефти, причем плотность растворившихся нефтяных фракций достигает 0,941—0,850.

Неограниченная растворимость воды и дегазированных нефтей достигается в интервалах давлений 160—200 кгс/см<sup>2</sup> при температуре 320—340°C. Таким образом, экспериментальные данные, казалось бы, определенно указывают на возможность переноса нефти в газовом растворе. Осуществляется ли этот механизм в реальных геологических условиях? Предположение И. Л. Рича о миграции нефти в однофазовом газовом («парообразном») состоянии неоднократно подвергалось критике [52, 195]. Основные возражения противников гипотезы И. Л. Рича сводятся к следующему.

1. Для переноса («перегонки») нефти необходимы огромные количества газа. Над залежами нефти повсеместно должны наблюдаваться крупные скопления газа, чего на самом деле во многих районах мира не наблюдается.

2. Если бы миграция нефти происходила посредством «перегонки», то первыми конденсировались бы наиболее тяжелые фракции, а последними наиболее легкие. В действительности наблюдается прямо противоположная картина. В большинстве нефтеносных районов мира наблюдается не увеличение, а уменьшение плотности нефтей с глубиной.

3. При температурах и давлениях, господствующих на глубинах порядка 2000—3000 м, к которым приурочены основные запасы нефти, в газовой фазе растворяются только низкомолекулярные компоненты нефти и практически не переходят в газовый раствор смолы и асфальтены.

4. При высоких степенях метаморфизма органического вещества газ выделяется в незначительных количествах и практически полностью адсорбируется остаточным органическим веществом и минеральной массой материнской породы.

Последний из перечисленных аргументов, принадлежащий В. Ф. Линецкому [195], достаточно убедительно опровергнут в работе А. В. Кудельского и К. И. Лукашева [178]. Другие же аргументы требуют объективного рассмотрения.

В. С. Чемоданов, по-видимому, одним из первых провел балансовые расчеты по соотношению нефти и газа в пределах различных нефтегазоносных территорий СССР и пришел к выводу о преобладающей роли двухфазной миграции нефти и газа в интервале глубин до 3,0—3,5 км. По его мнению, ретроградные газовые смеси на очень больших глубинах могут играть существенную роль только в областях, где отношение запасов газа к нефти выше критического предела.

Аналогичные расчеты мы провели на основании данных Н. Т. Линдтропа и др. [81] о распределении запасов нефти и газа крупных и средних месторождений зарубежных стран

(табл. 17). Приведенный материал достаточно представителен, так как в этих месторождениях сосредоточено 89,7% разведанных запасов нефти и 86% запасов газа. При расчетах принято, что для растворения 1 т нефти на глубинах до 600 м требуется 15, а на глубинах более 4200 м — 3 тыс. м<sup>3</sup> газа.

Таблица 17

Расчет доли нефти, мигрировавшей в газовом растворе, по интервалам глубин [81]

Интервал глубин, м	Нефть		Газ, трлн. м <sup>3</sup>	Отношение запасов	Условный газоконденсатный фактор, м <sup>3</sup> /т	Доля нефти, мигрировавшей в газовом растворе, %	Процент от суммарных запасов нефти
	млрд. т	%					
0—600	6,264	8,4	0,297	0,047	15 500	0,31	0,03
600—1200	12,153	16,3	3,552	0,292	10 000	2,92	0,47
1200—1800	23,170	31,0	1,671	0,072	9 000	0,80	0,25
1800—2400	20,39	27,3	4,572	0,224	8 000	2,80	0,76
2400—3000	8,475	11,4	3,025	0,357	7 000	5,10	0,58
3000—3600	3,892	5,2	1,295	0,333	6 000	5,55	0,29
3600—4200	0,266	0,4	0,469	1,734	5 000	34,680	
Более 4200	0,009		0,020	2,222	3 000	74,066	0,14

Результаты расчетов убедительно показывают, что вплоть до глубин 3000—3600 м в газовом растворе могло быть перенесено не более 5,1—5,6% разведанных запасов нефти. Доля конденсатной нефти резко повышается на глубинах 3600—4200 м и более (до 35—74%). Однако при этом следует учесть, что в общем балансе запасов эта нефть существенной роли не играет, так как на ее долю приходится всего 0,14% от суммарных запасов нефти. В целом в виде ретроградных газовых растворов могло быть перенесено не более 2,5% разведенных запасов нефти крупных и средних месторождений зарубежных стран. Даже если допустить, что процессы диффузии, эффузии и микробиального окисления уничтожили запасы газа, в 2—3 раза превышающие разведанные, то и в этом случае роль ретроградных газовых растворов следует считать только второстепенной.

Рассмотрим несколько подробнее геохимические особенности конденсатов и конденсатных нефтей, а также результаты экспериментальных исследований по растворению нефтей в газах и экстракции сжатыми газами битумоидов из пород. По качественному составу конденсаты весьма схожи с нефтями. В. А. Чохмачев и Т. Л. Виноградова [371], изучив геохимические особенности углеводородного состава бензинов нефтей Турского-Сунженской зоны, пришли к выводу, что они мигрировали в состоянии газового раствора с глубин залегания нижнемеловых

и юрских отложений. Черты сходства состава отдельных фракций нефти и конденсатов отмечали и другие авторы. В то же время конденсатные нефти от неконденсатных четко отличаются по таким показателям, как плотность, содержание бензиновых фракций, смолисто-асфальтовых веществ и пр.

Экспериментальными работами ряда авторов [122, 123, 310] было показано, что даже при температурах 60—80°C и давлениях до 770 кгс/см<sup>2</sup> в газовую фазу не переходят высококипящие составляющие нефти, в том числе асфальтены и высокомолекулярные смолы. В опытах М. И. Гербер [86] при воздействии сжатым углекислым газом на доманиковые сланцы в газовый раствор перешло около 13% смолистых веществ и около 0,9 асфальтенов от суммарного состава битумоидов, экстрагированных газом. Еще большие концентрации смол и асфальтенов (соответственно до 40,5 и 2,1%) получены в опытах С. Н. Белецкой [18]. И в этом случае в качестве растворителя использовался углекислый газ. Однако реальный глубинный газ — преимущественно метановый. Углекислый же газ как растворитель по своим свойствам ближе к «жирному», содержащему значительные концентрации высших гомологов метана (10—20% и более). Поэтому результаты опытов М. И. Гербер, С. Н. Белецкой и некоторых других авторов на природные объекты переносить надо весьма осторожно.

Известно, что при воздействии на природную нефть легкими метановыми углеводородами из нее выделяются асфальтово-смолистые вещества. Такое выделение обусловлено переходом смол и асфальтенов из растворенного состояния в дисперсную фазу. Чем меньше относительная молекулярная масса вводимого в нефть метанового углеводорода, тем значительнее его диспергирующее действие. Если нефть взаимодействует с большим количеством газовой фазы, в которой много октана, то выпадает лишь небольшое количество твердых и хрупких веществ («асфальтены по Гольде»). Под воздействием пентана из нефти выделяются менее твердые, но также хрупкие вещества (собственно асфальтены, по определению Маркуссона). Введение пропана способствует выпадению клейкого и вязкого вещества — асфальтенов и смол; полное их выделение происходит при соотношении пропана и нефти 40 : 1. Этан освобождает из нефти тяжелые и промежуточные масляные фракции.

На выделение из нефти асфальтово-смолистых веществ кроме количества введенного в нефть растворителя существенно влияет также температура процесса. По данным Н. И. Черножукова, наиболее благоприятным интервалом температур для процесса деасфальтизации является 40—60°C, так как именно в этом интервале пропан полностью растворяет все компоненты нефти, за исключением асфальтово-смолистых веществ. Процесс выделения асфальтово-смолистых веществ в порах нефтеносных пластов хорошо изучен при вытеснении нефти сжатым газом

[237, 328]. Проницаемость пласта при этом снижается на 2,5—4,0%.

Таким образом, из опытов по растворению нефтей и битумоидов сжатыми газами, а также по диспергирующему влиянию метановых углеводородов на нефть следует вполне определенный вывод, что «сухие» метановые газы не могут переносить ощутимых концентраций высокомолекулярных веществ, прежде всего смол и асфальтенов.

Основная масса нефтей не может быть сформирована путем их ретроградной конденсации из газовых растворов. Этот вывод подтверждается фактическим материалом по многим районам, в пределах которых развиты как нефтяные, так и газоконденсатные залежи.

Изложенные выше материалы позволяют сделать некоторые выводы, представляющие интерес в нефтегазопоисковом отношении. В связи с тем, что основная масса нефтей не могла мигрировать в виде газовых растворов, важное значение приобретают гидрохимические показатели нефтеносности, отражающие генетическое и весьма длительное взаимодействие нефтей с подземными водами. Для поиска конденсатных залежей целесообразно использовать в первую очередь газовые показатели.

Во-вторых, различие механизмов миграции нефтей и конденсатов является теоретическим обоснованием возможности раздельного прогнозирования их залежей. В частности, нами для этих целей предложено отношение УК/НК, где УК — углеводородные компоненты, НК — неуглеводородные компоненты водорастворенного органического вещества. Это отношение, как правило, меньше единицы, но всегда больше в контурных водах газоконденсатных залежей по сравнению с нефтяными.

## § 6. Миграция нефти в водонасыщенных породах.

### Формирование залежей нефти

#### термоградиентными потоками подземных вод

По данным А. И. Леворсена [193], растворимость нефти в воде при атмосферном давлении не превышает 0,014%. При комнатной температуре в воду переходит около 30 мг/л легкой и 16 тяжелой фракции нефти [338]. В нормальных условиях жидкие нефтяные углеводороды вообще очень плохо растворимы в воде.

Однако даже небольшое повышение температуры способствует переходу в раствор дополнительных порций жидких нефтяных углеводородов. При температуре 220—250°C растворимость различных углеводородов по сравнению с нормальными условиями возрастает в 100—150 раз. С приближением к области температур 300—350°C растворимость увеличивается еще более резко. Подсчитано, что при охлаждении от 280 до 25°C 1 м<sup>3</sup> насыщенной углеводородами воды может выделить 15—20 л

углеводородов [254]. Подобные темпы изменения растворимости с понижением или повышением температуры наблюдаются только у рудных компонентов природных растворов.

Закономерность резкого увеличения растворимости жидкых нефтяных углеводородов в воде при повышении температуры может быть использована для объяснения миграции нефти и ее обособления в самостоятельную фазу. Потоки подземных вод, медленно движущиеся в направлении восстания или падения пластов, являются не только баро-, но и термоградиентными. В пределах нефтегазоносных бассейнов для одного и того же водоносного комплекса, горизонта или пласта перепады температур нередко достигают 100—150°C и более. Например, пластовые температуры альбского водоносного комплекса Предкавказья изменяются от 140—150 в пределах Терско-Кумской впадины до 20—30°C с приближением к области инфильтрации.

При движении горячих подземных вод из наиболее прогнутых участков латерально или вертикально они теряют основную часть водорастворенных углеводородов \*. С поисковой точки зрения наибольший интерес представляют участки, характеризующиеся максимальными значениями геотермических градиентов. Примечательно, что такие участки весьма часто и пространственно, и генетически связаны с локальными структурами в осадочном чехле и зонами разломов.

В литературе неоднократно отмечалось, что нефтегазоносные структуры, как правило, сопровождаются локальными возмущениями теплового поля [112, 208]: на продуктивных структурах палеозойских плит превышение теплового потока над мировым средним составляет 11, а в кайнозойских миогеосинклинальных прогибах и впадинах 14 %. Тепловой эффект продуктивных структур может рассматриваться как подтверждение роли термоградиентных потоков в формировании залежей нефтяных углеводородов.

На основании обобщения экспериментальных данных А. Н. Гусевой, Е. И. Парнова [102, 103] и других авторов нами предпринята попытка рассчитать количество некоторых наиболее хорошо растворимых ароматических и парафиновых углеводородов, выделяющихся из воды при снижении ее температуры (табл. 18 и 19). В этих же таблицах приведены характерные соотношения индивидуальных углеводородов.

Из рассмотрения таблиц следует, что при понижении пластовой температуры \*\* от 220 до 60°C может выделиться

\* Теряют в том случае, если достигнут предел насыщения воды углеводородами. Для реальных бассейнов вопрос этот, по существу, не изучен.—*Прим. ред.*

\*\* По современным представлениям нефтеобразование протекало при температурах 60—170 и редко выходило за пределы 180—200°C. Далеко не всегда приведенный здесь перепад температур возможен.—*Прим. ред.*

Таблица 18

Количество моноядерных аренов, г/100 г воды, а также некоторые  
характерные соотношения между индивидуальными углеводородами

Углеводороды или их отношения	Интервал температур, °C									
	100—60	140—100	180—140	220—180	140—60	180—60	220—60	180—100	220—100	220—140
Бензол	0,10	0,35	0,95	1,20	0,45	1,40	2,60	1,30	2,50	2,15
Толуол	0,30	0,80	1,25	2,20	1,10	2,35	4,55	2,05	4,25	3,45
Этилбензол	0,01	0,06	0,30	0,40	0,07	0,37	0,77	0,36	0,76	0,70
<i>o</i> -Ксиол	0,01	0,02	0,10	0,35	0,03	0,13	0,48	0,12	0,47	0,45
<i>m</i> -Ксиол	0,005	0,02	0,05	0,27	0,025	0,075	0,35	0,07	0,34	0,32
<i>n</i> -Ксиол	0,005	0,02	0,05	0,23	0,025	0,075	0,31	0,07	0,30	0,28
Толуол/бензол	3,00	2,28	1,32	1,83	2,44	1,68	1,84	1,57	1,70	1,60
Бензол/этилбензол	10,00	5,83	3,16	3,00	6,43	3,78	3,37	3,61	3,29	3,07
Этилбензол/ <i>o</i> -кси- ол	1,00	3,00	3,00	1,14	2,33	2,85	1,60	3,00	1,62	1,55
Этилбензол/кси- олы	0,50	1,00	1,50	0,47	0,87	1,34	0,67	1,38	0,59	0,66
<i>o</i> -Ксиол/ <i>m</i> -ксиол	2,00	1,00	2,00	1,30	1,10	1,77	1,37	1,71	1,38	1,41
<i>o</i> -Ксиол/ <i>m</i> , <i>n</i> -кси- олы	1,00	0,50	1,00	0,58	0,60	0,86	0,73	0,86	0,74	0,75
Бензол/ <i>o</i> -ксиол	10,00	17,50	9,50	3,43	15,00	10,77	5,42	10,83	6,37	4,77

Таблица 19

Количество жидких алканов, мг/100 г воды, а также некоторые соотношения между индивидуальными углеводородами

Углеводороды или их отношения	Интервал температур, °С					
	100—50	150—100	200—150	150—50	200—50	200—100
н-Пентан	20	60	180	80	260	240
н-Гексан	6	15	40	21	61	55
н-Гептан	4	10	25	14	39	35
н-Октан	3	8	24	11	35	32
н-Пентан/н-гексан	3,33	4,00	4,50	3,81	4,26	4,36
н-Гексан/н-гептан	1,50	1,50	1,60	1,50	1,56	1,57
н-Гептан/н-октан	1,33	1,25	1,05	1,27	1,11	1,09

в свободную фазу толуола 46, бензола 28, ксилолов 11 г/л\*. Растворимость жидких алканов значительно ниже. Все же при понижении температуры от 200 до 50°C водный раствор может выделить н-пентана 2,6, н-гексана 0,6, н-гептана 0,4 г/л.\* Для каждого температурного интервала значения соотношений индивидуальных углеводородов специфичны. Так, для интервала 220—180°C соотношение толуол/бензол равно 1,83, а для интервала 140—100°C—2,28. Примерно такими же значениями этого соотношения характеризуется и фракция 122—145°C некоторых нефтей европейской части СССР (табл. 20): для нефти Арлан-

Таблица 20

Характерные соотношения жидких алканов в бензиновой фракции, выкипающей до 122°C, некоторых нефтей европейской части СССР

Месторождение	<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан
	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Октан
Западно-Тэбук-ское	1,17	0,45	2,87
Киенгопское	1,04	—	—
Гремихинское	1,50	—	—
Архангельское	1,68	—	—
Игринское	1,07	1,14	1,35
Арланское	1,39	0,92	1,80
Кумертауское	1,18	1,09	1,52

\* Не учитывается сильное тормозящее влияние на растворимость индивидуальных органических соединений из смесей прочих органических и неорганических соединений. Нефть же представляет собой смесь сотен индивидуальных соединений.—Прим. ред.

ской площади оно равно 2,22, Игровской 2,50, Кумертауской 2,24 и т. д. По данным Э. Бейкера [393], средние значения отношения толуол/бензол для 21 нефти США и 11 нефтей других стран соответственно равны 4,1 и 4,8.

Определенные элементы сходства между смесями углеводородов, выделившимися из водных растворов, и нефтями можно обнаружить при анализе соотношений *o*-ксилол/м-, *n*-ксилолы, *n*-гексан/*n*-гептан и *n*-гептан/*n*-октан (табл. 21 и 22). Наблюдаемые различия могут быть объяснены, вероятнее всего, геохимическими превращениями нефтяных углеводородов при их миграции, а также сорбционными явлениями.

Таблица 21

Характерные соотношения моноядерных аренов во фракции 122—145°C некоторых нефтей европейской части СССР

Месторождение	Toluol	Benzol	Eтилбензол	<i>o</i> -Ксилол	Eтилбензин	Kсилолы	<i>o</i> -Ксилол	<i>m</i> - и <i>n</i> -Ксилолы
	Бензол		Этилбензол					
Арланское	2,22	0,76	1,35	0,33	—	—	0,32	
Игровское	2,50	0,90	1,36	0,36	—	—	0,35	
Кумертауское	2,24	—	—	—	—	—	0,59	
Туймазинское	—	—	1,33	0,25	—	—	0,23	
Мишкинское	—	—	0,00	0,00	0,77	—	0,46	
Вятское	—	—	0,00	0,00	1,25	—	0,83	
Майкорское	—	—	0,00	0,00	0,66	—	0,40	
Истокское	—	—	0,50	0,16	0,57	—	0,15	
Ольховское	—	—	1,00	0,30	0,60	—	0,44	
Ярино-Каменно- ложское	—	—	0,46	0,17	0,90	—	0,61	
Ожгинское	—	—	1,33	0,50	0,66	—	0,50	
Кыласовское	—	—	1,12	0,45	1,00	—	0,68	
Троельжанское	—	—	1,37	0,57	1,11	—	0,71	
Мазунинское	—	—	1,57	0,38	0,47	—	0,35	
Утаябашское	—	—	1,50	0,46	0,66	—	0,44	
Асюльское	—	—	0,75	0,35	1,50	—	0,89	
Улыкское	—	—	0,15	0,07	1,12	—	0,81	
Павловское	—	—	0,30	0,12	1,09	—	0,74	
Степановское	—	—	0,58	0,21	0,74	—	0,59	
Травниковское	—	—	0,33	0,10	0,60	—	0,44	
Ножковская группа	—	—	1,00	0,37	0,75	—	0,60	
Западно-Тэбукское	1,31	2,16	0,67	0,22	0,74	—	0,49	
Джерьеское	—	—	1,00	0,16	0,38	—	0,17	

В табл. 22 приведены данные по содержанию легкокипящих углеводородов в органическом веществе аргиллитов баженовской свиты Западно-Сибирской низменности, а также значения отношения толуол/бензол для этих углеводородов. Из этой таблицы видно, что углеводороды предположительно нефтепродуцирующих пород резко обогащены толуолом. Только в 20% проб отношение толуол/бензол понижается до 2,0—5,0.

Таблица 22

## Характеристика углеводородов из ОВ аргиллитов баженовской свиты Западно-Сибирской низменности [376]

Площадь	Выход углеводородов с $t_{\text{н.к}} = 125^{\circ}\text{C}$ , вес. %, на		Толуол Бензол
	породу	ОВ	
Шамская	0,12	0,72	8,71
Игринская	0,06	0,55	32,00
Нарыкарская	0,09	0,52	18,92
Миштая	0,04	0,43	18,54
Нарыкарская	0,09	0,58	9,93
Алешкинская	0,38	2,39	7,92
Шеркалинская	0,13	0,72	8,11
Назинская	0,08	0,46	12,68
Каменная	0,08	0,89	2,50
Большекаменная	0,20	1,17	12,12
Ай-Торская	0,25	1,68	7,05
Каменная	0,10	1,59	5,33
Мегионская	0,10	0,78	17,37
Малоатымская	0,48	3,16	2,11
Нижневартовская	0,28	1,27	44,00
Монсеевская	0,20	0,91	1,63
Фроловская	0,15	1,70	14,57
Салымская	0,04	0,31	4,06
Демьяновская	0,13	1,06	7,67
Юганская	0,75	4,46	4,25

Ароматические углеводороды обнаружены также в подземных водах. В ряде работ показано [129, 433], что бензол содержится только в водах продуктивных горизонтов, причем его концентрации повышаются с увеличением пластовых температур, и предлагается использовать бензол в качестве локального показателя нефтегазоносности структур. А. А. Карцев и др. [149] показали, что в водах площадей и пластов, содержащих нефть, повышаются концентрации гомологов бензола (до 0,1—1,0 мг/л и более). Парагенезис бензола и его гомологов, растворенных в воде, с залежами нефтяных углеводородов не может рассматриваться как случайное явление.

Для выяснения генетической сущности водорасторвенныхmonoядерных аренов определенный интерес представляет рассмотрение соотношений толуол/бензол и бензол/*o*-ксилол. Из данных табл. 23 видно, что значения первого отношения резко отличаются от таковых для нефти и низкокипящих углеводородов нефтематеринских пород.

Формирование залежей нефти предполагает миграцию нефтяных углеводородов по схеме: нефтепродуцирующая порода → вода → залежь нефти. Отношение толуол/бензол

Таблица 23

Соотношения моноядерных аренов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов (по данным В. М. Швец [373])

Район	Число проб	Толуол/Бензол		Бензол/о-Ксиол	
		Размах	Среднее	Размах	Среднее
Западная Туркмения	12	0,36—10,0	0,77	0,5—36,0	8,7
Мангышлак	4	0,55—2,5	0,77	2,0—10,0	5,8
Северо-Западное Предкавказье	8	0,17—1,66	0,52	1,2—7,3	3,6
Северо-Восточное Предкавказье	6	0,33—1,11	0,56	4,5—24,3	10,9

в крайних звеньях схемы превышает 2,0—3,0, а в среднем звене (см. табл. 23) оно значительно ниже единицы. Это обстоятельство казалось бы делает невозможным повторное повышение отношения до 2,0—3,0 в залежах нефти. Тем не менее данное противоречие — только кажущееся. Дело в том, что определения бензола и толуола проводились в пластовых водах с относительно низкими температурами (50—100°C). При таких температурах растворимость его в воде выше растворимости толуола (при 60°C примерно в три раза). В воде с температурой выше 95—100°C толуол по растворимости превышает бензол, следовательно, становится возможным выпадение смесей углеводородов с отношением толуол/бензол более 1.

Однако это условие не является обязательным. Смеси с отношением толуол/бензол более 2 могут выпадать и из растворов с температурой 50—100°C, так как температурные градиенты растворимости толуола значительно выше таковых для бензола, следовательно, при понижении температуры толуола в углеводородную фазу выделится больше, чем бензола.

Из данных, приведенных в табл. 23, видно, что во всех более или менее узких температурных интервалах количество выделившегося из подземных вод толуола превышает количество бензола. Максимальными значениями отношения толуол/бензол характеризуются интервалы 100—60 и 140—100°C. Примечательно, что эти интервалы включают в себя температурные границы, характеризующие главную фазу нефтеобразования.

Таким образом, нефти с отношением толуол/бензол, равным 2,0—4,0, могут формироваться при выделении ароматических углеводородов из истинных водных растворов при понижении температуры последних.

Мы уже отмечали, что ароматические углеводороды характеризуются максимальной растворимостью в воде. Повышенная

растворимость аренов, казалось бы, должна способствовать их переносу и накоплению при миграции водных растворов. На самом деле, как известно, ароматические нефти в природе встречаются крайне редко, а содержание аренов в составе нефти обычно не превышает 5—10%. Зато основную массу углеводородов нефтяных залежей составляют алканы и цикланы, т. е. углеводороды, характеризующиеся наиболее низкой растворимостью в воде.

С другой стороны, А. А. Смирновой [304] было показано, что органическое вещество, переходящее в дистиллированную воду из нефти, представлено главным образом маслами (55—75%), смолами, извлекаемыми из воды хлороформом (3—23%), спиртовыми смолами (до 25%) и гумусовыми веществами, извлекаемыми изобутиловым спиртом (до 20%). Из нефти в воду переходит до 10% азотистых веществ, содержащихся в нефти. В опытах В. М. Швец и Е. Л. Быковой пресная вода не извлекала из нефти углеводородов, зато в ней увеличилось содержание нейтральных и кислых смол. Из сульфатно-кальциево-магниевой воды с минерализацией 4 г/л и содержанием сульфатиона 96%-экв. нефть полностью адсорбировала углеводороды и гумусовые вещества, а в самой воде опять же увеличилось содержание нейтральных и кислых смол. Нефтяные углеводороды установлены только в опыте с высокоминерализованными водами хлоркальциевого типа.

Л. Эзи [390] одним из первых предположил, что благодаря большой поверхности раздела между водой и нефтью процессы молекулярного обмена со временем приводят к полному извлечению нефтяной пленки с поверхности зерен. Гипотезу растворения углеводородов в седиментационной воде в дальнейшем поддержали В. А. Соколов, Э. Бейкер и другие исследователи.

Э. Бейкером [392, 393] выдвинута и другая гипотеза — о миграции углеводородов в состоянии коллоидных систем. Он показал, что коллоидная растворимость весьма ощутима для парaffинов начиная с  $C_{11}$ ; если бы она отсутствовала, то уже парaffины с  $C_{15}$  практически бы не растворялись в воде.

М. Ф. Двали, М. И. Гербер и другие авторы установили, что причиной повышенной коллоидной растворимости жидких углеводородов в воде является присутствие в ней некоторых органических соединений, например мыл жирных кислот. Так, в водном растворе, содержащем 0,26 моль/л олеата натрия, при температуре 25°C растворяется более 10 г/л масляной фракции нефти. Однако при установлении роли мыл в нефтенакоплении необходимо учитывать, что в подземных водах они содержатся в количествах 0,001—0,002 г/л [308], а растворы мыл, реагируя с жесткими природными водами, сразу же образуют нерастворимые соли кальция и магния [337]. Все же имеются основания предполагать, что физико-химическая возможность миграций

углеводородов в воде коллоидных растворов осуществляется в реальных природных условиях.

Аналогичное мылом влияние на растворимость нефтяных углеводородов оказывают и другие вещества, например неорганические кислород-, серо- и азотсодержащие соединения. Среди них особое значение имеют органические кислоты, концентрации которых в подземных водах иногда достигают сотен миллиграммов на литр.

Обращает на себя внимание и такое обстоятельство. Как показал Э. Бейкер, для низких углеводородов (до  $C_5$  включительно) распределение частот встречаемости подчинено прямолинейному закону, а для более высокомолекулярных — логнормальному. Первый вид распределения объясняется миграцией углеводородов в водных растворах при недонасыщенности ими последних, второй вид — миграцией на коллоидно растворенных в водах мицеллах мыла в зависимости от размеров мицелл (распределение встречаемости мицелл разного размера подчинено логнормальному закону).

Третья основная форма миграции нефти в водонасыщенных породах — перемещение в капельно-жидком состоянии [16, 420]. По данным В. А. Успенского [334], из двух с половиной тысяч месторождений, эксплуатирующихся в США, около трехсот, т. е. около 12%, обладают выходами нефти и газа на дневную поверхность.

Для всплыивания нефти в пористых породах необходимо, чтобы она насытила последние до мертвую нефтенасыщенности (18—40%), выше которой фазовая проницаемость становится больше нуля. Наиболее часто встречающиеся значения расчетных скоростей вертикального всплыивания нефти 10—100 м/год. Если всплыивание происходит под небольшим углом к горизонту ( $1\text{--}5^\circ$ ), то скорость его значительно меньше (0,1—1,0 м/год). Для платформенных областей эти скорости выше тех, которые могут быть обусловлены реальными гидравлическими потоками. Следовательно, нефть может вспывать и в направлении, противоположном движению этих потоков. Фильтрационный поток увлекает нефть с собой только при его градиенте больше 0,01—0,001.

Однако всплывает нефть только в тех случаях, когда фазовая ее проницаемость становится больше нуля. Это необходимое, но не единственное условие. Вторым условием является достижение нефтью определенного размера (объема, длины), так как при размере, меньшем критического, всплыvанию препятствуют капиллярные силы. В присутствии газа всплыивание уменьшает мертвую нефтенасыщенность. Нефть и газ при этом могут вспывать с различными скоростями и в различных направлениях, что впервые теоретически доказано М. К. Хаббертом [339].

Мы не разделяем представлений о глубинном неорганическом происхождении нефти (Э. Б. Чекалюк, И. В. Гринберг и многие

другие) и ее дальней вертикальной миграции по глубинным разломам.

Представления о «мантийном» происхождении природной нефти во многом базируются на расчетных значениях констант равновесия реакций между нефтяными углеводородами. Однако расчеты, проведенные В. А. Соколовым и А. М. Табером в 1967 г., показали, что температуры, соответствующие константам равновесия целого ряда систем (*n*-бутан—изобутан, *n*-пентан—изопентан, метилцикlopентан—циклогексан, этилбензол—*o*-, *m*-, *p*-ксиолы), колеблются от 100 до 2500°С. Это свидетельствует о неравновесном состоянии углеводородов нефти и соответственно о неприменимости метода оценки температур нефтеобразования по методике А. В. Фроста. Гипотезе о «мантийном» происхождении природной нефти противоречит устанавливаемая во всех нефтегазоносных бассейнах закономерность повышения с глубиной относительной роли газообразных углеводородов по сравнению с жидкими, отсутствие современных нефтепроявлений в рифтовых зонах Земли (как на материках, так и в океанах) и многие другие данные [143].

---

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЛУБИННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

Для большинства артезианских бассейнов наиболее общей гидрогеологической закономерностью считается увеличение с глубиной минерализации подземных вод, сопровождающееся изменением их состава (ростом содержания хлора, кальция, брома и т. д.). Однако в ряде случаев эта закономерность нарушается, и ниже зоны развития более минерализованных вод и рассолов обнаружены маломинерализованные воды преимущественно гидрокарбонатно-натриевого типа, так называемые глубинные щелочные воды. Наряду с низкой минерализацией и высоким содержанием гидрокарбонатов щелочей они характеризуются своеобразным микроэлементным составом ( $B > I > Br$ ), повышенным содержанием сульфатов, органических кислот, кремнезема и т. д. В газовом составе этих вод присутствует двуокись углерода, иногда в значительных количествах. Присутствие этих вод в нижних зонах осадочного чехла артезианских бассейнов и взаимодействие их с водами регионального гидрохимического фона обусловливают образование в разрезе бассейна инверсионной гидрогеохимической зональности.

Анализ геологической обстановки проявления глубинных щелочных вод свидетельствует о приуроченности их к областям интенсивного прогибания и накопления мощных осадочных толщ, к зонам предгорных и межгорных прогибов, расположенных в пределах альпийской складчатости, и к молодым платформам (табл. 24). Результаты исследований В. А. Терещенко, Л. А. Анисимова и других указывают на возможность гидрогеохимической инверсии в палеозойских отложениях Днепровско-Донецкой впадины и Волго-Уральского прогиба, но выражена она здесь значительно слабее, чем в молодых структурах: снижение минерализации хотя и сопровождается изменениями в составе вод, но тип их (хлоркальциевый) остается неизменным. Это явление, по-видимому, носит более широкий характер, чем предполагалось до сих пор.

Условия проявления глубинных щелочных вод и гидрохимической инверсии в каждом конкретном регионе определяются его геолого-тектоническими и гидрогеологическими особенностями.

Характеристика геологических, геотермических и геохимических условий про-

Таблица 24

Характеристика	Керченско-Таманский прогиб	Южно-Каспийская	
		Западный борт (Азербайджан)	
Мощность осадочного чехла, км	11—12	10—15	
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °C/100 м *	3,0—6,2	1,5—2,0	
Температура в основании осадочного чехла, °C *	200—300		300—
Температура, °C, на глубинах, км:			
1,0	42—63	35—45	
1,5	58—86	47—59	
2,0	70—92	56—67	
2,5—3,0	119—125	88—96	
5,0		90—100	
Характер развития аномальных вод по площади бассейна			
Возраст отложений проявления аномальных вод	Локальный N — P		Локаль
Глубина залегания аномальных вод, м	Региональный? K		
Степень огруевания, раз	N <sub>2</sub> — K <sub>1</sub>	N <sub>2</sub> — J	
Максимальное содержание HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в аномальных водах, %-экв. **	200	420—4000	
Максимальное содержание сульфатов в аномальных водах, г/л	2—5	17—25	
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	28	13—29	
Содержание Br; I; B *** в водах:			
гидрохимического фона	3,0	> 5,0	
аномальных	900—1400	2300—2500	
Максимальное содержание CO <sub>2</sub> в свободном и растворенном газе зоны аномальных вод, об. %	70; 30; 5 2; 1; 0,2	(N)	
Источник сведений	15; 60; 140 0,2; 1; 2,4	(K <sub>1</sub> )	48; 15; 117 3; 1; 8 (N <sub>2</sub> )
	45—80 (Грязевые вулканы до 91)		Грязевые вулканы до 15
	Данные автора		[84, 275]

\* Данные взяты из работы [271].

$$\Sigma A' + K' = 100\% - \text{ЭКВ.}$$

\*\*\* В числителе содержание абсолютное, в знаменателе — относительное, в скобках —  
Донецкой впадины приведено содержание в водах брома и бора.

явления глубинных щелочных вод				Глубина, м
впадина		Западная Сибирь		
Восточный борт (Западная Туркмения)		Запад (Ханты-Ман- сийский, Шамиский, Березовский, Салым- ский р-ны)	Север	Усть-Енисейский прогиб
15—22		3—3,5	7—9	10 и более
2,5—3,0		3,5—5	2,5—3,5	2,0—3,0
500		75—140	100—125	100—150
40—60		35—50	25—32	
45—70		50—70	40—50	30—40
50—80		60—90	55—68	55—58
70—100		70—110	85—95	
ный			135—145	
				Региональный
N <sub>2</sub> — P		K <sub>1</sub> — J <sub>1-2</sub>	K <sub>1</sub> — J <sub>1</sub>	K <sub>1</sub>
750—2600		1700—2300	1700—2900	1950—2400
10—20		0—1,5	4	4—7
5,5—8,8		26—40	33—35	28—37
3,3		S до 7,1 мг/л	—	0,2
1500—1700		1500	—	1950—2400
574; 0; 15 38; 0; 1 (N <sub>2</sub> kr <sub>2</sub> )		40; <10; <10 4; 1; 1 (K <sub>2</sub> )	30; 3; 5 10; 1; 2 (K <sub>2</sub> )	20; 3; 5 7; 1; 2 (K <sub>2</sub> )
53; 23; 175 2,5; 1; 7 (N <sub>2</sub> kr <sub>1</sub> )		60; 40; 40 2; 1; 1 (J)	(10—20); (1—5); (0—5) 4—2; 1; 1 (J)	
Грязевые вулканы до 3,7—9,5		88—96	6	2
[157, 159]		[83, 90, 91, 216, 330]		

стратиграфическая привязка гидрогеологического комплекса (горизонта). Для Днепровско-

Характеристика	Северо-Крымский прогиб		Предкавказье			Днепровско-Донецкая впадина (Солоховская, Шебелинская, Краснопоповская, Вергуньская, Лобачевская, Балаклейско-Савинская и другие развед. площади)	
	Тарханкутский полуостров (Октябрьская, Зап. Октябрь- ская развед. площасти)	Южно-Мангышлакский прогиб (развед. площасти Зап. Тенге, Зап. Тарабулат, Северо-Западный Же- тыбай)	Западное (Некра- совская, Староку- банская, Южно- Советская, Туль- ская, Бесскорен- ская развед. площасти)	Восточное (Терско- Сунженская, Ста- рогоргонская, Брагунская, Эль- даровская, Хаян- Кортовская развед. площасти)	Северо-Восточное (вал Карпинского, Улан-Хольская, Северо-Камышан- ская, Халганская, Краснокамышан- ская развед. пло- щасти)		
Мощность осадочного чехла, км	7—10	12		12	10	3,5	10—12
Средний геотермический градиент осадочного чехла, °C/100 м *	3,5—4,5	3—3,5		2,5—3,0	2,5—3,0	3—3,5	2,5—3,0
Температура в основании осадочного чехла, °C *	125—200	150—360		200—300	150—200	50—125	150—200
Температура, °C, на глубинах, км:							
1,0	44—50	40—70		50—55	44—72	45—70	32—41
1,5	58—62			80	55—86	52—87	
2,0	71—77			110	74—96	93—128	53—68
2,5—3,0	106—116	100—150		200—300	95—130		150—180
5,0							Региональный
Характер развития аномальных вод по площади бассейна	K <sub>1</sub>	T	K—J	P—K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	C <sub>1-2</sub>	
Возраст отложений проявления аномальных вод	2700—3500	3157—4150	1500—4000	4070—4540	1200—2250		2500—3675
Глубина залегания аномальных вод, м			17—25	20—23	2—50	1,2—2,0	
Степень олеснения, раз	4—6	8		2,4	25	0,1	
Максимальное содержание HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> в аномальных водах, % экв.**	20	8—10					
Максимальное содержание сульфатов в аномальных водах, г/л	0,5	0,5—0,7	0,3	1,5	0,3	0,27	
Глубина появления сульфатов в аномальных водах, м	—	—	—	—	—	—	
Содержание Br; I; B *** в водах:							
гидрохимического фона	40; 15; 4 3; 1; 0,3	400; 10; 20 40; 1; 2	—	—	Нет данных	(60—550); (5—30) (12—18); 1	(C <sub>3-2</sub> )
аномальных	10; 11; 5 1; 1; 0,5	29; 5; 114 6; 1; 23 (T)		95; 5; 46 19; 1; 9	То же	(20—90); 20—50 (409) (1—4); (1—20)	(C <sub>1-2</sub> )
Максимальное содержание CO <sub>2</sub> в свободном и растворенном газе зоны аномальных вод, об. %	43,9	72	11—30		60	7—8	
Источник сведений	[182, 197, 378]	[171]	[116, 159, 219]	[234]	[165, 298]	[196, 206]	

\* Данные взяты из работы [271].

\*\*  $\Sigma A' + K' = 100\%$ -экв.

\*\*\* В числителе содержание абсолютное, в знаменателе — относительное, в скобках — Донецкой впадины приведено содержание в водах брома и бора.

стратиграфическая привязка гидрогеологического комплекса (горизонта). Для Днепровско-

1. По характеру развития глубинных щелочных вод по площади и глубине бассейна выделяют два типа: региональный и локальный. Ярким примером регионального развития глубинных щелочных вод являются Западная Сибирь, Усть-Енисейский прогиб, Керченско-Таманский прогиб (К); локального — Южно-Каспийская впадина, Керченско-Таманский прогиб (Н—Р), Северо-Крымский прогиб, Южный Манышлак и т. д. В областях развития локального инверсионного гидрохимического разреза вне проявления локальных аномалий бассейнам свойственна нормальная гидрохимическая зональность. Гидрохимическая инверсия отмечается в сводовых поднятиях, наиболее нарушенных элементами дизъюнктивной тектоники и грязевого вулканизма. Локальное проявление маломинерализованных щелочных вод в пределах нарушенных участков структур не исключает, однако, наличия на больших глубинах их регионального развития. Примером могут служить меловые отложения Керченского полуострова [185], а также, по данным М. З. Рачинского, возможно, нижнемеловые (валанжинские — среднеюрские) Южно-Каспийской впадины.

2. Глубина проявления глубинных щелочных вод колеблется в широких пределах (от 200 до 4000—5000 м и более) и не зависит от их стратиграфической приуроченности. В местах естественного выхода (грязевые вулканы и источники) они занимают самое высокое гипсометрическое положение от поверхности земли. Одни из главных особенностей распространения глубинных щелочных вод по площади и глубине — увеличение с глубиной площади их развития и возрастание частоты встречаемости независимо от характера их появления. Так, площадь развития аномальных вод в апт-альб-сеноманских отложениях Западной Сибири (западный район) составляет 50, а в юрских — 500 тыс. км<sup>2</sup>, т. е. увеличилась с глубиной в 10 раз [88].

Важным фактором, определяющим гипсометрическое положение глубинных щелочных вод, является температурный. Его влияние определяется прежде всего тем, что глубинные щелочные воды в разрезе приурочены к нижним высокотемпературным зонам осадочного чехла, а по площади — к наиболее прогретым частям бассейна. Так, например, в Западной Сибири зона щелочных вод расположена в западной части, в то время как восточная занята слабыми рассолами хлоркальциевого типа ( $\text{ГГ}^*$  соответственно 3,5—5 и 3,0—3,5°C/100 м). Геотермический режим контролирует глубину залегания щелочных вод в каждом конкретном регионе. Из перечисленных бассейнов наиболее глубоко (1950—2900 м) воды гидрокарбонатно-натриевого типа обнаружены на севере Западной Сибири и в Усть-Енисейском прогибе ( $\text{ГГ}=2\div 3^\circ\text{C}/100 \text{ м}$ ). Наиболее близко к поверхности эти

\* ГГ — геотермический градиент.

воды залегают в Керченско-Таманском прогибе ( $\Gamma\Gamma = 3,0 \div 6,2^{\circ}\text{C}/100 \text{ м}$ ).

3. Характер и степень снижения минерализации и изменения состава вод в пределах инверсионного гидрохимического разреза неодинаковы в различных артезианских бассейнах. Наибольшая контрастность отмечается в областях локального развития гидрохимической инверсии. Самые высокие абсолютные значения градиентов минерализации (до  $-20 \text{ г/л}$  на  $100 \text{ м}$ ) характерны для гидрохимического разреза Азербайджана, Западной Туркмении, Южного Мангышлака. В Западной Сибири (западный район) минерализация с глубиной незначительно уменьшается ( $-1 \text{ г/л}$  до  $0$  на  $100 \text{ м}$ ). То же относится и к изменению химического состава вод, в частности к распределению микроэлементов. Наиболее ярко изменение отношения  $\text{Br} > \text{I} > \text{B}$  в постседиментационных водах гидрохимического фона и аномальных наблюдается в Керченско-Таманском прогибе (рис. 8) и Южно-Каспийской впадине (рис. 9—10). В Западной Сибири наиболее четко увеличение содержания иода и бора отмечается в районе Сургутского свода и Шаймского мегавала.

Отмеченные особенности распределения микроэлементов в значительной степени обусловлены изменениями основного солевого состава подземных вод, так как высокие концентрации брома приурочены к более минерализованным водам и рассолам хлоркальциевого типа, а бора — к щелочным растворам. Относительного характера связи наибольших концентраций иода с водами того или иного состава определенного мнения не существует. По результатам наших исследований, иод имеет тенденцию к росту с глубиной — параллельно увеличению в водах гидрокарбонатов щелочей. Это четко видно на примере Керченско-Таманского прогиба (концентрация иода возрастает от  $0—5$  в водах миоценовых отложений до  $60—82 \text{ мг/л}$  в водах меловых параллельно с увеличением содержания гидрокарбонат-иона и снижением минерализации), а также других бассейнов: Южно-Каспийской впадины, Западной Сибири и т. д. Приуроченность повышенных концентраций иода к глубинным водам с минерализацией  $10—40 \text{ г/л}$ , характеризующимся повышенными содержаниями гидрокарбонатов щелочей, А. В. Кудельский рассматривает как одну из глобальных закономерностей распределения иода в осадочном чехле артезианских бассейнов.

4. Характерной особенностью глубинных вод является повышенное содержание в них сульфатов. Исследования, проведенные в Южно-Каспийской впадине, Керченско-Таманском прогибе и в Западной Сибири, показали, что начиная с некоторой глубины, независимо от стратиграфической приуроченности вод, содержание сульфатов увеличивается, в то время как в верхней части разреза они отсутствуют либо находятся в ничтожных количествах. Глубина появления сульфатов неодинакова в различных бассейнах и контролируется в основном геотермическим

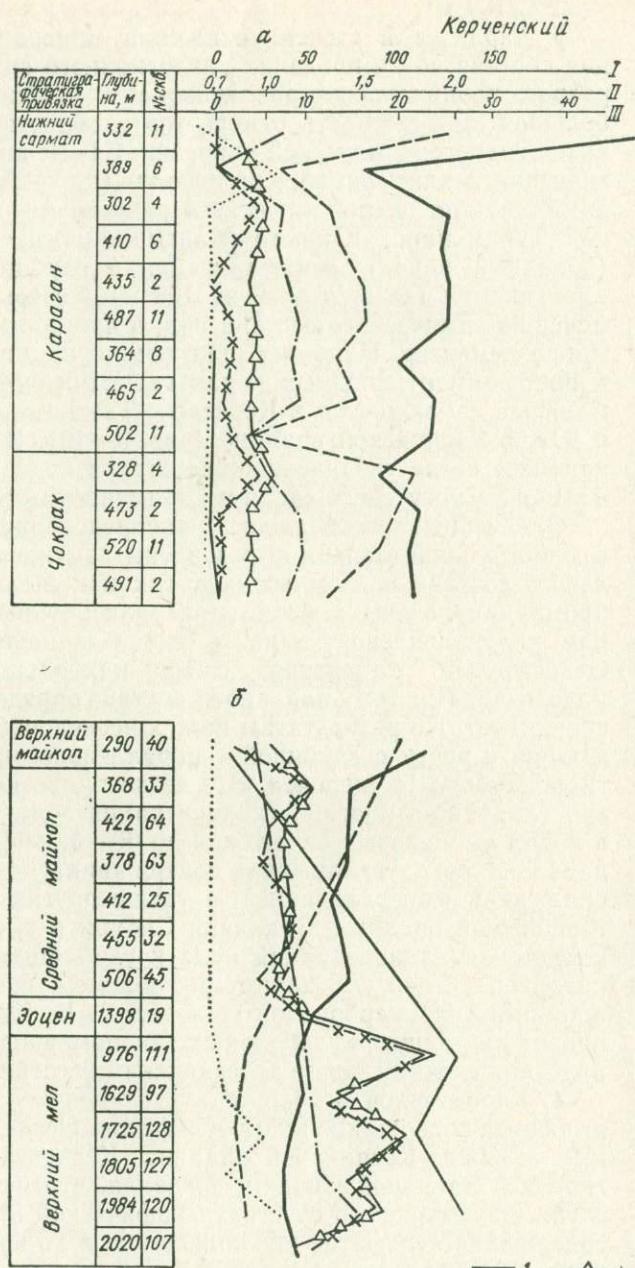
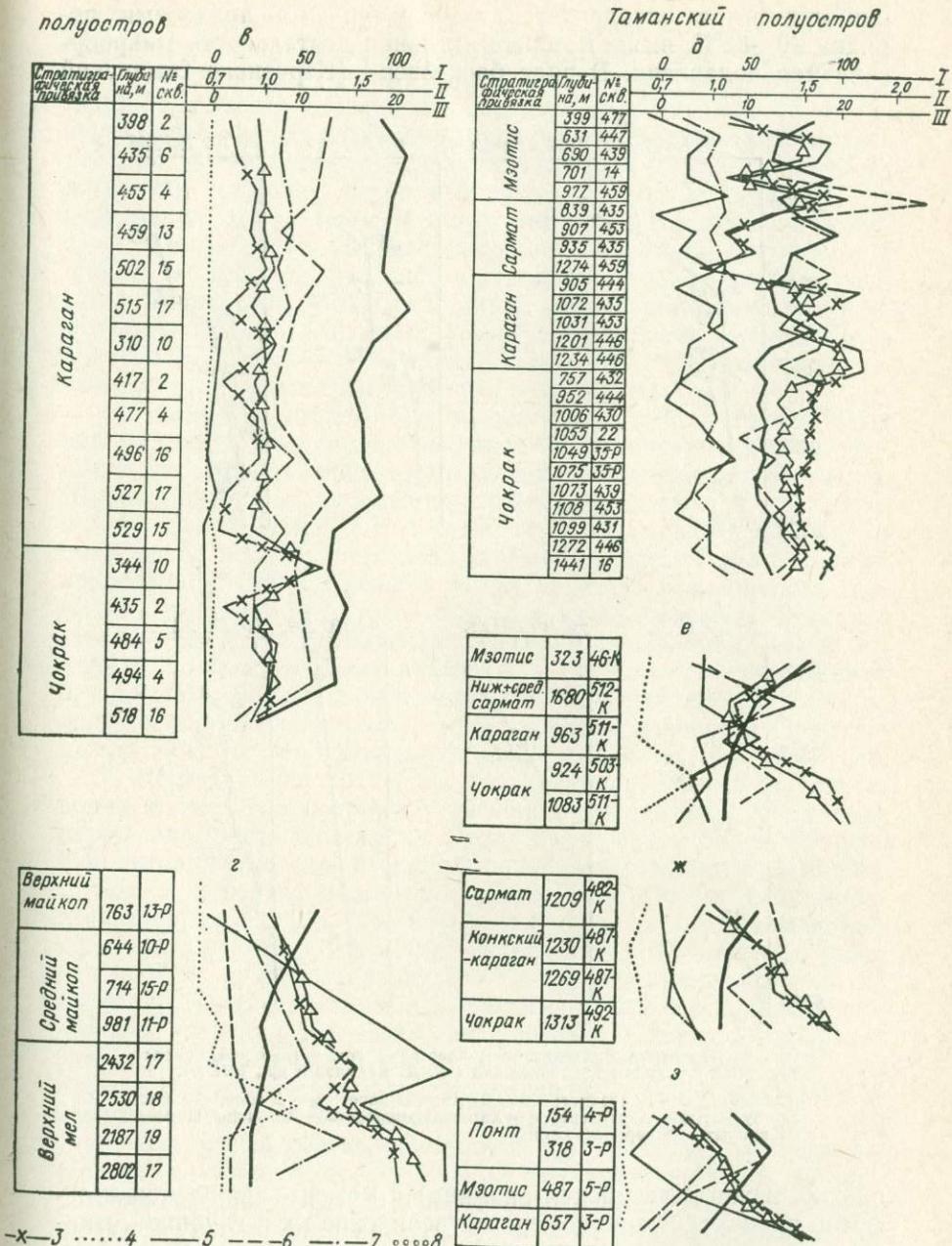


Рис. 8 Изменение минерализации и химического состава под Площади: а — Белокаменская; б — Мошкарёвская; в — Мысовая; Черкесская. I — содержание бора, брома, нода, мг/л; II — коэф %-экв. I — минерализация, г/л; 2 — коэффициент  $r\text{Na}/r\text{Cl}$ ; 3 — содержание, мг/л (5 — бора, 6 — брома, 7 — нода); 8 — отношение земных вод мезозойско-кайнозойских отложений Керченско-Таманской области.



— 1 — △ — 4  
— 5 — 6 — 7  
— 8 —

земных вод мезозойско-кайнозойских отложений Керченско-Таманской области.  
— Куйбышевская; *д* — Джигинская; *е* — Белый Хутор; *ж* — Стрельчанская; *з* — Суворово-  
фийцент  $r\text{Na}/r\text{Cl}$ ; *III* — минерализация, г/л; коэффициент  $(r\text{SO}_4/r\text{Cl}) \cdot 100$ ; содержание  $\text{HCO}_3^-$ ,  
одержание бикарбонат-иона, %-экв.; 4 — коэффициент  $(r\text{SO}_4/r\text{Cl}) \cdot 100$ ; 5—7 — содержание эле-  
магния к литию (на рис. 10).

режимом района (см. табл. 24). Область постоянного присутствия сульфатов определяется температурными пределами порядка 70—80°C, выше которых активная деятельность микроорганизмов подавлена. В ряде бассейнов (Керченско-Таманский

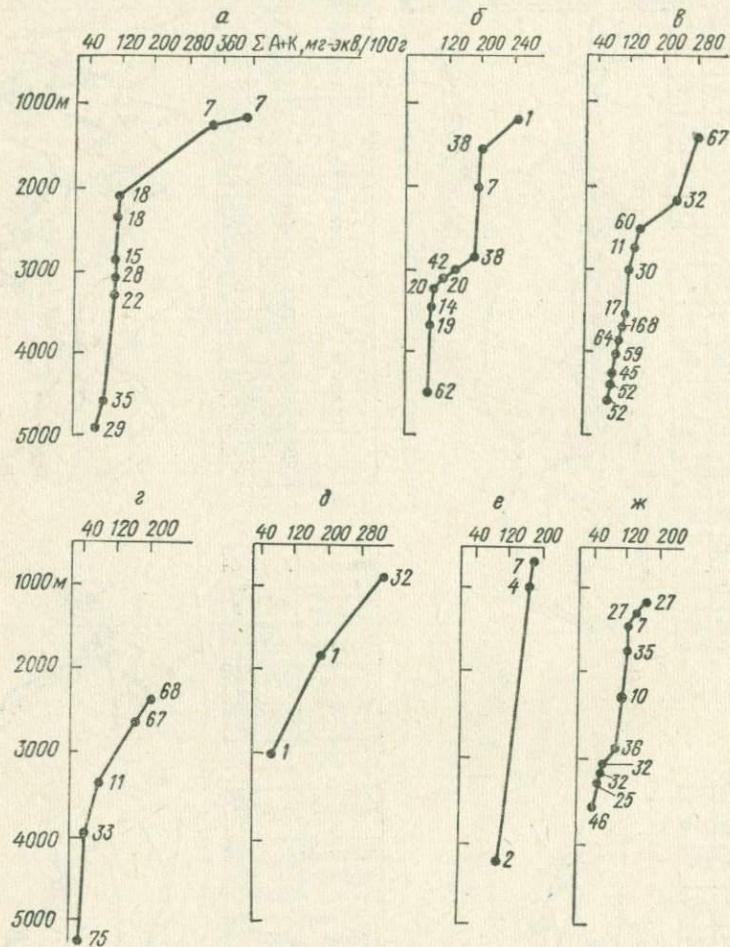


Рис. 9. Изменение минерализации пластовых вод с глубиной по разведочным площадям Азербайджана (Э. Д. Халилов и др., 1971 г.).

Площади: а — Кянизадаг; б — Сангачалы-море; в — Дуванный-море; г — Булла; д — Алят-море; е — Хамамдаг-море; ж — Дашиль. Цифры на кривых — номера скважин.

прогиб, Южно-Каспийская впадина) с момента появления сульфатов происходит закономерное увеличение их с глубиной, максимальные содержания их приурочены к глубоким горизонтам.

5. В целом ряде бассейнов воды хлоркальциевого типа смешиваются гидрокарбонатно-натриевыми через переходную зону,

представляющую собой результат взаимодействия глубинных щелочных и постседиментационных вод. Эта зона характеризуется определенными для каждого региона глубинами залегания, мощностью, минерализацией и составом вод. Глубина залегания переходной зоны колеблется в широких пределах и определяется температурным режимом региона, степенью дислоцированности и уровнем появления глубинных щелочных вод. Естественно, что переходная зона в зависимости от типа гидрохимической инверсии имеет региональный или локальный характер и приурочена либо к части структуры, либо к отдельным водоносным горизонтам и комплексам. Воды переходной зоны характеризуются промежуточной минерализацией и присутствием всех четырех типов вод (по В. А. Сулину), а также сближением абсолютных и относительных концентраций брома, иода и бора.

6. Одной из существенных особенностей глубинных щелочных вод является присутствие в газах (растворенных в них) двуокиси углерода, иногда достигающей значительных количеств. Широко известны проявления глубинной двуокиси углерода в Западной Сибири [83], она является непременным компонентом природных газов Керченско-Таманской области. Наибольшие ее концентрации обнаружены в газах структур, осложненных грязевыми вулканами (до 45—80%), в газах грязевых вулканов (до 37—91,7%). Общеизвестны также проявления двуокиси углерода в газах грязевых вулканов и нефтяных месторождений о. Сахалин. Значительные концентрации углекислоты обнаружены в водорастворенных газах глубоких горизонтов Предкавказья, Южного Манышлака и других районов (см. табл. 24).

7. Исследования последних лет показали, что в глубинных водах и газах рассмотренных регионов содержится ртуть в виде паров или растворенная (в воде, нефти). Наиболее высокие концентрации ее (до 6 мкг/л) были обнаружены в Западной Сибири в щелочных водах на глубине 1500—2500 м. Максимальные содержания (до 100—180 мкг/л) отмечались в глубинных водах Шаймского, Салымского, Сургутского, Тобольского районов [216]. О присутствии ртути в глубинных щелочных водах и газах Керченско-Таманского прогиба, Южно-Каспийской впадины, о. Сахалин свидетельствует ее обнаружение в продуктах грязевулканической деятельности. Проявления ртути известны в газах газоконденсатных месторождений Западной Сибири, Северного Кавказа и Днепровско-Донецкой впадины.

8. Изотопный состав глубинных щелочных вод. Вследствие того что глубинные щелочные воды являются чуждыми той гидрогеохимической среде, в которой они проявляются, естественно ожидать, что по изотопному составу они будут отличаться от регионально распространенных вод постседиментационного генезиса. В настоящее время известны исследования в этом направлении, хотя результаты их неоднозначны. По данным М. З. Рачинского [275], содержание дейтерия в глубинных водах Азер-

байджана возрастает с увеличением щелочности вод и уменьшением минерализации. Максимальные концентрации его (1,06—1,09 отн. ед.) обнаружены в высокощелочных водах низов про-

риевого типа, присущие низам красноцветной толщи Западной Туркмении (аналога продуктивной толщи в Азербайджане), наименее обогащены дейтерием по сравнению с пластовыми во-

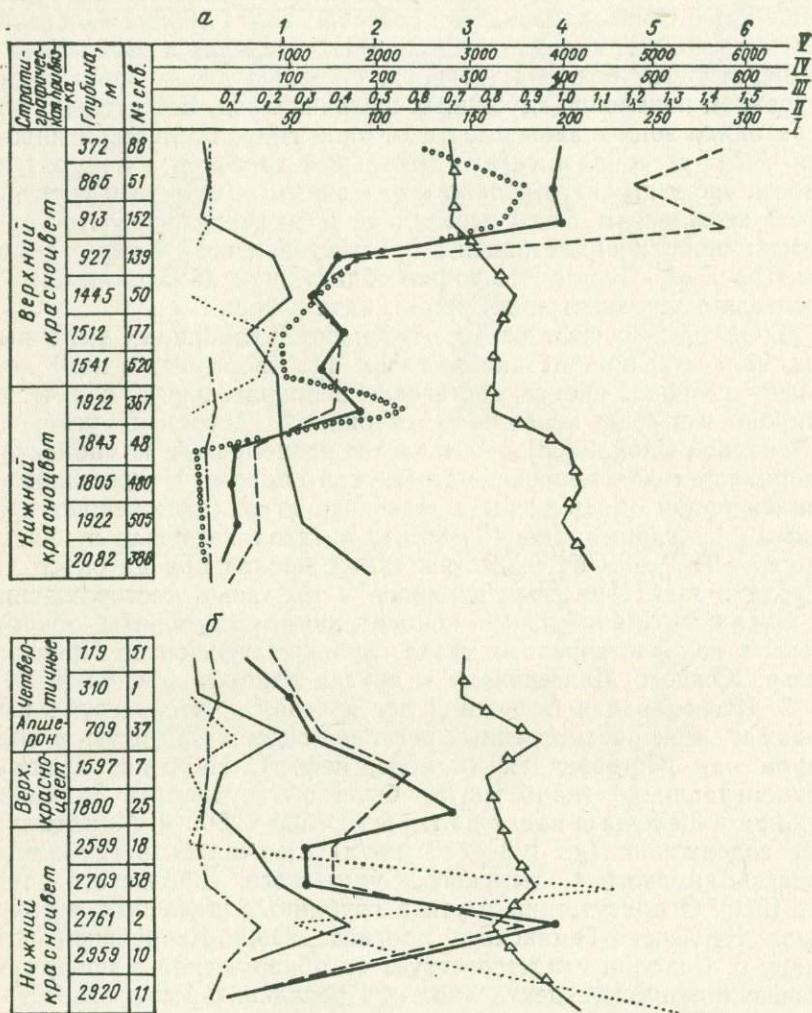
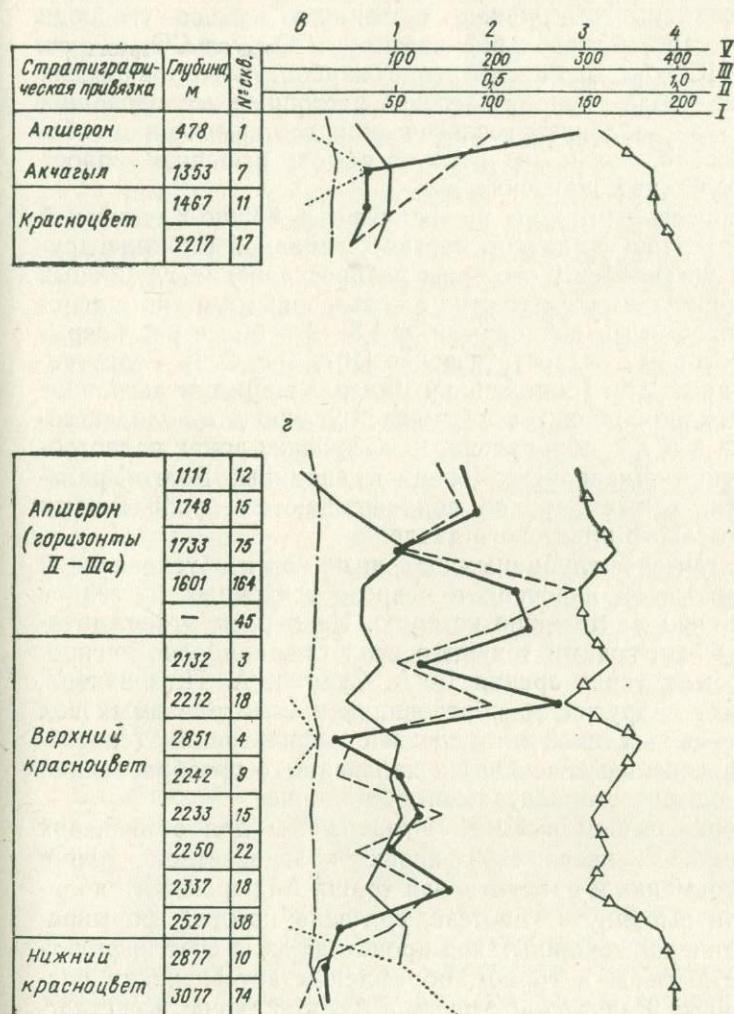


Рис. 10. Изменение минерализации и химического состава пластовых вод по разрезу мезозойско-кайнозойских отложений Западной Туркмении.  
а — Челекен; б — Окарем; в — Монжуклы; г — Котур-Тепе. I — минерализация, II — коэффициент  $r\text{Na}/r\text{Cl}$ ; III — содержание бора, брома и иода, мг/л; IV — отношение магния к литию; V — коэффициент  $(r\text{SO}_4/r\text{Cl}) \cdot 100$ . Остальные усл. обозначения см. на рис. 8.

дуктивной толщи, а минимальные (1,01—1,05 отн. ед) — в верхних свитах продуктивной толщи, характеризующихся минерализованными водами хлоркальциевого типа. По данным В. В. Колодия [159], маломинерализованные воды гидрокарбонатно-нат-



вод по разрезу мезозойско-кайнозойских отложений Западной Туркмении.  
I — минерализация, II — коэффициент  $r\text{Na}/r\text{Cl}$ ; III — содержание бора, брома и иода, мг/л; IV — отношение магния к литию; V — коэффициент  $(r\text{SO}_4/r\text{Cl}) \cdot 100$ . Остальные усл. обозначения см. на рис. 8.

дами хлоркальциевого типа вышележащих горизонтов и регионального гидрохимического фона. Основная часть вод пониженной минерализации в Крыму, Днепровско-Донецкой впадине имеет избыточную плотность 1—2 гаммы, в то время как

в пластовых водах гидрохимического фона она выше (2—4 гаммы).

Для выяснения генезиса глубинных щелочных вод и их роли в подземной гидросфере земной коры большое значение, по-видимому, может иметь изучение изотопного состава углерода в системе карбонатного равновесия:  $\text{CO}_{2\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{раст}} \rightleftharpoons \text{CO}_{3\text{раст}} \rightleftharpoons \text{HCO}_{3\text{раст}}$ . Рассмотрение карбонатного равновесия в системе газ—вода—порода в аспекте изотопных исследований, проведенное для различных геологических, геотермических и барических условий, может значительно помочь решению вопроса о генезисе глубинных щелочных вод.

9. Многочисленными исследованиями в Южно-Каспийской впадине, Керченско-Таманском прогибе, Западной Сибири и других районах установлено, что зоны распространения глубинных щелочных вод развиты в областях с повышенными и аномально-высокими пластовыми давлениями, в 1,5—2 и более раз превышающими условные гидростатические [157, 185, 275]. Гидрохимические аномалии (пониженная минерализация, повышенное содержание гидрокарбонатов и двуокиси углерода в водорастяренных газах и т. д.), обнаруженные в глубоких зонах палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины, Волго-Уральской области, также нередко сопровождаются проявлениями аномально-высокого пластового давления.

Вопрос о генезисе глубинных щелочных вод и обусловленной им гидрохимической инверсии в разрезе осадочных бассейнов имеет достаточно длительную историю. На первом этапе, датируемом 30—60-ми годами текущего столетия, наиболее распространенной была точка зрения В. А. Сулина, А. П. Ушакова, А. А. Карцева и других об образовании рассматриваемых вод в результате современной или древней инфильтрации (способствующей опреснению бассейна) и дальнейшего преобразования подземных вод в восстановительной обстановке.

В. Б. Порfirьевым и Н. К. Игнатовичем для объяснения гидрохимической инверсии в низах красноцветной толщи Западной Туркмении и продуктивной толщи Апшеронского полуострова была выдвинута гипотеза, согласно которой формирование маломинерализованных вод происходило за счет инфильтрации из атмосферы в горном обрамлении артезианских бассейнов (Главный Кавказский хребет в Азербайджане, Копетдаг, Малый и Большой Балханы в Западной Туркмении). Эта гипотеза получила дальнейшее развитие в работах Г. А. Борщевского, Ю. В. Доброя, Ш. А. Панахи, А. Г. Аскерова, К. А. Исмайлова и других. Образование вод гидрокарбонатно-натриевого типа объяснялось процессами катионного обмена между кальцием пресных вод, выщелачивающих карбонатные породы, и адсорбированным натрием водовмещающих пород, сохранившимся от первоначального морского комплекса.

Относительно Западной Сибири подобных взглядов придерживались Н. Н. Ростовцев, А. Э. Конторович, Ф. Г. Гуарди, допускавшие, что пресные воды поступали либо со стороны восточного склона Урала, либо из района Пуровского хребта, перекрытого осадками лишь в готериве—барреме.

Однако дальнейшие исследования показали, что гипотеза инфильтрационного генезиса глубинных щелочных вод несостоятельна, так как находится в противоречии с целым рядом геологических и гидрогеологических фактов:

1) на пути инфильтрующихся вод от областей питания в. Керченско-Таманском прогибе, Южно-Каспийской впадине, Западной Сибири существуют многочисленные тектонические экраны, изолирующие внутренние области бассейна и препятствующие проникновению инфильтрационных вод из горных обрамлений. Кроме того, в направлении регионального погружения пород в этих районах увеличивается глинистость разреза;

2) для объяснения аномально-высоких пластовых давлений в неогеновых отложениях Азербайджана, Западной Туркмении, меловых Керченского полуострова, меловых и юрских Западной Сибири следует предполагать наличие более высоко расположенных областей создания напора, чем те, которые имеются в действительности;

3) в направлении регионального погружения меловых отложений Западной Туркмении, меловых и юрских Западной Сибири воды приобретают хлоркальциевый тип уже недалеко от областей современной инфильтрации [88, 157]. В ряде случаев (Керченский полуостров) в направлении регионального погружения осадков минерализация подземных вод не увеличивается (как этого следовало бы ожидать), а уменьшается, в составе вод возрастает содержание гидрокарбонатов щелочей, бора.

Следующий этап в исследовании происхождения маломинерализованных щелочных вод связан с 60-ми годами нашего столетия. По мнению Г. М. Сухарева, М. В. Мирошникова, Е. А. Барс, Е. Ф. Станкевича, А. Э. Конторовича, И. И. Нестерова и других, эти воды — результат разбавления морских седиментационных вод поровыми, отжатыми из глин в процессе их гравитационного уплотнения; глины при этом отдают сначала свободную, а затем связанную воду. Эта точка зрения основывается на результатах экспериментальных исследований, в ходе которых было установлено, что первые порции воды, отжимаемые из глинистых пород, при постепенном увеличении нагрузок более минерализованы, чем последующие. Однако снижение минерализации в результате отжима поровых вод, по данным экспериментальных исследований, может осуществляться при достижении давлений порядка 3000—4000 кгс/см<sup>2</sup> (что соответствует глубинам порядка 12—15 км), и объяснить с этих позиций снижение минерализации на меньших глубинах вряд ли представляется возможным. Кроме того, опреснение вод, наблюдае-

мое в лабораторных условиях, не сопровождается изменением их состава и типа.

В настоящее время одним из наиболее вероятных процессов, способствующих образованию вод пониженной минерализации в глубоких зонах осадочных бассейнов, представляется минеральное преобразование глинистых пород [90, 148, 196 и др.]. Известно, что в процессе стадиально эпигенетических изменений глинистых пород, в ходе их направленного погружения, наблюдается гидрослюдизация монтмориллонитов через фазу смешаннослоистых монтмориллонито-гидрослюдистых образований. Этот процесс сопровождается выделением в поровое пространство пород до 10—15 об.% «межслоевых» вод. В связи с тем, что эти воды в момент образования являются, по-видимому, пресными, они способствуют снижению минерализации пластовых постседиментационных вод. Помимо выделения «межслоевых» вод гидрослюдизация монтмориллонитов сопровождается уменьшением сорбционной емкости пород, поступлением в раствор катионов и анионов, из которых отдельные входили в решетку монтмориллонитов или находились в сорбированном состоянии. Это прежде всего относится к натрию, кальцию, магнию, а также бору, иоду и т. д.

Условия и масштабы проявления этих процессов различны и зависят от целого ряда факторов, главным из которых является геотермический. Кроме того, значительное влияние на глубину проявления этих процессов оказывают характер строения и вещественный состав осадочных толщ. Торможение гидрослюдизации происходит сильнее в более мощных глинистых толщах (чем в глинистых перемычках внутри песчаных толщ), в прослоях туфогенных пород, в том числе пепловых туфов, в битуминозных породах и т. д. [65].

Влиянием «межслоевых» вод, образующихся в процессе дегидратации глинистых толщ, вероятнее всего, объясняется региональное развитие глубинных щелочных вод в юрских и нижнемеловых отложениях Западной Сибири (западный район), нижнемеловых Усть-Енисейского прогиба. Ультращелочные воды Южно-Каспийской впадины, по-видимому, являются производными дегидратации валанжин-среднеюрских отложений этого региона [275]. Различие в глубинах проявления этого процесса в различных бассейнах (Западная Сибирь 1700—2300, Усть-Енисейский прогиб 1950—2400, Южно-Каспийская впадина более 5000—6000 м и т. д.) наряду с другими факторами, по-видимому, обусловлено различиями в геотермическом режиме регионов (значения ГГ составляют соответственно 3,5—5,0; 2,0—3,0; 2,1—2,3°C/100 м).

В связи с вышесказанным следует отметить, что в ряде районов (Западная Сибирь, Усть-Енисейский и Керченско-Таманский прогибы) границы зон регионального распространения глубинных щелочных вод и перехода глин в аргиллиты в какой-то

мере совпадают. Как известно, увеличение глубин погружения глинистых пород и рост температур наряду с преобразованием монтмориллонитов в неразбухающие глинистые минералы способствуют преобразованию пластичных глин в уплотненные аргиллиты. Это обстоятельство имеет немаловажное значение, так как ведет к ухудшению экранирующих свойств глинистых водоупоров и создает условия для вертикальных перетоков через них глубинных вод в верхние зоны осадочного чехла. К этому следует добавить, что процесс образования «возрожденных» вод может принимать, по-видимому, значительные масштабы, так как в более глубоких и прогретых зонах осадочного чехла (глубинного катагенеза и метаморфизма) опреснение может быть связано с влиянием вод, образующихся в результате дегидратации минералов не только монтмориллонитового ряда, а также цеолитов, гидроокислов, гипсов и различных минералов метаморфического и магматического происхождения [148].

Однако только с позиции дегидратации глинистых толщ в настоящее время трудно объяснить целый ряд фактов даже в пределах регионально развитых глубинных щелочных вод, к условиям проявления которых эта гипотеза наиболее применима. Это объясняется как недостаточной изученностью механизма и скорости этого процесса, так и многообразием природных условий, способствующих образованию одного и того же явления.

В последние годы широко распространилось мнение об образовании особого типа гидрохимических аномалий, генетически связанных с дистилляцией и конденсацией вод в пластовых условиях нефтегазоносных районов. Высказанное впервые Б. И. Султановым [325] предположение о конденсации вод из парогазовой смеси, впоследствии было развито В. В. Коллодилем, П. К. Ляховичем, А. А. Никаноровым, Л. Н. Шалаевым, А. Ф. Романюком на примере Западной Туркмении, Предкавказья, Предкарпатья и других районов. По мнению этих исследователей, образование конденсационных и солюционных вод происходит вследствие миграции углеводородов из сравнительно высокотемпературных зон осадочного чехла в низкотемпературные. Масштабы этого явления зависят от перепада давлений и температур, скорости и пути миграции смеси и т. д. Наиболее благоприятные условия для образования этих вод создаются при значительных размерах вертикальной миграции в бассейнах с большой мощностью осадочного чехла. Они, по-видимому, принимают определенное участие в образовании локальных гидрохимических аномалий, рассмотренных выше.

Однако опреснение конденсационными водами имеет ограниченное значение, поскольку:

1) объемы постседиментационных вод и рассолов несомненно велики по сравнению с таковыми вод, способных к выделению из мигрирующей газовой фазы (расчеты для Усть-Енисейского прогиба были выполнены Г. Д. Гинсбург, Г. А. Ивано-

вой [90], для Южно-Каспийской впадины М. З. Рачинским [275], для Днепровско-Донецкой В. А. Терещенко [196]);

2) геохимический облик конденсационных и солюционных вод, характеризующихся пониженной минерализацией и довольно пестрым составом, вряд ли может обусловить закономерное увеличение с глубиной содержания гидрокарбонатного иона, бора, иода, наблюдаемое в водах глубоких горизонтов Южно-Каспийской впадины, Керченско-Таманского прогиба и других районов.

В областях развития многолетней мерзлоты определенное значение в формировании вод аномального состава приобретают процессы разрушения залежей гидратов природных газов. Выделяющаяся при этом кристаллогидратная вода является пресной и обладает высокой агрессивностью по отношению к силикатным породам. Вследствие повышенной способности двуокиси углерода к гидратообразованию воды, выделяющиеся при разложении гидратов, обогащаются гидрокарбонатами щелочей и становятся гидрокарбонатно-натриевыми. Это, по-видимому, является одной из основных причин чрезвычайной пестроты минерализации и химического состава вод из меловых отложений севера Западной Сибири и Усть-Енисейского прогиба.

Выше рассмотрены наиболее возможные источники опреснения глубинных щелочных вод. Большое значение для выяснения их генезиса имеет также рассмотрение механизма образования и накопления в них гидрокарбонатов щелочей. Первоначально основная роль в преобразовании постседиментационных вод по щелочному типу отводилась микробиологической десульфатизации (в присутствии органического вещества пород) и ионообменной адсорбции. Однако микробиологические и геохимические (ионообменная адсорбция) процессы активно протекают на начальных стадиях преобразования осадка. По мере формирования осадочной толщи они затухают, так как на них отрицательно сказываются высокие температуры, давления и т. д. Кроме того, с этих позиций невозможно объяснить тенденцию накопления гидрокарбонатного иона с глубиной — одну из основных и характерных черт рассматриваемых вод.

Большинство исследователей в настоящее время (Н. М. Кругликов, О. В. Равдоникас, Л. Г. Учителева, Б. П. Ставицкий, Ю. Г. Зимин, Л. Н. Капченко, Е. Ф. Станкевич и другие) главным фактором формирования вод гидрокарбонатно-натриевого типа считают преобразование органического вещества пород на разных стадиях их метаморфизма. Не отрицая значительной роли этого процесса в преобразовании химического состава глубинных вод, следует, однако, отметить, что генерация значительных количеств двуокиси углерода в результате анаэробного окисления углей и рассеянного органического вещества пород происходит преимущественно на ранних стадиях диагенеза осадков. В условиях повышенных температур и давлений по мере

роста метаморфизма органического вещества состав образующихся газов закономерно меняется: в них возрастает значение углеводородов и убывает роль углекислого газа.

Генезис двуокиси углерода глубинных зон осадочного чехла, по-видимому, следует связывать главным образом с процессами преобразования минеральной части пород. Экспериментальные исследования показали, что с ранних стадий прогрессивный региональный метаморфизм сопровождается образованием значительных масс таких летучих компонентов, как  $H_2O$  и  $CO_2$ . Возможность генерации  $CO_2$  при умеренно высоких температурах ( $75-200^{\circ}C$ ), характерных для нефтегазоносных бассейнов, в результате гидролиза карбонатов доказана исследованиями И. Г. Киссина и С. И. Пахомова, причем окисление органического вещества в образовании двуокиси углерода, по данным этих исследователей, играет второстепенную роль. Значительные количества двуокиси углерода образуются при температурах  $200-400$ , а в процессе термической диссоциации карбонатов — при  $500-800^{\circ}C$ . Некоторые исследователи допускают поступление глубинной двуокиси углерода из магматических очагов в результате недавно угасшей вулканической деятельности. Так, В. Н. Корценштейн [87] полагает, что она поступала и продолжает поступать в наиболее прогнутую часть Предкавказского прогиба; по мере удаления от главного источника накопления — глубинных разломов и кристаллического фундамента — ее концентрация снижается.

В пользу глубинности выделения двуокиси углерода из газов нижних зон осадочного чехла Керченско-Таманского прогиба, о. Сахалин, Южно-Каспийской впадины свидетельствует ряд фактов: повсеместное присутствие ее в газах грязевых вулканов (иногда до  $70-90\%$ ); связь двуокиси углерода с современным сейсмическим режимом района, с активностью грязевулканических процессов; геологическая приуроченность аномально-высоких концентраций к зонам глубинных разломов; сходство изотопного состава углерода углекислого газа из грязевых вулканов с таковым вулканических газов и газов изверженных пород [186]. В мезозойско-кайнозойских отложениях этих регионов наибольшие концентрации  $CO_2$  обнаружены в газах структур, осложненных тектоническими нарушениями и грязевыми вулканами.

Широко известны проявления глубинной двуокиси углерода в Западной Сибири [280, 330]. На о. Сахалин повышенные концентрации ее отмечены в газах тех месторождений, которые приурочены к наиболее нарушенным Эхабинской и Паромайской антиклинальным зонам. Воды этих зон характеризуются повышенной щелочностью и бороносностью [77].

Таким образом, вся масса двуокиси углерода в пределах молодых платформ и прогибов образуется в результате различных процессов. Не отрицая определенной роли двуокиси углерода, возникающей в результате метаморфизма органического

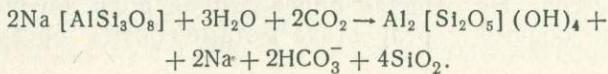
вещества пород, следует отметить, что в условиях высоких температур и давлений, характерных для зон глубинного катагенеза и метаморфизма, основная роль принадлежит глубинной двуокиси углерода, поступающей из фундамента и образующейся в недрах осадочного чехла в результате термометаморфических преобразований минерального вещества пород.

Поступление глубинных углекислых растворов в верхние горизонты осадочного чехла наряду с формированием специфической гидрохимической зональности (инверсионной) сопровождается целым рядом изменений минералогического характера. В карбонатных растворах действие углекислых растворов приводит к выщелачиванию известняков и отложению новообразованного кальцита за пределами зоны выщелачивания. В Западной Сибири эти процессы интенсивно идут в карбонатных породах фундамента Шаймского, Межевского районов, где известны современные проявления двуокиси углерода [280], и приводят к образованию так называемых «карбонатных столбов», в которых карбонатизация развивается во всех толщах от фундамента по породам, сформировавшимся в совершенно различных фациальных условиях, имеющих различный вещественный состав и т. д. [65]. Это свидетельствует о наложенно-эпигенетическом характере процессов, принимающих участие в образовании карбонатов в осадочном чехле Западно-Сибирского бассейна.

В толще плиоценовых и бакинских пород Западной Туркмении (п-ов Челекен) травертиновые образования существуют в виде мощных жил, прожилков и покровов. Они свидетельствуют о миграции в прошлом и настоящем в огромных масштабах щелочных вод из глубоких недр по тектоническим нарушениям и жерлам грязевых вулканов. Для их образования потребовалось не менее  $15 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup> глубинных щелочных вод, причем следует учесть, что до настоящего времени сохранилась небольшая часть древних травертинов [382]. Наличие карбонатных образований (травертинов, кальцитовых жил, трещин отдельности, заполненных карбонатами и т. д.) на Апшеронском полуострове связано с разгрузкой примерно такого же объема щелочных вод [275].

Широко известны травертины и другие карбонатные налеты в местах современной поверхностной разгрузки глубинных щелочных вод (грязевые вулканы, источники в Керченско-Таманской области).

Не менее важным процессом, происходящим в песчаных породах под действием углекислых растворов, является каолинизация силикатов и алюмосиликатов. Наиболее простым примером является каолинизация полевых шпатов:



Эта реакция характерна для процессов выветривания, гидротермальных изменений и т. д. В нефтегазоносных бассейнах наблюдается замещение каолинитом слоистых минералов силикатов: гидрослюд, хлоритов, реже монтмориллонитов и слюд. При этом в раствор переходят ионы щелочных ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ), щелочноземельных ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ) элементов,  $\text{Fe}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. Эти процессы сопровождаются образованием в водах гидрокарбонатов щелочей, карбонатов кальция, магния, железа и выпадением последних в осадок. Явления эпигенетической каолинизации широко развиты в Западной Сибири, Днепровско-Донецкой впадине, Предкавказье, Западной Туркмении, Керченско-Таманском прогибе.

В пользу глубинного источника двуокиси углерода, вызывающей эпигенетическую каолинизацию, свидетельствуют следующие геохимические и геологические факты:

1) низкое содержание органического вещества в песчаных породах, недостаточное для каолинизации, требующей больших масс двуокиси углерода;

2) незначительное присутствие в органическом веществе песчаных пород нестойких компонентов, способных перейти в двуокись углерода;

3) перемещение углекислых растворов из глинистых пластов в смежные песчаные маловероятно, так как уже на месте образования двуокись углерода реагирует с глинистыми минералами, переходит в гидрокарбонатный ион и теряет свою агрессивность;

4) образование каолинита происходит на самых разных стратиграфических, гипсометрических уровнях и в разных температурных условиях [65].

Как показали исследования Г. Н. Перозио, З. Я. Сердюк, Б. А. Лебедева, В. А. Терещенко и других, проведенные в различных нефтегазоносных бассейнах, наложенные эпигенетические процессы (карбонатизация, каолинизация и др.) способствуют образованию вторичной емкости пород. Это связано с тем, что выщелачивание карбонатов и замещение каолинитом большинства алюмосиликатов происходит с растворением до половины и более объема химических компонентов. В процессе вертикальной (снизу вверх) миграции флюидов углекислые растворы способствуют образованию емкостей в породах, которые впоследствии могут заполняться углеводородами.

Анализ пространственного развития глубинных щелочных вод показал, таким образом, что основными факторами, способствующими их образованию и накоплению в глубоких зонах осадочного чехла, являются следующие.

1. Геотектонический. Его роль определяется прежде всего приуроченностью областей развития глубинных щелочных вод к подвижным и тектонически активным системам — главным образом, к молодым платформам, глубоким межгорным и предгорным прогибам, расположенным в области альпийской складчатости.

сти. Геотектонический режим контролирует масштабы проявления инверсионной гидрогеохимической зональности, причем с фазами проявления его максимальной активности тесно связана наибольшая степень насыщенности осадочного чехла глубинными щелочными водами.

2. Мощность, характер строения и вещественный состав осадочного чехла бассейна. Их влияние проявляется в создании определенного геотермического режима региона, контролирующего глубину регионального или локального залегания щелочных вод, в формировании типа инверсионного гидрогеохимического разреза и т. д. Регионально выдержаные глинистые толщи значительной мощности (майкопского и раннемелового — позднеюрского возраста) могут не только служить источником опреснения подземных вод, но и способствовать сохранению инверсионного гидрогеохимического разреза, препятствуя охлаждению и дегазации глубоких недр.

3. Геологическое время. Этот фактор имеет большое значение как для формирования инверсионной гидрогеохимической зональности, так и для сохранения ее в осадочном чехле. На протяжении геологического времени происходит метаморфизация вод гидрокарбонатно-натриевого типа, и инверсионный разрез не сохраняется. Таким образом, наличие глубинных щелочных вод в осадочном чехле бассейнов и инверсионного гидрогеохимического разреза свидетельствуют о молодости процессов, происходящих в осадочном чехле бассейнов.

Как было показано выше, следствием вертикальной миграции флюидов (осуществляемой в этапы наибольшей тектонической активности региона из глубоких недр в вышележащие горизонты осадочного чехла) является образование инверсионной гидрогеохимической, специфической минералогической зональности (сопровождающейся образованием вторичной пористости пород), а также формирование нефтяных и газовых месторождений.

Пространственная взаимосвязь глубинных щелочных вод и углеводородов, с несомненной очевидностью установленная в промышленно нефтегазоносных районах (Южно-Каспийской впадине, Западной Сибири, Предкавказье, о. Сахалин и др.), позволяет рассматривать эти воды и соответственно гидрогеохимическую инверсию в качестве нефтегазопоискового гидрогеологического критерия.

Относительно характера и природы этой взаимосвязи в настоящее время единого мнения не существует. Некоторые исследователи (М. З. Рачинский, Ш. Ф. Мехтиев и другие) рассматривают глубинные щелочные воды как фактор миграции жидких и газообразных углеводородов. Результаты изучения водорасторвенных органических веществ в Западной Туркмении, Азербайджане, Керченско-Таманской области [185, 247, 261] и других районах, а также экспериментальные данные С. Н. Белецкой и других показывают, что щелочные растворы являются

хорошими растворителями для различных компонентов органического вещества (в том числе нефтяных углеводородов) даже при сравнительно низких температурах и давлениях земных недр. Для выделения углеводородов из щелочных вод наиболее важны изменение химического состава (типа) вод, привнесение хлористого кальция, снижение водородного показателя и другие факторы, способствующие разрушению коллоидов и эмульсий. Поэтому на границе контакта глубинных щелочных вод с более минерализованными водами хлоркальциевого и хлормагниевого типов они могут высаливать из своего состава нефтяные углеводороды и в этом случае рассматриваются как «нефтеприносящие».

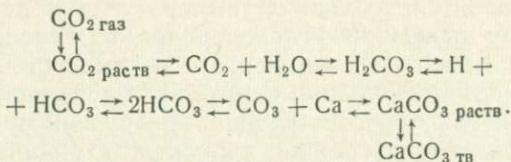
Определенным свидетельством в пользу глубинных щелочных вод как фактора миграции газообразных углеводородов является установленный Э. А. Агамироевым и другими (на примере Балаханы—Сабунчи—Романинского месторождения) факт увеличения давления водорастворенного углеводородного газа по разрезу продуктивной толщи по мере снижения минерализации и увеличения щелочности вод.

Существуют также представления о роли глубинного углекислого газа как фактора первичной и вторичной миграции углеводородов. Основываясь на результатах экспериментальных исследований по переносу углеводородов в токе сжатого углекислого газа, В. Н. Корценштейн [87] и М. Г. Гуревич [101] рассматривают глубинный углекислый газ в качестве своеобразного растворителя углеводородов, совместно с подземными водами перемещающего их к различного рода ловушкам. Тем самым этапы активной тектонической деятельности, сопровождающиеся образованием огромных масс углекислого газа, непосредственно связаны с основными этапами формирования залежей нефти и газа. И поскольку углекислый газ является весьма реакционным компонентом и долго в осадочном чехле не сохраняется, то пространственная взаимосвязь глубинных щелочных вод и углеводородов свидетельствует о недавнем формировании или переформировании залежей.

Таким образом, большинство исследователей рассматривают взаимосвязь глубинных щелочных вод, углекислого газа и углеводородов как ассоциативную, обусловленную вертикальной (снизу вверх) миграцией глубинных флюидов. Это, однако, не исключает возможности существования генетической связи, основанной на геохимической роли углерода в создании флюидов различного состава в зонах глубинного катагенеза и метаморфизма пород.

Это предположение основано на рассмотрении общей схемы равновесной карбонатной системы, накопление отдельных компонентов которой регулируется геологическим круговоротом в природе углекислого газа, а также геологическими и термобарическими условиями земных недр. В общем виде карбонат-

ное равновесие представляется следующим образом (по О. А. Алекину):



Для того чтобы в данной системе происходило накопление гидрокарбонатного иона, необходим целый ряд факторов, из которых основными являются поступление углекислого газа, с одной стороны, и непрерывное связывание иона водорода — с другой. Водородный ион может расходоваться, по-видимому, на обменные реакции с различными катионами, в том числе с натрием (содержащимся в поглощенном комплексе пород), приводя к образованию гидрокарбонатов щелочей. Он может также принимать участие в реакциях гидрогенизации, играющих, как известно, значительную роль в образовании углеводородов. Таким образом, поступление глубинного углекислого газа, протекающего по зонам глубинных разломов, тектоническим нарушениям осадочного чехла при определенных геологических, термобарических и других условиях, способствует одновременно формированию глубинных щелочных вод и генетически связанных с ними углеводородов. Щелочные воды на этой стадии нефтегазообразования выступают в качестве «отработанных». На следующих этапах вследствие специфических особенностей они наряду с углекислым газом приобретают огромное значение в качестве фактора миграции углеводородов.

Изменение водородного показателя карбонатной системы также (как это было показано выше) способствует соответствующим минералогическим изменениям и образованию вторичной пористости пород — процессам, имеющим огромное значение для формирования углеводородных скоплений.

В заключение следует отметить, что вопрос о природе взаимосвязи углеводородов, глубинного углекислого газа и щелочных вод представляет большой теоретический и практический интерес и нуждается в дальнейшей разработке.

---

## ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

В глубинах земной коры геохимические процессы осуществляются в условиях повышенных и высоких температур и давлений и для их познания требуются достоверные сведения о закономерностях поведения гидротермальных растворов. К сожалению, из-за слабой разработанности теории растворов в настоящее время отсутствуют апробированные способы теоретического предсказания протекания гидрогеохимических процессов в недрах литосферы, и научные решения проблемы гидротермального рудообразования основываются преимущественно на данных физико-химического эксперимента с учетом доступных геологических материалов. С этих позиций и излагаются ниже некоторые вопросы роли термальных вод в рудообразовании. Вместе с тем здесь нельзя хотя бы кратко не сказать о самых общих особенностях гидротермального растворообразования, а именно о специфике поведения воды и растворенных в ней веществ в условиях повышенных и высоких температур и давлений. Следующие ниже положения учитывают как нашу общую позицию о воде и водных растворах (гл. I), так и результаты экспериментального изучения фазовых равновесий солевых растворов при высоких температурах [50, 269 и др.].

С ростом температуры квантово-энергетические состояния молекулы воды меняются. При нагревании примерно до 100—200°C на растворообразовании, по-видимому, больше сказываются постепенный распад геометрической над(меж)молекулярной структуры, обусловленной направленностью ковалентно-водородных связей, и возрастание в связи с этим неупорядоченных (хаотичных) взаимных ориентаций молекул воды. Затем по мере интенсификации тепловой энергии все большее воздействие оказывает деформация периферических оболочек молекул, сопровождающаяся постепенным переходом водорода и кислорода на низший энергетический уровень. Прогрессивное развитие этого процесса в конце концов должно привести к разрушению СЭП воды, молекула ее из ковалентной превращается в ионную, причем в условиях предельно высоких давлений водород, играющий в СЭП воды самостоятельную роль, в протонизированном

состоянии, вероятно, внедряется в систему внешней оболочки кислорода.

С ростом температуры (и давления) меняются и структурно-энергетические (и связанные с этим внешние морфоструктурные) характеристики атомов (молекул) растворяющихся веществ. При этом характер их изменчивости для одних веществ может соответствовать изменчивости воды, для других нет. В первом случае условия структурно-энергетического (и морфо-геометрического) приспособления в растворе благоприятны и по мере нагревания температурный коэффициент растворимости (TKP) положителен; во втором неблагоприятны и TKP отрицателен. Конкретный характер взаимоприспособления воды и фрагментов растворяющихся тел зависит от химической специфики последних.

Зональность состава подземной гидросферы определяется конкуренцией способностей к взаимоприспособлению частиц воды и веществ вмещающей ее среды в том или ином глубинном интервале РТ.

Из всех элементов лишь ион хлора, по-видимому, может сопутствовать воде во всем диапазоне ее устойчивости в недрах Земли. Другие элементы или их группировки обладают ограниченной областью условий взаимоприспособления к воде в растворе. В одних случаях они не согласуются с геометрией над(меж)молекулярной структуры воды, в других не удовлетворяют требованиям принципа квантово-энергетического соответствия. Оба указанных способа контроля играют свою роль, хотя первый преимущественно в области низких температур, и в любых условиях ведущее значение принадлежит квантово-энергетическому соответствию, определяющему саму возможность существования равновесных растворов-смесей.

Второе место после хлора по значению в становлении гидро-геохимической зональности подземной гидросферы занимает углекислый газ. Известны три источника его формирования: гипергенето-атмосферный, метаморфогенно-катагенетический и магматический. Кроме того, предполагается существование ювелирного сверхглубинного (мантийного), представленного реликами углекислого газа протогидроатмосферы венерианского типа. Активизация проявлений его на разных глубинных уровнях обусловливает повышенную геохимическую роль углекислого газа в земной коре.

Температурный интервал 250—300°C инверсии TKP (перехода от положительных к отрицательным) для ряда веществ может рассматриваться как область взаимоналожения неблагоприятных для растворообразования изменений как воды, так и (главным образом) растворяющихся веществ.

Переходная область концентраций [50, 269], устанавливаемая различными независимыми методами (изучением электропроводности, спектров поглощения, мольных объемов и TKP) и ука-

зывающая на качественную границу между мало- и высококонцентрированными электролитами, не может рассматриваться как область разрушения СЭП воды. Присутствие в растворе только гидратированной воды не лишает ее основных качеств. С другой стороны, наличие только гидратированной воды объясняет специфику свойств ее растворов.

Непрерывный переход (при постоянном моновариантном равновесии) концентрированных растворов солей первой и второй групп (по М. И. Равичу) в безводные расплавы без изменения знака ТКР свидетельствует о непрерывном постепенном изменении ее свойств и отсутствии скачка, который указывал бы на переход воды в другое, резко отличное от СЭП воды структурно-энергетическое состояние.

Явления расслаивания жидких фаз водно-солевых систем при повышенных температурах следует относить главным образом за счет перестройки химической структуры растворяющегося соединения. Явления скачкообразного изменения ТКР в области точки  $Q$  диаграммы (расположенной значительно выше критической для воды), резкое возрастание растворимости солей и роли давления как фактора растворения во «флюидной» фазе также могут интерпретироваться как следствие главным образом качественной перестройки растворяющихся веществ при высоких температурах и давлениях. При анализе гидротермальных процессов главное внимание, следовательно, надо уделять не изменчивости свойств воды (хотя, конечно, и это надо учитывать), а изменчивости состояний и свойств растворенных веществ в условиях высоких давлений и температур\*. Именно с этим главным образом связано как формирование зональности подземной гидросферы, так и ход рудообразующих процессов.

Следует особо отметить, что исключительная чувствительность растворимости некоторых веществ к давлению [269] очень важна для расшифровки механизма образования ритмично чередующихся слоистых рудных тел и опять-таки подчеркивает значение флюидогеодинамики с ее проявлениями флюктуаций давления.

## § 1. Высвобождение и связывание воды в метаморфических и магматических циклах

В гранитном расплаве при температуре 1200°С и давлении 9000 кгс/см<sup>2</sup> может раствориться до 14,6 вес.% воды [344]. В базальтовом расплаве растворимость воды ниже, чем в гранитном. Еще ниже этот показатель для ультраосновных магм.

\* В пределах вариаций условий лишь количественного изменения состояний воды другие вещества могут испытывать коренные качественные изменения, под воздействием которых и часть воды может вступать в химические реакции.

Так, если при 1200°С и 5000 кгс/см<sup>2</sup> в расплаве базальта растворяется 8,5, то при тех же условиях в ультраосновном расплаве — всего 4 вес.% воды [272]. Породы с высоким содержанием воды (как магматические, так и метаморфические) плавятся на меньших глубинах и при более низких температурах по сравнению с безводными. Разница в глубинах и температурах может достигать соответственно 4—5 км и 100—300°С.

Растворимость воды в магматических распавах определяется не только давлением и температурой, но и такими факторами, как состав силикатных компонентов магмы, содержание углекислого газа и некоторые другие. Заметно понижает растворимость воды замена кальция магнием, а также повышение концентрации углекислого газа.

Для магматических пород характерно явление сбрасывания воды при поднятии и остывании магматических тел. В противоположность этому метаморфические породы теряют воду при погружении и нагревании. С помощью термогравиметрического анализа установлено, что из каолинита большая часть воды отделяется при температуре 400—525, а полная дегидратация наступает при 750—800°С. В целом высвобождение воды из глинистых пород наиболее интенсивно протекает при температуре 100—200 (потеря гидратной и межслойной воды) и 500—600°С (потеря кристаллизационной воды и гидроксила решетки).

Потеря воды в зоне метаморфизма в ряде случаев — следствие разложения водных минералов. Так, гиббсит разлагается при 95—100, гётит при 130, а брусит, клинохлор, тальк и tremolit — в интервале температур 700—1000°С. Повышение давления тормозит разложение этих минералов.

Многие водные силикаты, которые обычно считаются низкотемпературными, оказываются устойчивыми в присутствии водной фазы даже при температуре, превышающей температуру плавления гранита. К их числу относятся брусит, хлорит, слюды, тальк, амфиболы. На температуру разложения водных минералов оказывают влияние сероводород, углекислый и другие газы, а также различные растворенные в водной фазе минеральные компоненты (силикаты, фосфаты, бораты, карбонаты и др.).

Схема процесса высвобождения — связывания воды в метаморфогенном круговороте изображена на рис. 11. Основная масса высвобождающихся вод движется снизу вверх. Однако на больших глубинах часть подземных вод метаморфических толщ может поглощаться магматическими расплавами. В свете вышеизложенного целесообразно различать три вертикальные гидрологические зоны возрожденных (метаморфогенных) вод — верхнюю, среднюю и нижнюю.

В верхней зоне магматические породы характеризуются минимальным водосодержанием. Так, Т. Н. Далимов и др. [105] на примере интрузивных массивов Средней Азии установили, что в субвулканических породах приповерхностных фаций, воз-

никших на глубине порядка 1 км при давлении до 100—150 кгс/см<sup>2</sup>, содержание воды не превышает 0,2—1,0%; в породах фации больших глубин (3,0—6,0 км) и давлений (1000—1800 кгс/см<sup>2</sup>) количество связанной воды возрастает до 3,5—5,0%. Метаморфические породы этой зоны, наоборот, характеризуются максимальным водосодержанием. В породах фаций амфиболитовой и зеленых сланцев присутствует до 2—4% воды, в то время как в эклогите и породах гранулитовой фации ее содержание понижается до 0,3—0,5%. В сфере действия факторов гипергенеза часть минералов метаморфических пород способна гидратироваться.

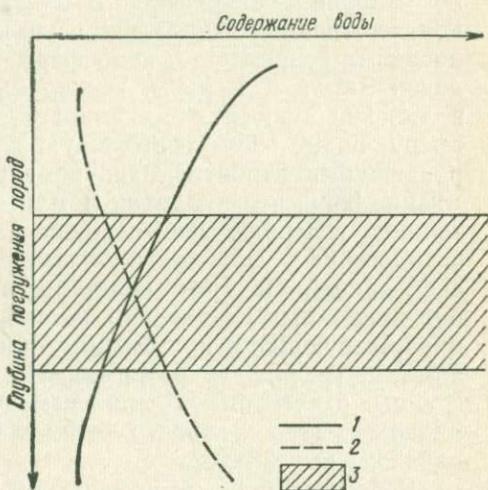


Рис. 11. Схема связывания — высвобождения воды в метаморфогенном круговороте.

1—2 — породы (1 — осадочные и метаморфические, 2 — магматические); 3 — зона минимального водосодержания.

Средняя гидрогеологическая зона на рис. 11 выделена по обе стороны от точки пересечения кривых водосодержания магматических и метаморфических пород. В пределах этой зоны и магматические, и метаморфические породы постепенно теряют воду. В целом это зона минимального водосодержания.

В нижней зоне метаморфические породы практически обезвоживаются, зато магматические породы (расплавы) могут содержать до 9—10% воды (судя по ее растворимости).

Выделенные нами гидрогеологические зоны имеют важное значение для правильного понимания генетической сущности подземных вод, участвующих в метаморфогенном круговороте. Так как при переходе из верхней зоны в нижнюю (или наоборот) породы должны миновать зону минимального водосодержания, ее можно рассматривать как разграничитывающую в первом приближении подземные воды различного происхождения. В верхней зоне основную массу подземных вод, вероятно,

составляют связанные воды седиментационного или инфильтрационного генезиса. В нижней зоне вода лишь частично позаимствована из переплавленных метаморфических и осадочных пород.

## § 2. Геохимическая роль углекислого газа в гидротермальных растворах

При дегазации мантии и магматических процессах углекислый газ совместно с другими летучими мигрирует вверх и в конечном итоге достигает поверхности Земли. Как показали исследования А. П. Виноградова, О. И. Кропотовой [60] и других авторов, изотопные составы углекислого газа вулканического происхождения и атмосферного близки, что является еще одним подтверждением изначально глубинного происхождения углекислого газа современной атмосферы. Сравнив состав газовых оболочек Земли и Венеры, можно высказать предположение, что в далекой юности наша планета также имела плотную атмосферу, на 90—95% состоявшую из углекислого газа и формировавшуюся, вероятно, одновременно с гидросферой. Существует мнение [269], что в мантии Земли есть по крайней мере два источника углерода, две «первичные» формы, каждая из которых в эндогенных условиях проявляется собственной минералогической линией. Об этом свидетельствует довольно четкое разделение природных соединений (метеориты, изверженные породы и присутствующие в них битумы, магматические газы, карбонаты, алмазы, графит, гидротермальные минералы) на две большие группы: с «легким» и «тяжелым» углеродом. Концентрация углекислого газа в горячих вулканических газах Килауэа составляет 20,7 вес.% [409].

Растворы, богатые углекислым газом, характерны для высокотемпературных месторождений, например для кварцевых жил с шеелитом, вольфрамитом, кассiterитом, турмалином, топазом. Включения из минералов таких месторождений содержат до 50 вес.% CO<sub>2</sub>. Гораздо ниже его концентрации (а также и солей) в низкотемпературных рудных месторождениях.

Аналогичная зависимость концентрации углекислого газа от температуры характерна и для процесса формирования пегматитов. Так, Н. А. Шугурова [380] указывает, что начальные этапы пегматитообразования характеризуются малым содержанием углекислого газа, в интервале температуры 500—710°C оно достигает максимума, а при дальнейшем снижении температуры опять падает. Отмеченную закономерность можно проиллюстрировать данными, приведенными в табл. 25.

Высокие концентрации углекислого газа (от 46,9 до 85,7% от общего объема газовой фазы) установлены в газово-жидких включениях в минералах золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР [94], формировавшихся при температуре 230—325°C (Агатовское и Хаканджинское месторождения).

Даже в кальците из Карамкинского месторождения с температурой гомогенизации 135°C почти половина газовой фазы представлена углекислым газом. Высокие концентрации его в низкотемпературных минералах объясняются приповерхностными условиями формирования, что привело к вскипанию гидротермальных растворов и интенсивному выделению в газовую fazу углекислого газа.

Таблица 25

**Характер изменения содержания углекислого газа во включениях в процессе кристаллизации кварца из пегматита Баян-Аул (Казахстан) [380]**

Зона кристаллизации кварца	Интервал температур гомогенизации, °C	Состав газа, об. %	
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> и др.
I	220—280	68,05	31,95
II	180—220	41,80	58,20
III	140—180	36,02	62,60
IV	120—140	16,13	83,87

В целом же в постмагматических условиях с падением температуры происходит уменьшение фугитивности углекислого газа вплоть до очень низких значений (до долей килограмм-силы на квадратный сантиметр) при температурах ниже 400°C [257].

При дифференциации магмы углекислый газ стремится концентрироваться в более легкоплавкой и подвижной фазе. З. И. Ковалишиным [154], например, установлена закономерность увеличения содержания углекислого газа и уменьшения содержания азота и водорода в граните с приближением к пегматиту. Особенно высокие концентрации углекислого газа характерны для пегматитовых тел с четко выраженной областью занорыша; в пегматитовых тела без занорыша содержание его падает, зато повышается содержание водорода.

Система H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> при высоких температурах и давлениях изучалась Н. И. Хитаровым, С. Д. Малининым [211, 342, 343] и другими авторами. Растворимость углекислого газа в воде при различных температурах и давлениях иллюстрируется табл. 26. Судя по данным таблицы, повышение давления приводит к увеличению растворимости углекислого газа, причем влияние давления более эффективно в области повышенных температур. Что же касается влияния температуры, то минимум растворимости фиксируется в интервале 70—80°C. С. Д. Малинин [212], С. Такенучи и Дж. Кеннеди [426] указывают, что минимум растворимости приходится на интервал 150—200°C и зависит от давления.

Таблица 26

Растворимость углекислого газа в воде, вес.%,  
в зависимости от давления и температуры

Temperatura, °C	Давление, кгс/см <sup>2</sup>		Temperatura, °C	Давление, кгс/см <sup>2</sup>	
	100	400		100	400
0	7,7	8,3	60	4,5	6,05
10	7,0	7,8	70	4,0	5,9
20	6,25	7,3	80	3,8	5,9
30	5,6	6,8	90	3,5	5,95
40	5,2	6,4	100	3,4	6,05
50	4,7	6,2			

Значительно хуже по сравнению с системой  $H_2O-CO_2$  изучена система  $H_2O-CO_2$ —соль. Наибольший интерес представляют данные о системах  $H_2O-CO_2-NaCl$  [427] и  $H_2O-CO_2-CaCl_2$  [211] (табл. 27).

Таблица 27

Растворимость углекислого газа в воде  
и растворах хлористого натрия

Temperatura, °C	Растворимость $CO_2$ , вес.%	Давление, кгс/см <sup>2</sup>		
		$H_2O$	6%-ный $NaCl$	20%-ный $NaCl$
150	5,3	220	475	1400
200	10,7	500	1400	—
250	8,2	260	380	1400

Из данных таблицы видно, что отмеченный выше минимум растворимости углекислого газа намечается и для растворов хлористого натрия. Кроме того, повышение концентрации последнего при ( $t > 150-200^{\circ}C$ ) несколько снижает растворимость углекислого газа. В. Б. Наумов с соавторами [274] показали, что при температурах более  $400^{\circ}C$  и при высоких парциальных давлениях  $CO_2$  содержание его в концентрированных хлоридных растворах может достигать нескольких молей на литр (табл. 28).

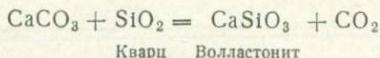
Большой интерес представляют данные об устойчивости карбонатов. По Ф. Крачеку [407], температура разложения кальцита при атмосферном давлении равна  $885 \pm 10^{\circ}C$ . При более высоких давлениях она возрастает. Доломит начинает разлагаться при температуре около  $500^{\circ}C$ . Температуры разложения

Таблица 28

Расчетные концентрации углекислого газа в растворах  
хлористого натрия, моль/кг  $H_2O$

Давление, кгс/см <sup>2</sup>		Температура, °С								
общее	парци- альное $CO_2$	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$I=0$										
600	100	0,434	0,475	0,622	0,886	1,368	2,213	—	—	—
900	400	1,25	1,41	1,97	2,90	4,78	—	—	—	—
1500	1000	1,92	2,26	3,40	5,55	—	—	—	—	—
2000	1500	2,15	2,59	4,02	7,04	—	—	—	—	—
2500	2000	1,14	1,49	2,58	5,22	—	—	—	—	—
$I=0,5$										
600	100	0,40	0,44	0,57	0,79	1,18	1,84	—	—	—
900	400	1,18	1,33	1,79	2,62	4,13	6,79	—	—	—
1500	1000	1,92	2,25	3,21	5,02	8,61	15,58	—	—	—
2000	1500	2,25	2,62	3,87	6,42	11,70	22,71	—	—	—
2500	2000	2,45	2,83	4,28	7,42	14,41	29,93	—	—	—
$I=1,0$										
600	100	0,37	0,40	0,52	0,71	1,03	1,53	2,34	—	—
900	400	1,11	1,24	1,65	2,35	3,57	5,61	9,03	—	—
1500	1000	1,92	2,19	3,03	4,55	7,41	12,66	22,32	—	—
2000	1500	2,37	2,64	3,73	5,86	10,04	18,20	34,54	—	—
2500	2000	2,70	2,96	4,20	6,83	12,32	23,67	48,07	—	—
$I=3,0$										
600	100	0,26	0,29	0,36	0,45	0,58	0,73	0,91	1,07	1,17
900	400	0,89	0,96	1,19	1,52	2,00	2,60	3,34	4,07	4,69
1500	1000	1,93	1,99	2,40	3,06	4,07	5,51	7,43	9,69	12,17
2000	1500	2,88	2,73	3,20	4,05	5,44	7,50	10,53	14,42	19,39
2500	2000	3,97	3,50	3,90	4,87	6,58	9,25	13,41	19,27	24,48
$I=5,0$										
600	100	0,19	0,20	0,24	0,29	0,33	0,35	0,35	0,33	0,27
900	400	0,71	0,74	0,86	0,98	1,11	1,21	1,24	1,16	0,98
1500	1000	1,93	1,80	1,91	2,05	2,24	2,39	2,48	2,39	2,15
2000	1500	3,49	2,83	2,75	2,81	2,95	3,09	3,21	3,17	2,97
2500	2000	4,83	3,17	2,63	2,42	2,40	2,45	2,58	2,67	2,68

карбонатов марганца, цинка и некоторых других еще ниже. Изучение реакции



показывает, что при повышении температур и давлений, происходящем с увеличением глубины, порода гранитного состава начнет плавиться раньше, чем смесь кварца с кальцитом начнет реагировать, давая волластонит (при условии, что в случае гранита присутствует водная флюидная фаза, а во втором случае имеется флюидная фаза  $\text{CO}_2$ ). Удаление углекислого газа будет способствовать началу формирования волластонита. Следует отметить также, что при относительно низких давлениях наличие в породах углекислого газа (более 70 вес.%) поднимает температуру плавления базальта в присутствии воды более чем на  $100^\circ\text{C}$ ; указанный эффект уменьшается при повышенных давлениях, а при давлении выше 15 кбар не проявляется в связи с резким повышением растворимости углекислого газа в расплаве [404].

С влиянием магматических очагов на карбонатные породы, вероятно, связано формирование массивов карбонатитов, состоящих в основном из кальцита и доломита, но содержащих много акцессорных минералов. Карбонатиты чаще всего встречаются вблизи изверженных пород, внедрившихся в известковистые, а также в областях проявления регионального метаморфизма — на некотором удалении от интрузивов. В 1972 г. была выдвинута осадочно-мобилизационная концепция генезиса карбонатитов [113]. Образование их связано с внедрением карбонатного расплава, возможно обогащенного  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ , а также с разгрузкой углекислых, содержащих кальций, гидротермальных растворов.

Карбонатитовые тела в нашей стране известны в Западной Сибири, на Кольском полуострове и в других районах и изучались Л. А. Кухаренко, Е. И. Донцовой [183], Ю. Л. Капустиным [142] и другими авторами. Среди исследований зарубежных авторов наибольший интерес представляет работа У. Т. Петкора [412].

По данным Ф. Крачека [407], при  $1339^\circ\text{C}$  и давлении 1025 кгс/см<sup>2</sup> карбонат кальция разлагается на жидкость, содержащую окись кальция и углекислый газ. Вода понижает температуру ликвидуса. Так, при  $980^\circ\text{C}$  и давлении 1000 бар кальцит плавится с образованием окиси кальция, углекислого газа и 30% воды (при условии насыщения последней). Прибавление окиси кальция к системе  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  понижает температуру ликвидуса еще больше: до 665 при 1000 и до  $650^\circ\text{C}$  при 2000 ба-

рах [431, 432]. Карбонаты щелочей дополнительно понижают температуру плавления.

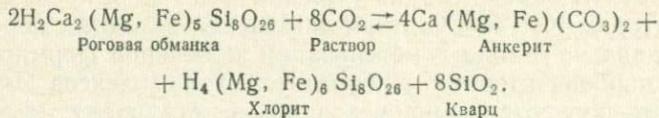
Карбонаты ранних стадий (кальцитовые) формировались при температурах 400—600°C путем замещения исходных пород. Согласно данным метода гомогенизации включений формирование ранних карбонатитов из карбонатитовых комплексов Якутии и Кольского полуострова происходило в интервале температур 630—540°C [309]. Влияние состава исходных пород на состав карбонатитов особенно отчетливо проявляется во внешних зонах. Некоторые исследователи указывают, что ранние карбонатиты сформировались в результате воздействия слабоконцентрированных водно-углекислых надkritических растворов. При снижении температуры растворов до 300—80°C кальцитовые карбонатиты переходят в доломит-анкеритовые, что подтверждено определением температур гомогенизации и разрушения газовожидких включений в минералах карбонатитов и хорошо соглашается с данными У. Шарпа и Дж. Кеннеди [423] о резком увеличении растворимости кальцита в системе CaO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O (при температуре 500°C и давлении 200—1400 бар в растворах, содержащих 0,4 вес.% CO<sub>2</sub>, растворяется до 15 мг/кг CaCO<sub>3</sub>, а при 150°C 500—1000 мг/кг CaCO<sub>3</sub>). Кальцит хорошо растворим также в растворах карбонатов калия и натрия [213]. При 350°C в 75%-ном растворе карбоната калия растворимость кальцита достигает 24 г/кг. Это дает основание природные карбонатные растворы считать вероятными агентами, вызывающими образование карбонатитовых тел.

По экспериментальным данным реакция замещения кальцита анкеритом под воздействием протекающего раствора ( $MgCl_2 = 0,05 \div 0,84$ ,  $FeCl_2 = 0 \div 0,32$  моль/л; после опытов  $pH = 5 \div 7,5$ ;  $\tau = 6$  ч,  $p = 500$  кгс/см<sup>2</sup>) имеет место только в интервале температур 100—200°C [326]. При более высоких температурах появляются сидерит и магнезит. Железистость образующегося анкерита увеличивается с возрастанием отношения Fe<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> в растворе и с понижением температуры.

В. В. Ревердатто [276] считает, что метаморфизм карбонатных пород происходит при участии чисто или почти чисто углекислого флюида. По данным Л. И. Иоффе и Н. Н. Перцева [136], Н. Н. Перцева [257] и других авторов, в фациях контактовых роговиков амфиболитовой и гранулитовой мольная доля углекислого газа изменяется в сравнительно узких пределах — от 0,1 до 0,4. Примечательно, что этот интервал примерно соответствует средней мольной доле CO<sub>2</sub> (0,2), рассчитанной с учетом предположения, что углекислый газ и вода осадочной оболочки целиком переходят в газ.

Углекислый газ разного генезиса частично расходуется на образование огромных масс кальцита, выполняющего трещины (а иногда и поровое пространство) в осадочных и метаморфиче-

ских породах. Часть магматического углекислого газа уходит на карбонатизацию ферромагнезиальных силикатов по схеме:



### § 3. Концентрация водородных ионов в гидротермальных растворах и ее значение в рудообразовании

Концентрация водородных ионов pH существенным образом определяет возможность накопления и переноса в водной фазе общесолевых и рудных компонентов, а возможно, углеводородов. Значение pH видно прежде всего из того, что изменение его непосредственно определяет смещение равновесий диссоциации слабых кислот и гидролиза оснований, лежащих в основе природных минеральных превращений.

Существует несколько методов определения pH гидротермальных растворов. Первый метод — непосредственное измерение pH жидкой фазы газово-жидких включений. Этот метод использован, например, в работах В. А. Калюжного [139], О. И. Петриченко и В. С. Шайдецкой [258] и других авторов. Полученные этим методом значения кислотности — щелочности характеризуют pH при комнатной температуре. Истинное значение pH минералообразования определяют расчетным путем, для чего необходимо знать состав раствора и температуру минералообразования.

Второй метод — опресснение pH водных вытяжек из минералов [201]. Он не дает надежных значений pH гидротермальных процессов.

Третий метод основан на изучении минеральных парагенезисов. Например, замещение полевых шпатов ассоциацией слюдистых минералов и кварца свидетельствует о воздействии более кислого раствора, в то время как развитие слюдистых минералов по глинистым указывает на противоположное воздействие [13, 228, 403].

Четвертый метод — расчетный. Например, Б. Н. Рыженко предложил воспользоваться рядом линейных зависимостей между логарифмами активностей карбонатных и водородных ионов и построил номограммы, позволяющие определять кислотность раствора по общему содержанию углекислого газа и концентрации гидрокарбонатного иона. Другой способ расчета кислотности высокотемпературных растворов, содержащих любое количество кислот, солей и оснований, по известным валовым концентрациям растворенных веществ разработали В. А. Дорофеева и Г. Б. Наумова [108]. Составленная ими программа

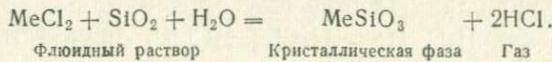
позволяет находить значение  $pH_t$ , ионную силу раствора, коэффициент активности и концентрации отдельных ионов.

Ниже показано изменение pH гидротермальных растворов и его влияние на различные процессы. Кривая зависимости  $\lg K$  от  $t$ , полученная опытным путем для воды, свидетельствует, что pH воды при повышенных температурах соответствует нейтральной среде. Точка нейтральной реакции воды смещается от pH = 7 при 25°C до pH = 6,1 при 100°C; при 250°C наблюдается минимум с pH = 5,6; при 300°C pH возрастает до 5,7 и в критической точке достигает значения 6,3.

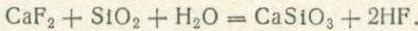
Температурный фактор ощутимо влияет на степень диссоциации и других веществ, содержащихся в гидротермальных растворах. По данным Н. Г. Сретенской [315], значения первой константы диссоциации сероводорода  $pK_1$  составляют: для 25°C — 7,04; для 40—6,84; для 55—6,71; для 75—6,58 и для 90—6,52, максимальные приходятся на интервал 90—110°C. При температуре 300°C  $pK_1$ , по данным различных авторов, понижается до 8,1—8,3.

В области температур выше 110°C примерно аналогичное поведение наблюдаем для  $pK_1$  угольной кислоты. При температуре менее 110°C, вплоть до 25°C,  $pK_1$  не превышает 6,5. Сильные кислоты (HCl и HF) при высоких температурах ассоциированы. Так,  $pK_1$  HF при 200°C равен примерно 5,0, а  $pK_1$  HCl при 400°C не превышает 4,0.

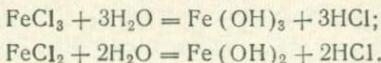
Важной причиной изменения кислотности растворов являются гидролиз щелочных и щелочноземельных хлоридов и фторидов и осаждение нелетучих компонентов. В процессе кристаллизационной дифференциации содержание хлора в остаточном растворе несколько возрастает, хотя он и входит в состав ряда минералов (слюд, амфиболов, содалита, скаполита). При понижении температуры водного флюида, в который в основном и переходит хлор (особенно, если флюиды достигают поверхности Земли в перегретом состоянии), образуется много газообразного хлористого водорода:



Аналогичным образом в фумарольном процессе формируется фтористый водород:



Гидролизу подвергаются также соли тяжелых металлов:



Фтористого водорода образуется значительно меньше, чем хлористого, по следующим причинам. Во-первых, хотя концентрации фтора в остаточном расплаве и возрастают, он входит

в состав ряда минералов (мусковит, апатит, сфен), а на поздних стадиях образует немало фторидов (флюорит, топаз, амблигонит и др.) и фторалюминатов (криолит, криолитионит и др.). Во-вторых, коэффициент распределения фтора между силикатным расплавом и водным раствором близок к единице, чем он отличается от более тяжелых галогенидов, которые в водном флюиде растворяются лучше, чем в остаточной гидросиликатной жидкости. Сравнение содержаний фтора и хлора в кристаллических породах с их содержаниями в безводных вулканических стеклах и содержащих воду стекловатых породах из одной и той же серии показало, что в процессе кристаллизации порода теряет 80% первоначально содержавшегося в ней хлора и лишь 50 фтора.

Отношение HF/HCl в вулканических экскальциях не является постоянным во времени и зависит от особенностей эволюции самого вулканического процесса. Кристаллизующаяся лава вначале выделяет хлористый водород, а фтористый концентрируется в более поздних экскальциях. Следовательно, отношение HF/HCl со временем возрастает. Большая геохимическая подвижность хлористого водорода обусловливает тот факт, что еще до начала излияний лав и газовых взрывов нарастающая активность вулканов характеризуется увеличением его содержания в составе сольфатарных газов и повышением относительной роли ионов хлора в составе термальных вод. С более низкой подвижностью фтористого водорода, возможно, связано явление отрицательных аномалий фтора в гранитах вокруг камерных пегматитов [387].

При понижении температуры гидротермальных растворов степень диссоциации хлористого водорода повышается, следовательно, pH резко понижается. Чтобы pH оставающего, богатого хлористым натрием гидротермального раствора при низких температурах оставался близким к нейтральному или становился щелочным, раствор должен содержать сравнительно большие количества других лигандов, образующих устойчивые комплексы с ионами водорода. Повышение степени образования таких комплексов, как  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ , препятствует увеличению кислотности за счет диссоциации хлористого водорода. Г. Хелгесон [341] предположил, что в данном гидротермальном растворе pH достигает минимума при той температуре, которой соответствует самая низкая степень образования комплексов ионов водорода.

Влияние pH и температуры на растворимость кварца показано в табл. 29. Так, при температуре 15°C кварц практически нерастворим ни в кислых, ни в щелочных растворах, однако уже при 100°C повышение pH до 11 увеличивает растворимость кварца почти в 1000 раз. В кислом растворе (с pH=3) такой же эффект растворимости кварца достигается только при достижении раствором температуры 500—600°C. Среди анионов рез-

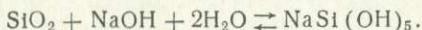
Таблица 29

Концентрация кремнезема, моль/л, в водных растворах, равновесных с  $\alpha$ -кварцем

$T, ^\circ C$	pH				
	3	5	7	9	11
15	0,00012	0,00012	0,00012	0,00013	0,0010
100	0,0013	0,0013	0,0014	0,0130	1,2
200	0,009	0,009	0,004	3,0	200,0
300	0,013	0,004	0,8	50,0	—
400	0,017	0,10	5,0	300,0	—
500	0,10	0,5	30,0	—	—
600	0,2	2	200,0	—	—
700	0,4	8	—	—	—

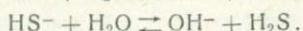
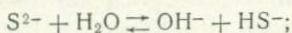
кому повышению растворимости кремнезема способствует  $CO_3^{2-}$ . В сочетании с катионом  $Na^+$  (щелочная среда) он повышает содержание кремнезема в растворе значительно больше, чем катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , несмотря на их больший поляризующий эффект [388].

Значение ионов  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в создании щелочной среды и в переносе огромных масс кремнезема подтверждается изучением газово-жидких включений кварцевых жил. Экспериментально установлено, что наиболее высокотемпературные генерации кварца обогащены ионами  $CO_3^{2-}$  и  $Cl^-$ ; с понижением температуры доля их снижается, но зато возрастает количество бикарбонат-иона. Эти данные свидетельствуют о том, что кварц кристаллизовался из углекислых растворов с высокой степенью гидролиза карбонатов и бикарбонатов. Водородный показатель таких систем может достигать 10,0—11,0 (по экспериментальным данным pH одномольного раствора карбоната натрия при 350°C равен 10,5). И. Г. Ганеев [78] допускает, что щелочным может быть даже раствор хлористого натрия при его гидролизе и уходе хлористого водорода в верхнюю часть термоградиентной зоны. При этом условии будет иметь место реакция:



При конвекции щелочного раствора в верхнюю часть зоны произойдет выпадение твердых форм  $SiO_2$ .

Распространенным соединением щелочных гидротермальных растворов является сульфид натрия. Гидролиз его протекает по двухступенчатой схеме:



Гидролиз по первой ступени  $h_1$  довольно монотонно возрастает с температурой, а по второй  $h_2$  начинает проявляться лишь при температуре выше 200°C и при этом резко возрастает с ее повышением (табл. 30).

Таблица 30

Степени гидролиза сульфида натрия в водных растворах (по данным Остапенко и др., 1969 г.)

T, °C	$c=0,1$ моль/кг $\text{H}_2\text{O}$		$c=0,333$		$c=0,66$	
	$h_1$	$h_2$	$h_1$	$h_2$	$h_1$	$h_2$
100	0,75	0,0	0,51	0,0	0,42	0,0
150	0,82	0,01	0,61	0,0	0,51	0,0
200	0,88	0,13	0,71	0,05	0,59	0,03
250	0,95	0,70	0,77	0,50	0,65	0,38
300	0,96	0,94	0,93	0,93	0,84	0,90

Растворимость кварца в водных растворах сульфида натрия превышает его растворимость в водных растворах гидроксида натрия той же молярной концентрации (табл. 31) и, вероятно, определяется степенью гидролиза сульфида натрия.

Таблица 31

Растворимость кварца, г/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , в водных растворах гидроксида и сульфида натрия

Концентрация раствора, моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	В растворе гидроксида натрия	В растворе сульфида натрия	
		Расчетные данные	Опытные данные
0,013	Не опр.	Не рассчитывалась	0,8
0,032	,	То же	1,5
0,65			2,9
0,13	5,1	7,1	5,6 ± 0,7
0,39	15,3 ± 0,3	23,2	20,2 ± 1,9
0,65	28,5 ± 3,9	39,5	35,1 ± 3,5

Концентрация водородных ионов определяет растворимость рудных окислов и сульфидов в природных растворах. В качестве примера рассмотрим данные табл. 32 и 33, в которых приведены вычисленные растворимости в воде в зависимости от pH и температуры.

Данные табл. 32 и 33 по сульфиду меди несколько расходятся, тем не менее их анализ позволяет сделать некоторые общие выводы. Прежде всего бросается в глаза, что в нейтраль-

Таблица 32

Растворимость сульфидов в воде, г-моль MS/1 л раствора, при pH=7 [429]

Сульфид	Температура, °C				
	25	100	200	300	400
ZnS	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$	5,92
PbS	$8,65 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
CuS	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-13}$	$4,6 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$
HgS	$1,0 \cdot 10^{-18}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$	$5,6 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-14}$
Ag <sub>2</sub> S	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Cu <sub>2</sub> S	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$

Таблица 33

Растворимость сульфида меди в воде, моль/л, в зависимости от pH [400]

pH	Температура, °C				
	25	50	75	200	400
1	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$8,8 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
3	$2,3 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-20}$	$8,8 \cdot 10^{-19}$	$4,4 \cdot 10^{-17}$
5	$2,3 \cdot 10^{-24}$	$1,8 \cdot 10^{-24}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$	$8,8 \cdot 10^{-23}$	$4,4 \cdot 10^{-21}$
7	$3,5 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$6,0 \cdot 10^{-18}$	—	—
9	$9,0 \cdot 10^{-16}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	—	—
11	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	—	—
13	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—	—

ных растворах в интервале температур 25—100°C сульфиды рудных металлов практически нерастворимы. При повышении температуры до 200—400°C растворимость выше  $1 \cdot 10^{-2}$  г-моль/1 л раствора имеют лишь сульфиды цинка и свинца. Повышение pH растворов приводит к увеличению растворимости сульфида меди (с  $3,5 \cdot 10^{-19}$  при pH=7 и температуре 25°C до  $9,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л при pH=13 и той же самой температуре). Темпы повышения растворимости сульфида меди возрастают в интервале температур 75—400°C. Однако обращает на себя внимание и тот факт, что растворимость сульфидов несколько увеличивается в сильнокислых растворах (pH=1÷3).

Экспериментальные данные по растворимости сульфидов в воде позволяют выделить три различные формы присутствия металла в растворе. Концентрации простых ионов металла уменьшаются, а комплексных тио-ионов увеличиваются с возрастанием pH; концентрация же комплексных ионов типа гидросульфидов не зависит от pH. Таким образом, выпадению рудных компонентов из растворов будут способствовать: 1) повышение

pH, если металл переносится в основном в виде простых ионов; 2) понижение pH, если металл переносится в виде окси- и сульфо-ионов.

Относительно хорошо растворимы в кислых растворах сульфиды таких металлов, как железо, никель, кобальт, цинк, кадмий, марганец. Поэтому эти металлы, вероятно, переносятся в виде простых ионов и выпадают при повышении pH растворов. Однако весьма часто сульфиды упомянутых металлов ассоциируют с кварцем, растворимость которого в воде, как было показано выше, при повышении pH возрастает. Следовательно, необходимо предположить, что металлы группы железа, марганец, цинк, кадмий и некоторые другие реально в условиях щелочных глубинных растворов переносятся в виде не простых, а комплексных ионов, например типа гидросульфидов. Сульфиды таких металлов, как мышьяк, сурьма, золото, серебро относительно хорошо растворимы в щелочных растворах и будут выпадать при понижении pH. Следовательно, указанные металлы могут переноситься в виде сульфо-ионов. Однако эти же металлы в повышенных количествах обнаружены в кислых источниках современных вулканических областей, что свидетельствует об их присутствии в растворе в форме гидросульфидов и других комплексных ионов.

Наши представления об относительной роли различных форм присутствия металлов в растворе (на фоне последовательного ряда отложения простых сульфидов в гидротермальных жилах) систематизированы в табл. 34.

Таблица 34

Сопоставление относительной роли различных форм металлов в гидротермальных рудообразующих растворах

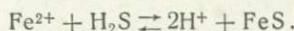
Сульфид	Форма присутствия металла		
	Простой ион	Сульфат-ион	Гидросульфид
Fe*	+		+
Zn*	+		+
Pb*	+		+
Cu <sub>1</sub> *	+		+
Ag	+	+	+
Bi	+	+	+
Sb**		+	+
As**		+	+
Hg**	+	+	+

При мечание. Одной звездочкой помечены металлы сульфидов, относительно хорошо растворимых в кислых растворах, двумя — в сильнощелочных.

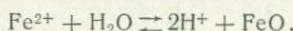
Из данных таблицы видно, что в щелочной среде в растворах накапливаются мышьяк, сурьма, ртуть. В этой связи необходимо

отметить постоянную ассоциацию мышьяксодержащих минеральных вод с углекислым газом, а также обнаружение карбонатных и бикарбонатных растворов в газово-жидких включениях жильных минералов ртутных месторождений. В целом же при прочих равных условиях кислые растворы характеризуются большим набором растворенных элементов, чем щелочные. Чем выше кислотность растворов, тем больше они обогащены катионами, а чем выше щелочность, тем большее количество элементов появляется в форме анионов [250].

Если кислотность растворов высока, то, как было показано выше, рудные компоненты переносятся преимущественно в виде простых ионов. Примером характерного равновесия является



Аналогичное уравнение можно построить и для окислов:



Уменьшение кислотности или повышение щелочности должно приводить к сдвигу процесса вправо и к насыщению растворов сульфидами или окислами.

Теория кислотного переноса приложима в первую очередь к наиболее растворимым рудным сульфидам (Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Однако при этом необходимо учесть, что по современным данным гидротермальные растворы при высоких температурах и давлениях вследствие равновесия с альбитом, мусковитом и другими минералами не могут быть сильноакислыми, а скорее являются слабощелочными или почти нейтральными. Экспериментально доказано, что даже сильнодиссоциированные при комнатной температуре кислоты и основания становятся высокоассоциированными (кислоты в большей степени, чем основания) при повышенных температурах. В. А. Дорофеева и Г. Б. Наумов [108] путем расчета кислотности некоторых природных растворов показали, что при повышении температуры с 25 до 300°C их pH возрастает с 4,7—6,4 до 5,9—7,9.

Не меняет сущности явления присутствие в растворах высоких концентраций углекислого газа и различных форм серы. 20%-ный раствор углекислого газа в воде при температуре 500°C будет иметь pH=2,61, при 400—2,63, а pH 10%-ного раствора при тех же температурах будет равен соответственно 2,76 и 2,78. Чистая вода (без CO<sub>2</sub>) в тех же условиях характеризуется значениями pH, равными 4,46 и 4,73 соответственно. Таким образом, угольная кислота является весьма слабой даже в условиях высоких температур на 10-километровой глубине [305].

Расчет Х. Барнса и Г. Куллеруда [394] показывает, что если общая концентрация серы в гидротермальном растворе в виде всех разновидностей ионов и нейтральных частиц составляет 0,1 моль/л и что если растворы находятся в равновесии с пиритом,

пирротином и магнетитом, то они должны быть резкощечочными, превышая pH нейтральной среды на 5,1 при 100 и на 2,8 единицы при 250°C.

Таким образом, сера, равновесная с сульфидными минералами, способствует повышению pH растворов, а присутствие в гидротермальных растворах углекислого газа и вследствие этого образование угольной кислоты лишь незначительно подкисляет раствор.

Однако длительное сохранение высоких концентраций углекислого газа в гидротермальных растворах невозможно. Этот вывод следует, например, из рассмотрения данных табл. 35.

Таблица 35

Концентрация углекислого газа в водном флюиде,  
вес. % [305]

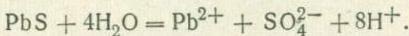
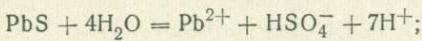
Доля закристаллизованвшейся остаточной магмы	$T, ^\circ\text{C}$	$e_{\text{CO}_2}$	
		Водная фаза удаляется сразу после образования	Водная фаза остается в системе
0	650	30,0	30,0
0,1	615	24,3	25,0
0,2	580	19,2	21,4
0,3	545	14,7	18,8
0,4	510	10,8	16,7
0,5	475	7,5	15,0
0,6	440	4,8	13,6
0,7	405	2,7	12,5
0,8	370	1,2	11,5
0,9	335	$3 \cdot 10^{-1}$	10,7
0,99	304	$3 \cdot 10^{-3}$	10,1
0,999	300	$3 \cdot 10^{-5}$	10,0
0,999	300	$3 \cdot 10^{-7}$	10,0

Даже если предположить, что при кристаллизации магмы весь отделившийся от нее водный флюид остается в пределах системы, то и в этом случае концентрация углекислого газа во флюиде быстро понижается и, как правило, не превышает 10 вес. %. В случае удаления водной фазы сразу же после ее образования при понижении температуры с 650 до 370°C концентрация углекислого газа уменьшится в 25 раз, а при 335°C (закристаллизовано  $\frac{9}{10}$  остаточной магмы) не превышает  $3 \times 10^{-1}$  вес. %.

Таким образом, в реальных геологических условиях слабо-кислыми могут быть лишь высокотемпературные гидротермальные растворы, отделившиеся от водонасыщенной кристаллизующейся магмы и содержащие повышенные концентрации углекислого газа. Быстрое удаление водной фазы и потеря углекислого газа способствуют повышению pH.

Возможно повторное понижение pH гидротермальных растворов при их быстром подъеме, взаимодействии с вмещающими породами, окислении серы и ее соединений, разрушении комплексных соединений и т. д. В приповерхностных условиях окисление сульфидов и сероводорода происходит с образованием сильной серной кислоты. Максимум образования серной кислоты приходится на приповерхностные и поверхностные условия существования гидротерм, в которых активно протекают процессы химического и микробиологического окисления вулканогенного сероводорода и его производных. Это хорошо видно из сопоставления химического состава вод горячих источников и конденсатов с одних и тех же фумарольных полей. Значение pH в воде источников обычно ниже, чем в конденсатах, а отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в источниках, наоборот, значительно выше, чем в конденсатах.

Образование серной кислоты возможно также и в результате гидролитического окисления сульфидов:

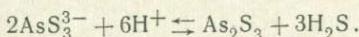
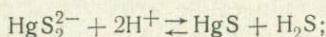
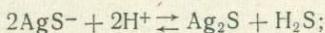


Сульфаты многих металлов (Zn, Cd, Mn) хорошо растворимы при пониженных температурах, поэтому практически не образуют минералов в зоне окисления сульфидных руд, а присутствуют лишь в гидротермальных образованиях при температуре 250—300°C. Исключением является англезит  $\text{PbSO}_4$ , устойчивый в широком диапазоне температур.

Кислый характер некоторых гидротермальных растворов подтверждается обнаружением в составе газово-жидких включений минералов кислых газов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.). В первичных включенных из галек конгломератов Витватерсрранда ( $T=220\div 400^\circ\text{C}$ ) их содержание достигает 68,6%.

При поступлении в гидротермальный раствор сильной кислоты из него постепенно исчезают карбонаты, гидросульфиды и сульфиды щелочных и щелочноземельных элементов.

Резкое понижение pH растворов способствует выпадению из них геля окиси кремния и силикатов. Как уже отмечалось выше, pH растворов особенно сильно влияет на перенос рудных элементов в виде сернистых и кислородных комплексов. Например:



Из приведенных уравнений следует, что возрастание кислотности будет способствовать насыщению растворов в отношении

соответствующих сульфидов или окислов (в уравнения вместо серы можно подставить кислород):

$$[\text{AgS}^-] = f(1/\text{[H}^+]); \quad [\text{HgS}_2^{2-}] = f(1/\text{[H}^+]^2); \\ [\text{AsS}_3^{3-}] = f(1/\text{[H}^+]^3).$$

Приведенные соотношения показывают, что изменение pH наиболее ощутимо влияет на концентрацию комплексов типа  $\text{AsS}_3^{3-}$ . Теория щелочного переноса (в виде сульфидных и кислородных комплексов) в первую очередь приложима к таким металлам, как сурьма, мышьяк, ртуть и золото.

Остановимся вкратце на значении присутствия в растворах углекислого газа и сероводорода и их влиянии на формы переноса отдельных элементов в зависимости от pH растворов. В обычных условиях основная масса углекислого газа находится в виде растворенных молекул газа и лишь около 1% вступает во взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту. Согласно закону действующих масс

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} K_1,$$

где  $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ .

Содержание в растворе гидрокарбонат-иона прямо пропорционально содержанию  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  и  $[\text{CO}_2]$ . Из уравнения также следует, что при  $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-7}$  молекулярные концентрации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCO}_3^-$  равны; при  $[\text{H}^+] < 3 \cdot 10^{-7}$  (щелочная реакция)  $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HCO}_3^-$ ; при  $[\text{H}^+] > 3 \cdot 10^{-7}$  (кислая реакция)  $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$ .

Для второй ступени диссоциации угольной кислоты можно написать уравнение

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} K_2.$$

Из уравнения следует, что  $[\text{CO}_3^{2-}]$  зависит от концентрации  $[\text{HCO}_3^-]$ , но присутствие кальция, магния и тяжелых металлов будет мешать накоплению в растворе  $\text{CO}_3^{2-}$ . Накоплению последнего способствуют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и некоторые другие.

Предполагается, что в пресных водах в нормальных условиях из форм карбонатного равновесия при  $\text{pH}=4$  присутствует  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и лишь незначительное количество  $\text{HCO}_3^-$ ; в нейтральных растворах мольное содержание этих форм определяется соотношением 1 : 3, в щелочных растворах ( $\text{pH}=11$ )  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  исчезает, а мольное содержание  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  определяется соотношением 1 : 4.

Расчеты компонентов карбонатного равновесия ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) для морской воды значительно сложнее, чем для

пресной, так как вычислить коэффициенты активности ионов по формулам при значительной их концентрации нельзя. Поэтому для расчета приходится пользоваться специальными таблицами, содержащими для каждой солености и температуры значения констант равновесия (таблицы Буха, Гарвея, Ваттенберга и Гриппенберга).

Еще сложнее расчеты концентраций компонентов для гидротермальных растворов, находящихся в условиях высоких давлений и температур. В грубом приближении можно считать, что в кислых растворах ( $\text{pH}=3,5$  при  $400-500^\circ\text{C}$ ) полностью отсутствуют карбонаты, а содержатся лишь угольная кислота и щелочные, а также щелочноземельные гидрокарбонаты. При дальнейшем покислении растворов из них исчезают и гидрокарбонаты. В растворах при  $\text{pH}=4,5 \div 4,7$  и при температуре  $400-500^\circ\text{C}$  также преобладают гидрокарбонаты.

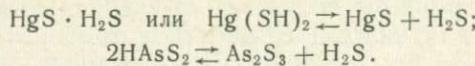
Следует еще раз подчеркнуть, что повышение концентрации углекислого газа и вследствие этого образование угольной кислоты незначительно изменяет  $\text{pH}$  растворов и лишь в какой-то мере влияет на время выделения доломита и кальцита при охлаждении растворов. Значительное понижение или повышение  $\text{pH}$  растворов и связанное с этим изменение соотношения компонентов карбонатного равновесия обусловлено не поступлением в раствор дополнительных порций углекислого газа или его дегазацией, а влиянием дополнительных факторов, например, образованием—разрушением таких сильных кислот, как соляная, фтористоводородная и т. п.

Аналогично карбонатному равновесию можно проанализировать соотношение форм сульфидного равновесия. Установлено, что в нормальных условиях в растворах с кислой реакцией основной формой является сероводород. При  $\text{pH}=6$  содержание  $[\text{H}_2\text{S}]$  и  $[\text{HS}^-]$  выражается отношением  $11:1$ , а при  $\text{pH}=4$  гидросульфид-ион практически исчезает. В нейтральных растворах сероводород лишь незначительно преобладает над гидросульфид-ионом. В растворах со щелочной реакцией возрастает роль гидросульфид-иона, а содержание сероводорода резко уменьшается. Сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  появляется в растворах лишь с очень высоким  $\text{pH}$  (до 10).

Применительно к условиям существования гидротермальных растворов могут быть сделаны следующие выводы: 1) в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах элементы переносятся в основном в виде гидросульфидов; 2) в сильнощелочных растворах появляются также сульфидные соединения.

При движении растворов вверх часть серы при образовании сульфидов уходит в породы, другая часть сероводорода расходуется при окислительных реакциях. Следовательно, концентрация последнего в растворах при их движении вверх по геохимически однородным породам понижается. Это в свою очередь приводит к дополнительному выпадению из растворов многих

рудных сульфидов, существовавших там в виде гидросульфидных комплексов или комплексных тио-ионов, например:



Для определения рН гидротермальных растворов в тех случаях, когда концентрация водородных ионов зависит лишь от термодинамических условий недр и содержания в растворе углекислого газа и сероводорода, определенный интерес представляют данные табл. 36.

Таблица 36

Теплота ионизации  $H$ , ионное произведение воды и первые константы ионизации угольной кислоты и сероводорода в воде вдоль кривой насыщенного пара воды (справочные данные)

$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ ккал}$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$K_{\text{H}_2\text{S}}$
1,0	25	13,5	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
1,05	108	14,1	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
1,10	158	14,6	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
1,15	195	15,1	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
1,20	226	15,5	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
1,30	270	16,1	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
1,40	300	16,6	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
1,50	321	17,1	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
1,60	336	17,5	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
1,80	356	18,2	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2,00	363	18,8	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
2,50	373	20,1	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
3,00	374	20,9	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$
4,00	373	22,7	$9,7 \cdot 10^{-14}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$

Из анализа данных таблицы следует, что вдоль кривой насыщенного пара воды максимум диссоциации ее молекул приходится на температурный интервал 225—360°C. В том же интервале отмечается возрастание первых констант ионизации угольной кислоты и сероводорода. Для воды, насыщенной угольной кислотой или сероводородом, рН понижается на 1—1,5 единицы.

При повышении концентрации сильных электролитов ионное произведение воды сначала возрастает, а затем уменьшается. При температурах от 0 до 60°C максимум ионного произведения находится приблизительно при 0,7 моль/л хлористого калия, а при 2 моль/л ионное произведение оказывается примерно таким же, как и для чистой воды [402]. Поскольку природные гидротермальные растворы имеют высокую соленость (порядка 2 M NaCl и более), ионные произведения в этих растворах не должны отличаться от чистой воды [305].

По данным Л. Н. Овчинникова и А. М. Масаловича [240], максимальная кислотность постмагматических гидротермальных растворов приходится на довольно широкий интервал температур (более 300°C). При дальнейшем понижении температуры она сохраняется почти постоянной. Возрастающая кислотность постмагматических растворов гранитоидных образований и ведущая роль pH в возникновении тех или иных парагенезисов минералов подтверждены изучением жидких включений в минералах [139].

Гидротермальные растворы, взаимодействуя с вмещающими породами, резко и скачкообразно изменяют свой состав и свойства. Некоторые представления о направленности этих процессов можно получить по данным замеров pH среды водных суспензий. В частности, Л. П. Копылова [161] экспериментально изучила pH минералообразующей среды метасоматических процессов при образовании скарнов и скарнированных пород Ижморских магнитных аномалий (северо-западный склон Кузнецкого Алатау) и установила, что этап ороговикования характеризуется щелочными, скарновая стадия — кислыми, магнетитовая и карбонатно-сульфидная стадии — слабокислыми условиями с переходом в слабощелочные.

К выводу о том, что даже внутри одной стадии минерализации происходит неоднократная смена щелочности и кислотности, окислительных и восстановительных свойств растворов, пришел и В. Д. Сазонов [289], изучивший сильно разбавленные в процессе анализа гидротермальные растворы из включений минералов месторождений семейства скарново-свинцово-цинковых формаций в Курусайском рудном поле. По его данным, наиболее высокотемпературная стадия выпадения сульфидов (пирит, пирротин, сфалерит) падает преимущественно на щелочную и восстановительную среды, среднетемпературная (галенит и др.) — на кислую.

Режим кислотности растворов в значительной мере определяет образование метасоматической зональности в гидротермально измененных породах. По Д. С. Коржинскому [162], снизу в поровые растворы поступает порция кислотных компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.) под влиянием градиента давления. Если водные поровые растворы приобретают способность фильтроваться вверх, но более медленно, чем проходящая через них волна кислотных компонентов, то в каждом взятом сечении будут наблюдаться компоненты, перенесенные растворами из пород, находящихся на несколько более глубоких уровнях. В разрезе инфильтрационной постмагматической колонки снизу вверх намечаются следующие зоны.

1. Зона нарастающей волны кислотности. В пределах ее сильные основания вытесняются слабыми, выщелачивание и окварцевание усиливаются по направлению вверх. Последующее

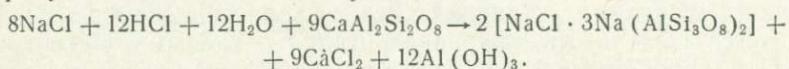
осаждение оснований происходит слабо или практически отсутствует.

2. Зона максимальной кислотности. Здесь выщелачивание резко преобладает над последующим осаждением, причем осаждаются преимущественно наиболее слабые основания (глинозем, железо).

3. Зона затухающей волны кислотности. По направлению вверх проявление кислотности ослабевает, а щелочности возрастает, причем осаждаются более основные минералы. Вверху осаждение преобладает над выщелачиванием.

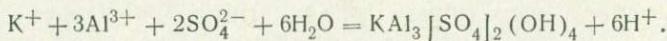
Экспериментально полная метасоматическая колонка зональности в гранитах и диоритах получена при следующих условиях:  $t = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 0,3 \div 1,1$ ,  $p = 65 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ,  $t = 60 \div 210 \text{ ч}$  на столбиках диаметром до 7 и длиной до 52 мм [138].

Показателем кислой (с  $\text{pH}$  до 5,2) среды является образование скаполита, который, по данным И. П. Онуфrienка [244], образуется только в кислых условиях:



Все метасоматические изменения при этом протекают в слабовосстановительной обстановке. Однако к последнему выводу надо подходить весьма осторожно, так как он получен на основании уравнения окислительного потенциала, отражающего соотношение сульфатов и сульфидов при нормальных температурах [14].

Минералом-индикатором сильно кислой среды ( $\text{pH} = 1 \div 3$ ) является алюнит, образующийся в результате реакции:



Дегидратация алюнита происходит только при температурах порядка  $480 \div 590^{\circ}\text{C}$ , которая может быть несколько пониженней (на  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ ) за счет примеси окиси кремния.

Показателем условий среднекислой среды ( $\text{pH} = 2,5 \div 4,5$ ) является мусковит [264]. Характерным минералом-индикатором щелочных условий гидротермальных растворов служит кальцит. Однако по данным некоторых авторов [243], гидротермальный кальцит может образовываться не только в щелочных, но также в слабокислых и даже умеренно кислых условиях.

Вслед за Г. М. Власовым и О. Г. Борисовым [64] можно выделить два типа кислотного воздействия гидротермальных растворов на окружающие породы. Первый тип связан с эндогенной кислотностью (выделение соляной и фтористоводородной кислот при кристаллизации магм) и приводит к образованию грейзенов и грейзеноподобных вторичных кварцитов; второй тип обусловлен экзогенной кислотностью (образование серной кислоты при окислении сернистых газов) и вызывает, например, алюнитизацию пород.

## § 4. Процессы метаморфизации термальных вод и формы переноса рудных элементов

Температура и давление сильно влияют на растворимость различных соединений. Растворимость сульфата натрия в интервале температур 25—250°C равна 30—33 вес.%, а в интервале 400—600°C не превышает долей процента. При 500°C и изменении давления от 60 до 1000 кгс/см<sup>2</sup> повышается растворимость этой соли с 10<sup>-4</sup> до 0,43 вес. %.

При температурах 200—300°C и выше растворимость таких солей, как сульфаты натрия, калия и магния, падает практически до нуля, зато резко возрастает растворимость других солей. Так, при 200°C в воде может раствориться вес.%: 72 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 40 NaHCO<sub>3</sub>, а при 400°C — 55 MgCl<sub>2</sub>, 45 KCl и 31 NaCl. Существенное влияние температуры на растворимость солей способствовало возникновению представлений о термогидрохимической зональности земной коры [27, 172, 382].

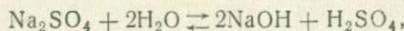
Исходя из растворимости соединений и состава пород в зависимости от температуры и давления можно в общих чертах предсказывать состав термальных растворов. Вероятность существования сверхкрепких гидротермальных рассолов подтверждается данными изучения газово-жидких включений в минералах. Так, Г. Г. Леммлейн и П. В. Клевцов [194] определили, что минерализация жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галита и сильвина, достигает 730—1300 г/кг H<sub>2</sub>O. Содержание солей в растворах из включений топазов Волыни составляет 60—70 вес.%. И. В. Моторина [223], Г. Б. Наумов и др. [273] для включений из кристаллов кварца хрусталеносных жил Западного Памира определили концентрацию растворов порядка 800—1400 г/кг H<sub>2</sub>O. Не исключено, однако, что эти данные завышены.

Существенная роль в формировании химического состава гидротермальных растворов принадлежит составу магматических и метаморфических пород. Н. И. Хитаров и др. [342] экспериментально показали, что при наличии в породе стекла перенасыщенные кремнеземом растворы возникают даже за счет бедных SiO<sub>2</sub> основных пород и их щелочных разностей. Такие растворы в дальнейшем способствуют окварцеванию пород.

При высоких температурах сильные электролиты (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.) становятся слабыми. Даже соляная кислота, как указывалось, ведет себя как слабая, причем ее молекулы диссоциируют значительно хуже, чем, например, молекулы хлористого калия. Так как температура повышает степень диссоциации самой воды, то в надкритической области вода способна осуществлять гидролиз солей с образованием кислот. В способности воды взаимодействовать с горными породами проявляется ее амфотерность, заключающаяся

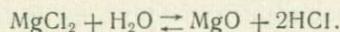
в том, что при температурах ниже 300°C она проявляет свойства основания, а выше 300°C — кислот.

Гидролиз солей сильных кислот (таких, как HCl) при температуре 400—700°C протекает лишь частично, а более слабых солей (карбонаты, бикарбонаты, сульфаты) — практически до конца. Экспериментально установлено [255], что гидролиз карбонатов ощутимо проявляется уже при 200—250°C. Наибольшей термической диссоциацией характеризуется карбонат магния. При гидролизе карбонатов образуется значительное количество углекислого газа. Гидролиз сульфатов приводит к образованию серной кислоты:



которая в свою очередь способствует алунитизации пород.

В интервале температур 400—700°C значительно повышается степень гидролиза таких солей, как хлористые магний и кальций, а затем натрий и калий, что приводит к образованию соляной кислоты:



Наибольшие количества ее образуются уже при 300°C.

Таким образом, накопление в гидротермальных растворах углекислого газа и свободных кислот взаимосвязано с гидролизом солей.

Растворимость солей и их гидролиз в значительной мере определяют обмен катионами между минералами водовмещающих пород и водорастворенными солями. При гидролизе карбонатов в окружающие породы уводятся кальций и магний. В сверхкритических растворах накапливается хлористый калий (относительно хлористого натрия), что объясняется более высокой растворимостью хлоридов и карбонатов калия по сравнению с одноименными солями натрия. Катионный обмен калия пород на натрий вод может приводить к альбитизации пород. Этим же процессом, возможно, объясняется избыток натрия (по отношению к калию) в породах зеленокаменной формации.

При температурах выше 400—600°C ощутимо проявляется также гидролиз хлористого калия, что может приводить к высокотемпературному калиевому метасоматозу пород. Содержания в растворах порядка 20% калия по отношению к натрию достаточно, чтобы натровый метасоматоз сменился калишпатизацией [119]. Смена зоны альбитизации зоной калишпатизации на более глубоких уровнях отмечена в областях современной гидротермальной деятельности [226, 425].

Таким образом, температурный фактор определяет общую направленность метаморфизации термальных вод, а также генетическую связь их солевого состава с газами, кислотами и метаморфическими изменениями пород. Определяющее влияние температурного фактора проявляется через растворимость, гид-

ролиз солей и обмен катионами между породами и подземными водами.

Существенное значение в формировании высокотемпературных гидротерм имеют растворимость и фактическое содержание газообразных компонентов в магматических расплавах, а также зависимость растворимости от температуры и давления. На месторождениях гидротерм одновременно сосуществуют три типа минералообразующих растворов, отличающихся друг от друга минерализацией, составом и кислотностью — щелочностью [226]. Это — свободные пластовые и трещинные растворы, поровые растворы и конденсаты. Указанные типы термальных растворов постоянно взаимодействуют, поэтому имеет смысл говорить об их метаморфизации при переходе от одного типа к другому. Метаморфационные особенности в ряду конденсат — свободный раствор — поровый раствор рассмотрим на примере Паужетского гидротермального месторождения (табл. 37).

Таблица 37

Гидрохимическая характеристика растворов Паужетского гидротермального месторождения

Тип раствора	Химический тип	рН	Минерализация, г/л	Содержание *	
				$\text{SO}_4^{2-}$ , %-экв.	$\text{H}_2\text{SiO}_3$ , г/л
Конденсат пара	Гидрокарбонатно-натриевый	5,5—6,5	0,10—0,15	12,0—15,0	0,002—0,003
Свободный раствор	Хлоркальциевый	8,0—8,2	2,0—2,5	2,0—3,0	0,12—0,14
Поровый раствор *	Сульфатно-натриевый	9,5—10,0	7,0—8,0	45,0—50,0	0,12—0,13

\* К составу порового раствора нужно относиться критически, так как сульфат-ион может возникнуть непосредственно при отжиге поровых растворов за счет окисления сульфидов серы, а также других процессов.— Прим. ред.

Из таблицы видно, что максимально метаморфизованными в прямом направлении оказываются свободные растворы, а поровые занимают промежуточное положение.

Качественные изменения растворов происходят на фоне количественных. В частности, кислая реакция конденсатов сменяется на щелочную с одновременным ростом минерализации свободных (в 15—25 раз) и поровых (в 45—80 раз) растворов. Со щелочностью—кислотностью растворов непосредственно связано изменение содержания в них кремния в виде  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (от 0,002—0,003 в конденсате до 0,12—0,14 г/л в поровом и свободном растворах). Сульфаты накапливаются преимущественно в поровом растворе. Относительная роль хлор-иона возрастает

в свободном растворе; средние эквивалентные его концентрации равны, %-экв.: в поровом растворе 40,0—50,0, в свободном 95,0—97,0 и в конденсате 55,0—65. Гидрокарбонатами максимально обогащен конденсат пара (25,0—35,0 %-экв.).

Подземным водам термальных областей присуща своеобразная вертикальная химическая зональность. Некоторые черты этого явления рассмотрим на примере обобщенной гидрохимической колонки поровых растворов Паужетского месторождения (рис. 12). При построении колонки использованы данные С. И. Набоко [226] о минералогическом составе глин термального поля Паужетки и химическом составе водных вытяжек из этих глин.

Из рассмотрения рисунка видно, что в интервале глубин 55—250 м поровые растворы относятся к сульфатно-натриевому типу\*. С этими растворами ассоциируют новообразования ломонитта, кварца, адуляра, монтмориллонита, а в нижней части разреза — кальцита, альбита, сернита, хлорита и пирита. В интервале глубин 0—55 м поровый раствор относится к хлоркальциевому типу, а в породах появляются такие вторичные минералы, как анальцим и морденит. В целом поровые растворы Паужетского месторождения характеризуются инверсионным строением вертикального гидрохимического разреза.

Среди работ, посвященных классификации природных вод зон активного вулканизма, наиболее известны исследования В. В. Иванова [134] и С. И. Набоко [225, 226]. Геохимические закономерности формирования ионно-солевого и газового составов термальных вод рассмотрены в работах А. В. Щербакова [382] и других авторов.

Классификация В. В. Иванова базируется на газовом составе подземных вод. Он различает четыре типа гидротерм: хлоридно-углекислые, углекислые, азотно-углекислые и азотные. В основу классификации С. И. Набоко положен химический состав термальных вод. Она выделяет шесть типов гидротерм: сульфатно-хлоридные поверхностного и глубинного формирования, хлоридно-сульфатные и сульфатные поверхностного формирования, углекислые и натрово-хлоридные глубинного формирования. Известны и другие химические классификации термальных вод. О. Г. Воробьев и М. Б. Голубовский [67], например, свою классификацию базируют на известном положении о стадийности газового выделения из вулканического очага.

Общим недостатком всех отмеченных выше классификаций является их оторванность от метаморфационной схемы Н. С. Курнакова—М. Г. Валяшко. Термальные воды областей современного вулканизма рассматриваются в них только как специфичная группа природных вод. Эти классификации не отражают соотношений термальных вод с основными химиче-

\* См. примечание к табл. 37.

скими типами (карбонатным, сульфатным и хлоридным) подземных вод осадочной оболочки.

Нами впервые предпринята попытка увязать химические классификации подземных вод О. А. Алекина, М. Г. Валяшко и

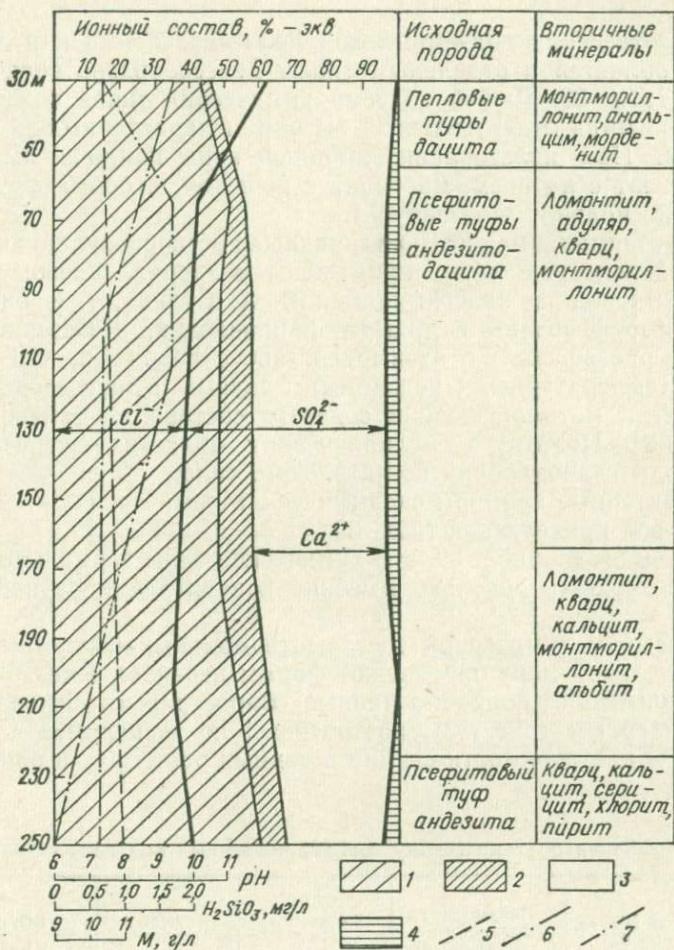


Рис. 12. Обобщенная гидрохимическая колонка поровых растворов Пажутского гидротермального месторождения.

1 — натрий и калий; 2 — магний; 3 — кальций; 4 — поле гидрокарбонатов; 5 — минерализация; 6 — содержание  $H_2SiO_3$ ; 7 — водородный показатель.

В. А. Сулина с химическим составом гидротермальных растворов. Это в свою очередь позволило и к составу современных гидротерм применить метаморфизационный принцип Н. С. Курнакова — М. Г. Валяшко. За основу при всех построениях

принята классификация В. А. Сулина, которая хорошо параллелируется с классификациями О. А. Алекина и М. Г. Валяшко. Наименования вновь выделенных химических типов подземных вод, как и в классификации В. А. Сулина, отражают наличие в растворах характерных солей ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) и соляной кислоты.

Для отнесения подземных вод нефтегазоносных и вулканических областей к отдельным типам целесообразно воспользоваться табл. 38. Любой из семи химических типов подземных вод отличается от других хотя бы одним характерным коэффициентом. При пользовании таблицей ионы калия и аммония объединяют с натрием, марганца с железом, а брома с хлором (согласно правилу Фрезениуса).

Гидротермальные кислые хлоридные растворы вулканических областей непосредственно примыкают к хлоркальциевому типу подземных вод по классификации В. А. Сулина, т. е. они как бы метаморфизованы в прямом направлении. Нейтрализация кислых растворов, их взаимодействие с породами, смешение с низкотемпературными подземными водами и другие процессы приводят к метаморфизации солевого состава в обратном направлении. Поэтому в вулканических областях встречаются даже воды гидрокарбонатно-натриевого типа.

Характерные примеры специфических химических типов подземных вод приведены в табл. 39.

Как видно из табл. 39, эти химические типы термальных вод могут содержать довольно высокие концентрации серной кислоты.

Газовый и химический составы термальных подземных вод в значительной мере определяют формы переноса в них рудных элементов. Более подробно данный вопрос рассмотрим на примере диаграмм (рис. 13), построенных по экспериментальным данным о растворимости свинца в водных растворах и расчетам

константы нестойкости комплексов, диссоциации сероводорода, произведения растворимости сульфидов и коэффициентов активности ионов. Методика получения исходных данных и построения подобного рода диаграмм описана в ряде работ [228, 274].

Из рассмотрения диаграмм видно, что в зависимости от конкретных геохимических условий свинец может переноситься в виде хлоридных, гидросульфидных и карбонатных комплексов.

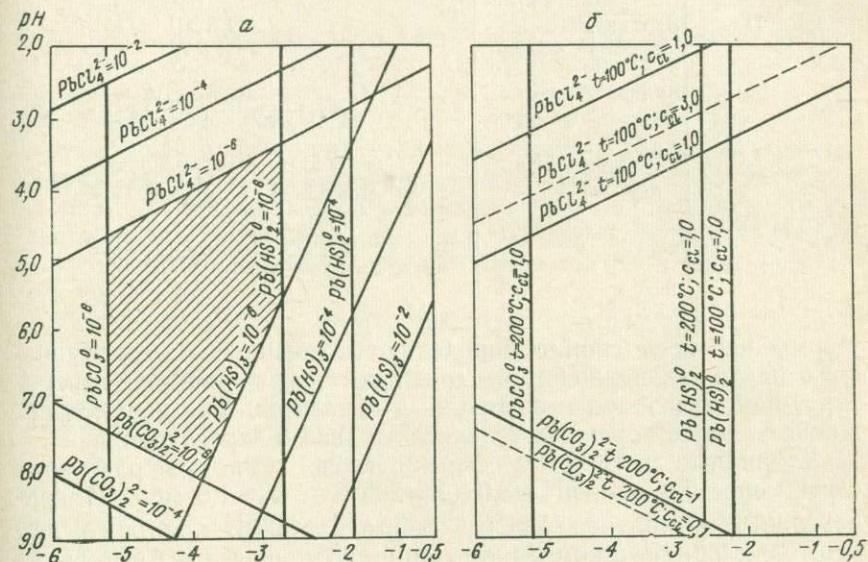


Рис. 13. Изменение концентрации преобладающих комплексов свинца в гидротермальных растворах в зависимости от значений pH и содержания  $\text{H}_2\text{S}$ .

а — концентрация, моль/л, при  $t=200^\circ\text{C}$  и  $c_{\text{Cl}}=1$  моль/л; б — концентрация,  $10^{-6}$  моль/л, при  $t=100$  и  $200^\circ\text{C}$  и  $c_{\text{Cl}}=0,1$ ; 1,0 и 3,0 моль/л. Изолинии карбонатных комплексов показаны для  $\rho_{\text{CO}_2}=100$  кгс/см<sup>2</sup>. Заштрихована область наиболее оптимальных условий рудообразования.

Таблица 38

#### Классификация по химическому составу подземных вод нефтегазоносных басейнов

Генетическая группа подземных вод	Направление эволюции и метаморфозации	Химический тип	$r\text{Na}/r\text{Cl}$	$r\text{CO}_3 + r\text{HCO}_3/r\text{Ca} + r\text{Mg}$
Воды нефтегазоносных бассейнов (химические типы В. А. Сулина)	↑ ↓	HCO <sub>3</sub> — Na SO <sub>4</sub> — Na Cl — Mg Cl — Ca	≥ 1 ≤ 1 ≥ 1 ≤ 1	≥ 1 ≥ 1 ≥ 1 ≥ 1
	↓	Cl — Fe Cl — Al Cl — H	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1

#### сейнов и областей современного вулканизма

$r\text{Na} + r\text{Mg}/r\text{Cl}$	$r\text{Na} + r\text{Mg} + r\text{Ca}/r\text{Cl}$	$r\text{H} + r\text{Al}/r\text{SO}_4 + r\text{HSO}_4$	$r\text{H}/r\text{SO}_4 + r\text{HSO}_4$
≥ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≥ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1
≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1
≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1	≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1

Примеры основных химических типов подземных вод  
вулканических областей

Химический тип	Место взятия пробы	Формула Курлова
Cl — H	Вулкан Эбеко, верхний кратер	$M_{67} \frac{Cl99 SO_41}{H98 Fe1}$
	Вулкан Эбеко, восточный цирк	$M_{41} \frac{Cl96 SO_44}{H93 Al4 Ca1 Mg1}$
Cl — Al	о. Кунашир, Кис- лый Ключ	$M_4 \frac{(SO_4 + HSO_4) 50 Cl50}{H33 Al20 Fe13 Ca14 Na10 Mg10}$
Cl — Fe	Узон, западное поля	$M_5 \frac{SO_487 Cl13}{Al45 Fe16 H27 Ca5}$

Формы переноса свинца определяются комплексом геохимических факторов, важнейшими среди которых являются температура, минерализация и водородный показатель раствора, содержание водорастворенных углекислого газа и сероводорода.

Хлоридные комплексы формируются в кислых растворах с pH менее 5,0: при pH=3,0 ( $T=200^{\circ}\text{C}$  и  $c_{\text{Cl}}=1,0$  моль/л) концентрация комплекса  $\text{PbCl}_4^{2-}$  достигает 0,01 моль/л, а при  $\text{pH}>5,0$  хлоридные комплексы свинца разрушаются. Аналогично действует также понижение минерализации растворов. Если в растворе содержится сероводород (порядка 0,01—0,1 моль/л), то комплекс  $\text{PbCl}_4^{2-}$  практически не может существовать даже при  $\text{pH}=2,5 \div 3,5$ . Повышение температуры действует в противоположном направлении: если при  $100^{\circ}\text{C}$  комплекс  $\text{PbCl}_4^{2-}$  разрушается при  $\text{pH}=3,5$ , то при  $200^{\circ}\text{C}$  он устойчив вплоть до  $\text{pH}=5,0$  (если в растворе отсутствует сероводород):

Более широк кислотно-щелочной интервал существования гидросульфидных комплексов  $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$  и  $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$  ( $\text{pH}=2,0 \div 9,0$  и выше). Геохимическое поведение этих комплексов определяется в основном концентрацией сероводорода в растворе. При концентрации  $\text{H}_2\text{S}=0,01 \div 0,1$  моль/л в щелочных растворах ( $\text{pH}=7,5 \div 9,0$ ) содержится до 0,01—0,05 моль/л комплекса  $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ . В сильнокислых растворах ( $\text{pH}=2,0 \div 3,0$ ) этот комплекс разрушается. Понижение температуры по своему воздействию на устойчивость гидросульфидных комплексов сопоставимо с эффектом уменьшения концентрации сероводорода.

Карбонатные комплексы свинца в ощутимых количествах образуются только при высоких парциальных давлениях  $\text{CO}_2$

(100 кгс/см<sup>2</sup> и выше), причем комплекс  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  существует только в щелочных растворах. Концентрация комплекса  $\text{PbCO}_3^0$  не зависит от pH раствора, зато он исчезает в присутствии даже следов сероводорода (порядка  $10^{-5}$  моль/л). Несколько более устойчив по отношению к сероводороду комплекс  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

Из рассмотрения рис. 13, построенного по данным С. И. Набоко [226], видна еще одна способность комплексообразования в гидротермальных растворах. Практически невозможен одновременный перенос рудных компонентов в виде хлоридных, гидросульфидных и карбонатных комплексов. Весьма узки области переноса для разнотипных пар комплексов: хлоридных и гидросульфидных, гидросульфидных и карбонатных, карбонатных и хлоридных. Значительно более обширны поля раздельного существования однотипных комплексов, что позволяет говорить о преобладании переноса рудных компонентов в виде однотипных комплексов.

Смена формы переноса происходит при изменении гидрохимического облика (метаморфизации состава) термального раствора. При снижении парциального давления  $\text{CO}_2$  в сильноминерализованных растворах карбонатные комплексы сменяются хлоридными. Если флюидная фаза обогащается сероводородом, на смену хлоридным комплексам приходят гидросульфидные.

Изменение химического типа растворов сопровождается потерей рудных компонентов. Так, при переходе водно-углекислых растворов в кислые хлоридного состава комплексы свинца разрушаются уже при pH=7,0. Повторное появление ощущимых количеств свинца, теперь уже в виде хлоридных комплексов, возможно только при pH=5÷7. Область с pH=5÷7 в данном конкретном случае для водорастворенного свинца является «запретной» (на рис. 13 она заштрихована).

Кислотность растворов влияет на формы переноса и отложение многих других элементов, в том числе и фосфора. Среди соединений фосфора наиболее хорошо растворимы в воде фосфорная кислота и фосфаты щелочей, значительно хуже фосфаты кальция. При 25°C растворяется 0,08 вес. %  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , при 100°C — 0,09  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и 0,03 гидроксилапатита  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Еще хуже растворимость у фторапатита  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ . Повышение давления  $\text{CO}_2$  с 3 до 5 кгс/см<sup>2</sup> увеличивает растворимость апатита с 0,01 до 0,02 вес. %. Экспериментально установлено, что наилучшие условия синтеза гидроксилапатита в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  возникают при температуре 360—470°C и давлении 3,1—4,2 кбар [410], а хлорапатита — примерно при тех же условиях, однако в присутствии соляной кислоты и понижении pH растворов до 1 [397].

Таким образом, жильный апатит отлагается из высокотемпературных растворов, возможно обогащенных углекислым газом.

Хлорапатит свидетельствует о сильнокислой среде минералообразования. Если в гидротермальных растворах присутствовал фтор, формировался фторапатит, который после вывода фтора из системы заменялся гидроксилапатитом.

Так как метаморфизация гидротермальных растворов означает неоднократную смену их химического типа, то многократным, пульсационным, является также процесс мобилизации и отложения рудных компонентов. Наиболее глубинные растворы являются углекислыми. При понижении температуры и давления они теряют часть углекислого газа. Карбонатные комплексы рудных элементов в них уступают по значению хлоридным. В тех случаях, когда в раствор поступает сероводород, рудные элементы переносятся в виде гидросульфидов. Дальнейшая эволюция растворов связана с их окислением (в первом случае образование соляной кислоты при гидролизе хлоридов, во втором серной при окислении сероводорода), что делает возможным перенос рудных элементов в ионной форме.

Многие исследователи [132, 151] признают, что водно-углекислые и хлоридные растворы являются первичными по отношению к сероводородным. Образование кислых растворов на заключительных стадиях гидротермального процесса в приповерхностных условиях доказано на примере областей современного вулканизма.

### § 5. Взаимоотношение термальных вод нефтегазоносных областей и рудообразующих растворов

В последние годы гидрогеологи столкнулись с фактами определенной гидрофизической и геохимической близости гидротермальных растворов и горячих подземных вод нефтяных и газовых месторождений: и те, и другие часто характеризуются температурами 100°C и выше, высокой минерализацией, преобладанием в их составе хлор-иона, щелочных и щелочноземельных катионов и т. п.

Наиболее примечательной способностью горячих подземных вод нефтегазоносных областей является присутствие в них рудных элементов. В. Вебер и К. Калицкий еще в 1911 г. наблюдали, как одни и те же трещины на п-ове Челекен выводят на поверхность нефть, углеводородные газы и рассольные воды, из которых откладывается железистый осадок. Л. М. Лебедевым [191] установлено, что в рассолах Челекена содержатся свинец, цинк и другие рудные элементы. Только за один год термальными водами здесь выносится, т: свинца 300—350, цинка 48—50, меди 24—35, кадмия — 18—24, мышьяка 6—8. Эти же элементы установлены в сопочных водах Керченского и Таманского полуостровов [135, 360]. Высокие концентрации меди (до  $9 \cdot 10^{-5}$  вес. %) отмечены в типично седиментационных рас-

солях Днепровско-Донецкой впадины [114]. В рассолах подсолевого девонского комплекса Припятской впадины средние содержания железа составляют 450 мг/л [204]. Металлоносные подземные воды, содержащие до 700 мг/л сульфидов, широко распространены на территории Дагестана.

Весьма характерно, что нефть и газ часто оказываются обогащенными ртутью. На месторождении Кимрик (Калифорния) некоторые скважины вместе с нефтью и газом выносят ртуть, которая осаждается на стенках нефте- и газопроводов. Аналогичный случай известен и на месторождении газа Зальцведель в ГДР. Запасы ртути в газе месторождения Гронинген (Нидерланды) составляют 340 т [283], а содержание ее в нефтях СССР колеблется от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-5}$  вес.%, в углеводородных газах — от  $10^{-8}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup> [248]. Повышенные концентрации ртути отмечены в нефтяных и газовых месторождениях Ставропольского края. Здесь зачастую они значительно выше, чем в гипергенных газовых ореолах ртутных месторождений. Аномалии ртути нами установлены в свежеотобранных пробах приповерхностных отложений и подземных вод над некоторыми месторождениями газа Предкарпатского прогиба и Днепровско-Донецкой впадины (Угерским, Косовским, Ковалевским и Шебелинским).

С другой стороны, в типично гидротермальных областях обнаружены многочисленные проявления нефтей, битумоидов и углеводородных газов. Н. С. Бескровный и Б. А. Лебедев [24] описали выходы нефти на фумарольных полях современной гидротермальной системы кальдеры Узон. Проявления нефти известны также в районе Саванских горячих источников [179]. При разведке месторождения парогидротерм Горячий Пляж на о. Кунашир в слоистых туфах и туффитах встречены прожилки твердых битумов [110]. Твердые битумы типа антраксолитов обнаружены в гидротермальном месторождении, локализованном в кислых эфузивах [121]. Н. С. Бескровный [23] отметил проявления озокерита и мальта в гидротермальных жилах кимберлитов. Широко известны факты присутствия углеводородных газов в составе газово-жидких включений минералов магматических пород.

Таким образом, взаимоотложение обстановок рудо- и нефте-газообразования — это уже не гипотеза, а установленный факт. С одной стороны, известны воды нефтегазоносных бассейнов, обогащенные рудными компонентами, с другой стороны, типичные гидротермы вулканических областей и магматические породы, с которыми ассоциируют битумоиды, нефти и газообразные углеводороды. Нефти и газы в ряде случаев как бы хранят в себе отпечатки гидротермального воздействия (обогащенность ртутью).

Типичные продукты гидротермальной деятельности иногда приурочены и к породам, вмещающим залежи нефти и газа.

Л. П. Миропольский еще в 1940 г. в пермских нефтеносных отложениях Татарии обнаружил галенит. Т. И. Кушнарева [184] описала кальцитовые и халцедоновые жилы, выделения сульфидов, флюорита и серы, приуроченные к нефтеносному интервалу Западно-Сопляской структуры Печорской гряды. Весьма характерна ассоциация нефтей с пиритной минерализацией. Изотопные исследования, проведенные автором (табл. 40), показали, что пиритная сера нефтяных и нефтегазовых месторождений очень близка к таковой из илов Черного моря. Наши определения хорошо согласуются также с данными об изотопном составе серы сульфидов осадочных пород Канады и США, для которых отношение  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  колеблется от 21,58 до 23,20 [391]. Так как для изученных образцов отношение  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  превышает 22,30, то можно уверенно говорить о биогенном происхождении серы пиритов нефтяных и нефтегазовых месторождений.

Таблица 40

**Изотопный состав серы пирита из покрышек нефтяных и нефтегазовых месторождений Днепровско-Донецкой впадины и Предкарпатья**

Месторождение	Количество определений	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	
		Размах	Среднее
Гнединцевское	4	22,61—23,10	22,80
Леляковское	5	22,73—22,95	22,82
Глинско-Розбышевское	5	22,34—23,05	22,69
Долинское	4	22,31—22,70	22,58
Северо-Долинское	4	22,40—22,86	22,63

Каковы причины отмеченного выше явления, заключающегося в том, что подземные воды нефтяных и газовых месторождений приобретают черты рудообразующих растворов, а нефти, газы и породы обогащаются рудными компонентами? По нашему мнению, определяющим фактором следует считать повышенную температуру, так как низкотемпературным подземным водам это явление не характерно. Рудные элементы при этом мобилизуются из водовмещающих осадочных пород.

Температура подземных вод, залегающих в нижних горизонтах нефтегазоносных бассейнов, достигает 200—250°C. По составу эти воды существенно хлоридные и имеют слабокислую реакцию (вследствие гидролиза щелочноземельных хлоридов). Мобилизационная способность таких вод по отношению к расеянным рудным компонентам осадочных пород некоторых нефтегазоносных бассейнов нами изучена экспериментально. Выполнено несколько серий опытов в автоклавах при температуре 250°C и давлении 250 кгс/см<sup>2</sup>. Сборные образцы измельчен-

ных пород обрабатывались в автоклаве в течение 3 суток в растворах, содержащих, г/л:  $\text{NaCl}$  — 200,  $\text{CaCl}_2$  — 100,  $\text{MgCl}_2$  — 20, и подкисленных  $\text{HCl}$  до  $\text{pH}=5$ . Результаты последующего определения степени извлечения этими растворами некоторых рудных элементов представлены ниже:

	Степень извлечения, %
Железо, марганец . . . . .	40—60
Кобальт, медь, цинк . . . . .	25—40
Алюминий, титан, хром . . .	Менее 25

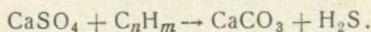
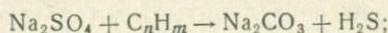
Из рассмотрения приведенных выше данных видно, что при соответствующих термобарических условиях осадочные породы могут давать начало не только нефти и газу, но и рудным образованиям. В свете вышеприведенного сходство составаrudообразующих растворов и горячих подземных вод нефтегазоносных областей следует рассматривать как явление парагенетическое.

Определенная роль в мобилизации и переносе рудных компонентов принадлежит органическим соединениям (кислотам, гумусу), которые содержатся в подземных водах нефтяных и газовых месторождений. В. М. Пантелеев и др. [252], например, установили, что вынос металлов из твердой фазы в жидкую в присутствии органических кислот ускоряется для меди в 1,6—45,7, для свинца в 1,4—47,8, для цинка в 1,25—25,0 раз по сравнению с действием дистиллированной воды. По данным О. Брокампа [396], воздействие растворов салициловой и лимонной кислот на магнетит, пирит и галенит более эффективно по сравнению с воздействием разбавленной соляной кислотой. Это явление, вероятнее всего, связано с образованием элементоорганических соединений.

Другим важным мобилизующим фактором является сероводород. При повышении пластовых температур он связывается с рудными элементами, рассеянными в породах, и образует комплексные соединения. Широкое распространение сероводорода в подземных водах, а также в составе газов нефтяных и газовых месторождений — факт общеизвестный. В некоторых зарубежных месторождениях (Бандар Шахпур, Иран; Уорленд, США; Ватертон, Кросслилд, Окотокс, Уэст-Рисинес, Канада) его содержание достигает 30—40% и более.

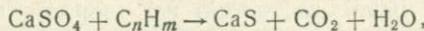
Существуют две основные точки зрения на происхождение сероводорода в залежах углеводородных газов. Согласно одной из них сероводород поступает с больших глубин из гидротермальных растворов. В качестве доказательств справедливости этой точки зрения указывают на приуроченность сероводородсодержащих газов к пластам с температурами 100—150°C и выше, а также на прямую корреляционную зависимость между концентрациями сероводорода и углекислого газа.

Согласно второй точке зрения предполагают образование сероводорода за счет сероорганических соединений при взаимодействии углеводородов и сульфатов подземных вод и пород:



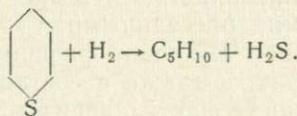
Взаимодействие может быть как биохимическим, так и чисто химическим (в условиях повышенных и высоких температур). Протекание указанных реакций подтверждается ассоциацией сероводородсодержащих газов с подземными водами гидрокарбонатно-натриевого типа и метасоматическими замещениями ангидрита кальцитом в пределах и вблизи скоплений таких газов. Хорошо известны факты вторичного образования сероводорода при заводнении нефтяных месторождений пластовыми водами, содержащими сульфаты. Согласуется с указанными выше реакциями и приуроченность основных месторождений сероводородсодержащих газов к морским аридным формациям, представленным известняками и доломитами и в различной степени обогащенными сульфатами [7, 199, 296].

Восстановление сульфатов предполагает протекание промежуточной реакции:



с помощью которой можно объяснить постоянную ассоциацию сероводорода и углекислого газа.

Изотопные исследования сероводорода, в том числе и предположительно химического происхождения, указывают на то, что источником серы часто служат сульфаты эвапоритов [20]. Часть сероводорода может образоваться при восстановлении сернистых соединений нефти и рассеянного органического вещества, например, по следующей реакции:



Выделение сероводорода из нефти при их нагревании известно давно и используется для определения так называемого «сероводородного числа» нефти [1]. Сероорганические соединения, содержащиеся в нефтях, не отличаются высокой термостабильностью. Так, для девонских нефти Татарии и Башкирии порог их термостабильности равен 180—230°C, а сероорганические соединения нефти перми и карбонатные каменноугольные отложения разлагаются уже при 40—60°C. При более низких температурах затрагиваются связи S—S в полисернистых соединениях, а при более высоких — также и связи C—S.

Таким образом, рудные элементы, сероводород и углекислый газ, присутствующие в подземных водах нефтегазоносных областей и придающие им черты гидротермальных растворов, могут быть совершенно не связаны с глубинным воздействием. Более того, существуют мнения [153], что рудоносные растворы, переносившие металлы на значительные расстояния от магматического очага, проникали в осадочные породы, содержащие сероводород. В условиях восстановительной среды происходило осаждение сульфидов в результате реакций растворимых соединений металлов (хлоридов, карбонатов) с сероводородом неювенильного происхождения. Теряя металлы, гидротермальные растворы превращались в типичные термальные воды нефтегазоносных областей.

Отличительными чертами термальных подземных вод нефтегазоносных областей, подвергшихся воздействию глубинных рудоносных гидротерм, являются приуроченность их к зонам глубинных разломов и локальный характер проявления. Весьма надежным критерием глубинного происхождения вещества гидротерм считают высокое содержание гелия [140]. Упомянутые черты характерны для термальных вод Керченско-Таманской области, а также некоторых районов Северного Кавказа, Сахалина и других территорий (см. гл. VII).

---

## ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ ПОИСКАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ (НА ПРИМЕРЕ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ)

### § 1. Теория геохимических полей.

#### Пространственно-генетическая система гидрогеологических показателей

Процессы нефтегазообразования и нефтегазонакопления протекают на огромных территориях и захватывают большую часть объема осадочной оболочки. В то же время скопления нефти, газа и газоконденсата представляют собой по сути незначительные «островки» на фоне обширных подземных «морей» солоноватых, соленых и рассольных вод. Поэтому вполне понятно, что геохимические поля, отражающие процессы регионального нефтегазообразования и нефтегазонакопления, должны отличаться от геохимических полей, возникающих вокруг сформировавшихся залежей нефти и газа. Основное различие их в размерах: первые протягиваются на десятки и сотни километров, эффективный радиус вторых на два-три порядка меньше. Оба типа геохимических полей нельзя отрывать друг от друга. Чем позже возникло скопление нефтяных углеводородов, тем труднее разделение полей на группы. В некоторых случаях локальные геохимические поля вообще могут не проявляться.

Если образование нефтяных углеводородов, формирование, существование и разрушение залежей нефти и газа рассматривать как единый процесс, то с этих позиций любой показатель нефтегазоносности недр  $K$  может быть представлен в виде

$$K = P + L,$$

где  $P$  — региональная составляющая, определяющая поисковую значимость показателя как функции процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления;  $L$  — локальная составляющая, определяющая поисковую значимость показателя как функции наличия залежей нефтяных углеводородов и процессов, протекающих в системе залежь—среда.

Отмеченная зависимость имеет характер тренда, поэтому для выявления составляющих  $P$  и  $L$  целесообразно воспользоваться тренд-анализом. В грубом приближении при  $P > L$  показатель  $K$  можно называть региональным, а при  $P < L$  — локальным. Точнее же следует говорить о региональных и локальных составляющих показателей нефтегазоносности недр. В зависимости от конкретных условий региональный показатель может

превратиться в локальный и наоборот. Так, в газогеохимической зоне углеводородных газов метан и его гомологи рассматриваются как региональные показатели, а в зоне азотных газов — как локальные. В тех случаях, когда  $P \approx L$ , можно выделить третью, промежуточную, пространственно-генетическую, группу показателей, в которую могут одновременно включаться показатели как первой, так и второй групп.

Региональные показатели используют для выявления зон нефтегазонакопления, а локальные — для обнаружения месторождений или отдельных залежей нефти и газа. Пространственно-генетические показатели нефтегазоносности позволяют избежать многих ошибок прогнозирования, в частности использования региональных (площадных) критериев для поиска локальных объектов (залежей нефти и газа). Особенно часто эту ошибку допускают сторонники «формализации» геологических наук. В один «котел» при этом попадают самые разнородные показатели, начиная с мощности осадочного чехла и кончая упругостью водорастворенных газов.

Региональные геохимические поля первичны по отношению к локальным. Дальнейшая направленность развития их такова, что контрастность локальных полей повышается, а региональных понижается. В силу различной фильтрационной и геохимической подвижности газообразной, жидкой и твердой фаз все геохимические поля зональны. Геохимические показатели относятся к категории вещественных, поэтому в отличие от некоторых геофизических (например, волновых) полей геохимические поля могут быть полностью охарактеризованы изменением концентрации газообразных, жидких и твердых компонентов.

Сфера действия региональных и локальных показателей нефтегазоносности не совпадают как в плане, так и в объеме, что обусловлено зональностью структур геохимических полей. На основании этого положения можно сделать следующие выводы.

1. В пределах нефтегазоносных территорий (бассейнов) различные районы и подрайоны должны характеризоваться различным набором эффективных региональных показателей нефтегазоносности. Так, для района *A* (рис. 14, *a*) информативны показатели 2 и 3, причем показатель 2 более информативен, чем показатель 3 (сфера действия показателя 2 меньше сферы действия показателя 3). Для района *B* информативны все три показателя, причем в порядке убывания информативности они располагаются следующим образом:  $1 > 2 > 3$ .

Из рассмотрения рис. 14, *a* также видно (ср. районы *A* и *B*), что чем крупнее исследуемая территория, тем большее количество геохимических полей она охватывает, следовательно, тем большее число показателей будет принимать участие в формировании признаков продуктивности и тем более будет усредняться, нивелироваться роль различных показателей. Этую

закономерность впервые подметил А. И. Холин [365]. Им же показано, что чем меньше район исследований, тем рельефнее проявляется значение отдельных факторов. В частности, А. И. Холиным к числу наиболее информативных в Восточном Предкавказье отнесены тип разреза, мощность покрышки, стратиграфический объем, продуктивность подстилающих отложений и горизонтальный градиент силы тяжести, в Западном Предкавказье — площадь структуры, возраст подстилающих отложений, амплитуда структуры, доля коллекторов и напряженность магнитного поля.

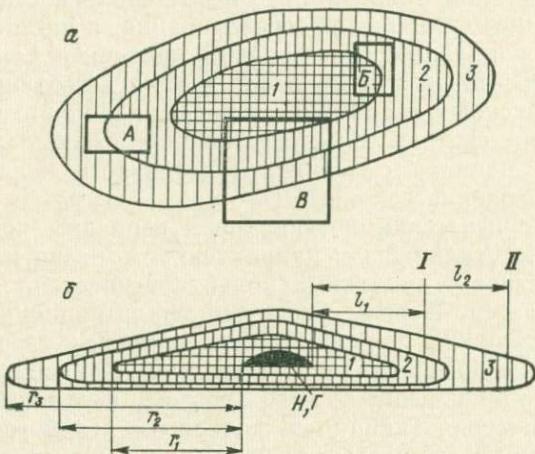


Рис. 14. Зависимость эффективных показателей нефтегазоносности от пространственного положения района исследований и расстояния до залежи.

Геохимические поля: *α* — региональные, *β* — локальные. *A—B* — районы исследований; *H, Г* — нефтяная или газовая залежь; *I—II* — точки наблюдений; *1—3* — соответственно разнородные геохимические поля.

2. Набор эффективных локальных показателей нефтегазоносности зависит от расстояния до залежи нефти или газа (рис. 14, *б*). Так, на расстоянии  $l_1$  эффективны показатели 2 и 3, причем наиболее информативен показатель 2 ( $r_2 < r_3$ ), а на расстоянии  $l_2$  эффективен только показатель 1.

Эту закономерность можно проиллюстрировать следующим примером. На территории Днепровско-Донецкой впадины в зоне азотных газов в 1,5 км от залежи нефтяных углеводородов среди газовых показателей информативен только метан, на расстоянии 0,9—1,0 км число эффективных показателей пополняется газонасыщенностью пластовых вод, а на расстоянии 0,7—0,8 км наблюдается резкое возрастание суммы тяжелых углеводородов.

Структура локальных геохимических полей резко изменяется при переходе из зоны азотных газов в нижезалегающие. Это

хорошо видно из рассмотрения данных табл. 41, в которой приведены максимальные расстояния, на которых проявляется влияние залежи на различные газовые показатели с учетом фоновых значений в пределах вертикальных газогеохимических зон Днепровско-Донецкой впадины.

Таблица 41

Максимальные расстояния, м, проявления газовых показателей

Зона газов	Газовый показатель		
	CH <sub>4</sub>	$\Sigma$ ТУ	$V_r$ , см <sup>3</sup> /л
Азотных	1600	800	1200
Смешанных	600	700	500
Углеводородных	200	100	100

Локальные газовые поля имеют максимальные размеры в пределах зоны азотных, а минимальные — углеводородных газов.

Локальные показатели нефтегазоносности по сравнению с региональными являются высокоградиентными как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. Горизонтальные градиенты некоторых газовых показателей для ряда нефтяных и газовых месторождений Днепровско-Донецкой впадины даны в табл. 42.

Таблица 42

Горизонтальные градиенты состава водорастворенных газов и газонасыщенности подземных вод нефтяных и газовых месторождений Днепровско-Донецкой впадины

Месторождение	Градиенты, %/100 м *				
	CH <sub>4</sub>	ТУ	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /ТУ	Газонасыщенность, см <sup>3</sup> /л
Шебелинское	-5,5	-1,8	+9,0	+14,0	-125,0
Сливаковское	-9,4	-	+8,5	-	-13,0
Рыбальское	0,0	-0,9	+12,0	+1,2	-37,0
Глинско-Розбышевское	-5,0	-0,6	+1,0	+0,4	-100,0
Среднее	-5,0	-1,1	+7,6	+5,2	-69,0

\* Знаком «плюс» показаны градиенты, направленные от залежи; знаком «минус» — к залежи.

Большими горизонтальными градиентами, а следовательно, и возможностью их использования в качестве локальных

показателей, характеризуются также бензол, толуол, фенолы, фосфор (органический), аммоний и некоторые другие компоненты. Так, в Волго-Уральской области градиент, мг/л на 100 м: для бензоля 0,0001—0,05; для аммония 5—15 и т. п., а влияние залежей прослеживается на расстояниях 1200—2000 м по горизонтали и до 100—200 м по вертикали.

Даже генетически близкие показатели обладают различными горизонтальными градиентами, следовательно, их соотношения должны резко изменяться в зависимости от расстояния до залежи. Это явление авторы положили в основу разработанного ими способа установления пространственного положения нефтяной залежи. Сущность способа заключается в следующем.

Известно, что в большинстве нефтей соотношение бензола и его гомологов выражается рядом: толуол > ксиолы > бензол > этилбензол. В подземных водах этот ряд существенно изменяется: бензол > толуол > ксиолы > этилбензол. В соответствии с этими рядами с приближением к залежи нефти отношения толуол/бензол и ксиолы/бензол увеличиваются, стремясь к единице, а также повышаются градиенты концентраций бензола и его гомологов (особенно резко толуола и ксиолов) (табл. 43).

Таблица 43

Изменение соотношений и горизонтальных градиентов концентрации ароматических углеводородов в зависимости от расстояний от нефтяных месторождений Азово-Кубанского прогиба

Номер скважины	Расстояние от залежи, км			Горизонтальные градиенты концентрации, мг/100 м			
		Толуол Бензол	Ксиолы Бензол	бензола	толуола	ксиолов	этилбен- золов
1	5,0	0,10	0,02	0,012	0,002	0,002	0,0004
2	2,5	0,12	0,06	0,080	0,093	0,063	0,0013
3	1,0	0,75	0,50				

Из рассмотрения данных табл. 43 следует, что с приближением к залежи нефти отношения толуол/бензол и ксиолы/бензол увеличиваются в 7,5—25,0 раз, градиенты концентраций бензола и этилбензола — в 3,2—6,6, градиенты концентраций толуола и ксиолов — в 31,5—46,5. Зная параметры ароматических углеводородов пластовых вод, можно попытаться предсказывать расстояния до нефтяных залежей в тех случаях, когда скважина пробурена в законтурной части предполагаемого месторождения.

В нефтях отношение толуол/бензол обычно больше единицы (например, для месторождений Саратовской области оно со-

ставляет 2—5). В пластовых водах, контактирующих с залежами нефти, оно всегда меньше единицы, что объясняется более низкой растворимостью толуола в воде. На некотором расстоянии от залежей пластовые воды практически теряют толуол, ксиолы, этилбензол и содержат лишь бензол.

Локальные показатели нефтегазоносности специфичны по вещественному составу. Это либо углеводородные и неуглеводородные компоненты, мигрировавшие из залежей нефти и газа, либо продукты преобразования этих компонентов.

Еще одна особенность локальных показателей — снижение ширины зоны взаимодействия подземных вод и залежи в лобовой части [288, 316]. Лобовой и тыловой эффекты наиболее четко прослеживаются по водорастворенным газам в условиях смешенного фазового равновесия. В Волго-Уральской области эти эффекты установлены также для аммония и сульфат-иона [89]. В зависимости от динамики подземных вод в лобовых частях влияние залежей прослеживается обычно на коротком расстоянии (не более 500—1000 м), в тыловой части зона взаимодействия возрастает в 2—3 раза и часто превышает 2000—2500 м.

Как региональные, так и локальные аномалии могут быть положительными и отрицательными. Среди отрицательных наиболее характерны сульфатные. А. С. Панченко [253] описал отрицательные гелиевые аномалии, а также для Предкавказья отрицательные аномалии по метану и азоту. Аномалии аналогичного типа известны также в Урало-Поволжье. Так, на Мухановском нефтяном месторождении в водоносной части продуктивных пластов парциальное давление азота достигает 46,9—52,1, в то время как для нефтерастворенного азота оно не превышает 28,4—29,9, в единичных случаях достигая 48,2 кгс/см<sup>2</sup>. А. Н. Воронов [71] указывает на существование здесь также отрицательных гелиевых и аргоновых аномалий. Т. П. Сиван [300] и В. В. Колодий [158] описали отрицательные аномалии по водорастворенному кремнезему.

Отрицательные аномалии вокруг залежей нефти и газа не редко образуют бор, иод, химические элементы группы железа (ванадий, хром, кобальт, никель), а также цирконий, молибден и некоторые другие. Так, приkontурные воды продуктивных структур Днепровско-Донецкой владины по сравнению с «пустыми» структурами содержат бора меньше, к тому же его концентрации в большинстве случаев уменьшаются с приближением к контуру нефтегазоносности. Эта закономерность характерна и для многих залежей Волго-Уральской области. В Предуралье и Поволжье установлены также отрицательные аномалии по иоду.

Основными причинами формирования отрицательных аномалий являются различия в давлении некоторых газов в продуктивной и водоносной частях пластов, деятельность микроорганизмов, а также сорбция нефтью некоторых компонентов

пластовых вод и, возможно, выпадение минералов из растворов под влиянием «ореольных» компонентов.

Среди региональных и локальных целесообразно различать геохимические поля, сопряженные генетически и парагенетически. Такое деление (а соответственно и показателей нефтегазоносности) необходимо для правильного понимания их природы и взаимодействия. Парагенетически сопряженные поля формируются общим источником, но практически не оказывают влияния друг на друга. Генетически сопряженные поля активно взаимодействуют друг с другом.

В 1948 г. М. С. Гуревич первым сформулировал вывод о парагенезисе подземных вод и природных газов: вследствие общности условий формирования солевой и газовой составляющих они парагенетически связаны между собой, а их качественные и количественные изменения сопряжены как во времени, так и в пространстве [100].

Парагенезис подземных вод и газов в настоящее время понимается в первую очередь как парагенезис гидрохимической и газогеохимической зональностей. Так, гидрохимические зоны солевых и рассольных вод часто пространственно совпадают с зоной газов восстановительной обстановки, основной составной частью которых является метан. Естественно, речь не идет о полном совпадении.

Парагенетическая связь существует между локальными газовыми и гидрохимическими полями. Ввиду того что газовые поля наиболее тесно связаны с залежами нефти и газа, эффективность использования и информативность любого гидрохимического показателя нефтегазоносности могут быть установлены путем выявления корреляционных связей между ним и, например, газонасыщенностью подземных вод. Этот метод впервые использовал Л. К. Гуцало [104], доказавший, что в пластовых водах Днепровско-Донецкой впадины, непосредственно связанных с нефтяными и газовыми залежами, концентрация аммония прямо пропорциональна парциальному давлению растворенных в водах углеводородных газов.

Однако пользоваться этим методом надо осторожно. Наличие корреляционной связи между газонасыщенностью и содержанием какого-либо солевого компонента еще не означает, что они генетически связаны. Их взаимная корреляция обусловлена теснейшей зависимостью каждого из них с залежами нефти и газа. В этом плане мы не согласны с выводом Л. К. Гуцало, что выявленная им связь объясняется присутствием в пластовых водах углеводородов, которые повышают растворимость аммониевых солей. Не только аммоний, но и любой другой достаточно информативный гидрохимический показатель нефтегазоносности должен коррелироваться с локальными газовыми показателями, прежде всего с парциальным давлением углеводородных газов.

Корреляционную связь между газовыми и гидрохимическими показателями можно использовать для выяснения структуры геохимических полей. Так как газонасыщенность подземных вод является некоторым эквивалентом расстояния от залежи, то участок корреляционного поля, где практически теряется корреляция, будет характеризовать максимальный эффективный радиус геохимического поля данного показателя.

Генетически сопряженными являются геохимические поля карбонат-иона и эпигенетичного кальцита, водорастворенного сероводорода и вторичного пирита, водорастворенного кремния и pH воды и некоторые другие. Эти поля взаимосвязаны. Ослабление одного из них часто приводит к усилению второго и наоборот. Так, при образовании вторичных сульфидов пластовые воды могут полностью потерять сероводород, если нет источников его генерации. В некоторых случаях взаимодействие полей приводит к формированию своеобразных «кольцевых» эффектов. В литературе описаны кольцевые газовые аномалии, возникающие при интенсивном развитии углеводородокисляющих микроорганизмов над сводовой частью месторождения [221, 319]. Предполагается, что в периферийных частях структур развитие микроорганизмов тормозится вследствие отрицательного влияния избыточных количеств углекислого газа и азота, поэтому диффундирующие снизу углеводороды отчетливо прослеживаются даже выше уровня опорного геохимического горизонта.

## § 2. Геологические факторы и эффективность использования гидрогеологических показателей

Среди геологических факторов, определяющих эффективность использования показателей нефтегазоносности, в первую очередь необходимо отметить зональность геологических объектов. Понятие зональности является фундаментальным и универсальным в науках о Земле. Вполне естественно, что закону зональности подчиняются также показатели нефтегазоносности.

Мы выделяем две качественно различные вертикальные зоны показателей нефтегазоносности — верхнюю и нижнюю [42]. Верхняя зона совпадает со сферой действия факторов гипергенеза. В общегидрогеологическом аспекте она параллелизуется со сферой деятельности подземных вод инфильтрационного происхождения и, следовательно, с верхними гидрохимическими зонами, в гидродинамическом аспекте — с зонами активного и замедленного водообмена.

Нижняя зона совпадает со сферой действия факторов ката генеза и метаморфизма: в общегидрогеологическом аспекте — со сферой геологической деятельности подземных вод седиментационного и метаморфического происхождения и, следовательно, с нижней гидрохимической зоной соленых и рассольных вод; в гидродинамическом аспекте — с зоной застойных

подземных вод, а точнее с зоной затухающей или угасшей флюидогеодинамической активности. Газовый состав подземных вод этой зоны характеризуется, как правило, минимальным содержанием неуглеводородных компонентов.

Для верхней зоны целесообразно использовать комплекс показателей, связанных с разрушением залежей нефти и газа, т. е. прямых и косвенных показателей существования залежей нефти и газа. В нижней зоне процессы разрушения залежей играют подчиненную роль. Здесь мы сталкиваемся в основном с комплексом показателей условий, благоприятных для формирования и сохранения залежей нефти и газа. Сфера действия показателей нефтегазоносности различны в пределах верхней и нижней зон: в верхней зоне геохимические аномалии чаще всего расположены над нефтяными и газовыми залежами, а в нижней — в пределах пластов, содержащих залежи.

В пределах верхней зоны эффективность использования геохимических показателей нефтегазоносности уменьшается снизу вверх, что обусловлено резким усилением воздействия факторов гипергенеза, а также весьма активной динамикой подземных вод. На некоторой глубине от дневной поверхности можно выделить уровень, выше которого практически все показатели нефтегазоносности становятся неэффективными. Ниже этого уровня залегает опорный геохимический горизонт [322], в пределах которого четко прослеживаются геохимические эффекты от залежей нефти и газа.

В качестве опорного геохимического горизонта может быть использована граница между зонами активного и замедленного водообмена, в грубом приближении определяемая по глубине местного эрозионного вреза гидрографической сети. В ряде случаев удовлетворительные результаты получены при использовании в качестве опорного горизонта первого от дневной поверхности регионально выдержанного водоупора. При более точных построениях целесообразно воспользоваться соотношением

$$Pe = (v \sqrt{k})/D,$$

где  $Pe$  — число Пекле;  $v$  — скорость фильтрации, см/сек;  $k$  — проницаемость, см<sup>2</sup>;  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии, см<sup>2</sup>/сек.

Известно, что при значениях числа Пекле более 1 преобладает конвективный перенос вещества, а менее  $10^{-2}$  — диффузионный. Опорный геохимический горизонт должен характеризоваться числом Пекле меньше единицы.

В нефтегазоносных бассейнах с хорошо выраженным верхними гидродинамическими зонами опорный горизонт залегает на глубинах до 500—1000 м. В условиях Предкарпатья (Внутренняя зона) этот горизонт приурочен к глубинам 10—25, а в Днепровско-Донецкой впадине — 200—300 м [42]. Более

благоприятные условия для проведения прямых приповерхностных поисков залежей нефти и газа в Предкарпатье определяются высокой степенью дислоцированности (как пликативной, так и дизъюнктивной) пород и небольшой мощностью зоны активного водообмена.

Границы между вертикальными зонами показателей нефтегазоносности могут быть определены в результате анализа формирования плотности нефтей. Для этих целей были разработаны и использованы диаграммы зависимости «глубина залегания—плотность нефти» [145]. Для построения диаграмм необходимо установить количество точек, приходящихся на один условный квадрат (например, 1 см<sup>2</sup>) площади диаграммы. Указанным графическим способом Г. Ю. Валуконосом были обобщены материалы по плотности нефтей Кавказа и Волго-Уральской провинции. При построении диаграмм использовано 1320 определений. Области максимальной плотности точек наглядно иллюстрируют «правило Бартона», заключающееся в закономерном уменьшении плотности нефтей с глубиной. На одних и тех же глубинах нефти геосинклинальных областей легче нефти платформ. При уменьшении глубин до 2400—2600 (Волго-Уральская провинция) и 1800—2000 м (Кавказ) разброс точек резко увеличивается. Это обусловлено, по нашему мнению, наличием весьма пестрых геохимических обстановок, в первую очередь различным составом и гидродинамическим состоянием подземных вод в верхних частях осадочных толщ.

Этот вывод подтверждается исследованиями других авторов. Так, А. К. Котиной [166] для Волго-Уральской провинции отмечены значительные изменения плотности нефтей, приуроченных к пологим крыльям складок, что вызвано, по ее мнению, большей степенью воздействия на нефть контактирующих с ней пластовых вод. В пользу окислительной гипотезы формирования свойств нефтей весьма категорично высказался А. М. Волков [66]. П. И. Мотовилов с соавторами [169] указывали, что при формировании тяжелой нефти на Ярегском месторождении (Юго-Восточное Притиманье) микрофлорой было разрушено 50—55 млн. т нефти.

Влияние гипергенных факторов обуславливает утяжеление нефти вверх по разрезу и подтверждается следующими фактами.

1. В верхних частях разрезов осадочных толщ, т. е. в зоне влияния гипергенных факторов, наблюдается резкое утяжеление нефтей, что связано с процессами их окисления и накопления азоторганических соединений. Наиболее отчетливо воздействие гипергенного фактора проявляется с глубин 1000—1200 м; именно на этих глубинах появляется вторая ветвь плотностей.

2. Во многих районах мира известны столь тяжелые и вязкие нефти, что эксплуатация их возможна только шахтным способом. Естественно предположить, что формирование залежей

таких нефтей могло происходить лишь при условии их меньших плотности и вязкости, чем существующие.

3. Для одного и того же гипсометрического уровня плотность нефтей зависит от их массы в залежи: чем больше масса нефти, тем ниже ее плотность.

4. Более тяжелые нефти при прочих равных условиях характерны для водоплавающих залежей. Это явление доказано на примере залежей нефти Туймазинского, Мухановского, Серафимовского и других месторождений Урало-Поволжья.

5. Более плотные нефти приурочены к песчаным пластам разреза, а более легкие — к глинистым. Это явление впервые подмечено на нефтяных месторождениях Апшеронской области и объясняется более благоприятными условиями протекания гидрогенных процессов в пластах с лучшими коллекторскими свойствами.

При использовании газовых показателей необходимо учитывать газогеохимическую зональность подземных вод и пород. Л. М. Зорькин и др. [89] рассмотрели зависимость геохимического фона в пределах различных газогеохимических зон для таких показателей, как состав и упругость  $p_g$  водорасторвенных газов, газонасыщенность вод  $V_g$  и коэффициент насыщения вод газами  $p_g/p_w$ . Данные этих авторов применительно к условиям Днепровско-Донецкой впадины приведены в табл. 44.

Таблица 44

Верхний предел фона для различных газогеохимических зон  
Днепровско-Донецкой впадины

Зона газов	Газовый показатель				
	$\text{CH}_4, \%$	$\sum \text{ТУ}, \%$	$V_g, \text{ см}^3/\text{л}$	$p_g, \text{ кгс}/\text{см}^2$	$p_g/p_w$
Азотных	20,0	1,8	156	29,4	0,14
Смешанных	55,6	8,4	306	55,0	0,44
Углеводородных	96,7	4,8	994	154,0	0,86

Согласно данным этой таблицы контрастность газовых показателей нефтегазоносности повышается при переходе от зоны углеводородных газов к зоне азотных. Допустим, что при опробовании водоносного горизонта получены следующие данные:  $\text{CH}_4 = 35\%$ ,  $\sum \text{ТУ} = 3,0\%$  и  $p_g/p_w = 0,25$ . Если вода относится к зоне азотных газов, то эти данные свидетельствуют о наличии залежи нефти или газа. Если же вода приурочена к нижним газогеохимическим зонам, то эти данные будут указывать на вероятное отсутствие скоплений нефти или газа.

Табл. 44 — наглядный пример отмеченной выше взаимосвязи между региональными и локальными показателями нефтегазо-

носности недр. Ее данные подтверждают правильность сформулированного нами положения о двух составляющих любого критерия нефтегазоносности. На самом деле, в зоне углеводородных газов газовые показатели могут рассматриваться только как региональные, так как не дают контрастных локальных аномалий. В зоне азотных газов, наоборот, они образуют высококонтрастные аномалии, локализованные вокруг залежей нефти и газа, что исключает возможность их использования в качестве региональных.

По данным математико-статистических исследований [89, 313] от газогеохимической зональности зависит также относительная поисковая информативность газовых показателей. Так, для зоны смешанных газов по падению информативности эти показатели располагаются в ряд:  $TU \rightarrow CH_4 \rightarrow p_r \rightarrow V_r$ . В зоне углеводородных газов положение показателей в ряду существенно меняется:  $p_r \rightarrow CH_4 \rightarrow V_r \rightarrow TU$ . Характерно, что с повышенной газонасыщенностью пластовых вод коррелируются относительно высокие концентрации таких компонентов пластовых вод, как аммоний, бензол и некоторые другие.

Вертикальную зональность органических гидрохимических показателей нефтегазоносности рассмотрим на примере водорастворенных органического фосфора и бензола. На глубинах 2000—3000 м и более контурные воды содержат очень мало органического фосфора (в среднем не более 0,1 мг/л). В зоне действия факторов гипергенеза (интервал глубин 0—100 м) его концентрации резко возрастают, достигая 1 мг/л и более при модальном значении 0,7—0,9 мг/л.

Следует отметить, что указанная закономерность характерна лишь для подземных вод, контактирующих с газом, конденсатом, а также нефтью, плотность которой не превышает 0,87—0,89 г/см<sup>3</sup>. В законтурных водах залежей утяжеленных и тяжелых нефтей содержание органического фосфора снижается до фоновых значений. Этот факт хорошо согласуется с выводами других авторов [129, 130] о том, что в законтурные воды поступают органические соединения фосфора, связанные с самыми легкими светлыми фракциями нефтей, а основная масса органического фосфора со смолисто-асфальтеновыми компонентами нефтей, а также с их более высокотемпературными фракциями. Она представлена труднорастворимыми соединениями, которые практически не участвуют в обмене между нефтью и контактирующей водой.

Содержание бензола в пластовых водах близ контура нефтегазоносности резко уменьшается на небольших глубинах. Залежи нефти и газа, приуроченные к глубинному интервалу 3000—4000 м и более, характеризуются модальными значениями водорастворенного бензола 0,5—0,7 мг/л. В зоне действия гипергенетических факторов (интервал 0—1000 м) наиболее типичны содержания водорастворенного бензола до 0,1 мг/л. Это явление, по

нашему мнению, объясняется резким понижением растворимости бензола в воде при температурах, господствующих в зоне гипергенеза.

Л. М. Зорькин с соавторами [89] с целью зонального использования гидрогоеохимических показателей нефтегазоносности рекомендуют выделять обстановки фазового равновесия между залежами и подземными водами. Они различают три обстановки: наличия, нарушенного (смещенного) и отсутствия фазового равновесия. Эти обстановки проще всего диагностируются по коэффициенту  $p_g/p_v$ : для первой обстановки оно равно 0,4—1,0, для второй — 0,2—0,4, для третьей — менее 0,2. Залежи нефти и газа наиболее четко фиксируются в условиях третьей обстановки, так как чуждая залежам среда способствует интенсивному взаимодействию нефтяных углеводородов и пластовых вод.

Однако только газовый фактор не может полностью характеризовать геохимическую обстановку равновесия (или отсутствия равновесия) между залежами нефти и газа. Так, типично нефтеносным районам высокие значения отношения  $p_g/p_v$  не характерны. С другой стороны, значения  $p_g/p_v$ , приближающиеся к единице, могут возникнуть вследствие погружения уже сформированной залежи на большие глубины и т. п.

С учетом вышеизложенного мы предлагаем видоизмененную схему выделения геохимических обстановок залежей нефти и газа (табл. 45), уточняющую геохимическую природу вертикальных зон показателей нефтегазоносности.

Таблица 45

Геохимические обстановки залежей нефти и газа  
и критерии их выделения

Геохимическая обстановка	Критерии выделения обстановок
Гипергенно-смешенная	$p_g/p_v < 0,2 \div 0,4$ ; ореолы углеводородных газов в газах других геохимических обстановок; наличие продуктов разрушения (окисления) нефти и газа в ореолах
Равновесная	$p_g/p_v = 0,4 \div 1,0$ ; слабое проявление газовых ореолов; наличие в гидрохимических ореолах остаточных компонентов — следов формирования залежей нефти и газа
Катагенно-смешенная	$p_g/p_v = 0,4 \div 1,0$ ; газовые ореолы катагенного происхождения; появление гидрохимических продуктов катагенного превращения нефти

На эффективность использования гидрогоеохимических показателей нефтегазоносности существенное влияние оказывает также литолого-геохимический фактор. Известно, например, что повышенные концентрации иода характерны для вод горизон-

тов, породы которых обогащены органическим веществом морского происхождения. В Урало-Поволжье такие горизонты тяготеют к карбонатным отложениям верхнего девона и нижнего карбона. В то же время здесь известны месторождения нефти, контурные и законтурные воды которых обеднены иодом. В Балтийской синеклизе повышенные концентрации последнего отмечены в пластовых водах непродуктивных мезозойских отложений, а типичные нефтяные воды относительно обеднены им.

Влияние литолого-геохимического фактора существенно скавывается и на содержании в пластовых водах сульфат-иона. Впервые эту закономерность на примере подземных вод Волго-Уральской области отметила В. А. Кротова [177].

Впоследствии было доказано, что с литологией пород весьма тесно связаны и некоторые другие компоненты, например бор. В ряде районов (Предуральский прогиб, Прикаспийская впадина и др.) аномально-высокие концентрации бора ассоциируют с участками развития соленосных отложений.

Итак, в настоящее время более или менее ясно, что при нефтегазопоисковом районировании целесообразно различать следующие литолого-геохимические комплексы терригенно-хемогенных отложений, определяющие поведение таких гидрохимических показателей, как иод, бор, сульфат-ион и некоторые другие:

- 1) бедные органическим веществом и практически не содержащие сульфатно-галогенных пород;
- 2) содержащие пласти пород, обогащенных органическим веществом;
- 3) содержащие сульфатно-галогенные породы.

Эффективность использования некоторых показателей нефтегазоносности зависит и от термодинамических условий недр, причем наибольшее значение имеет температурный фактор. При температурах, превышающих 70°C, в подземных водах практически исчезают микроорганизмы, следствием чего является, например, прекращение процессов сульфатредукции. Поэтому при высоких температурах залежи могут контактировать с пластовыми водами, насыщенными сульфатами. Рост температуры обусловливает также резкое повышение растворимости некоторых компонентов нефтей, например бензола. В практических целях применительно к задачам поисков залежей нефти и газа целесообразно выделять два температурных пояса: до 70 и выше 70°C.

Исключительно важное значение для правильного использования показателей нефтегазоносности имеют метаморфизационные параметры подземных вод (ионные и солевые отношения), а также принадлежность последних к тому или иному химическому типу, к той или иной гидрохимической зоне.

В некоторых случаях общая минерализация и химический тип воды практически не зависят от наличия или отсутствия

в недрах залежей нефтяных углеводородов. На это применительно к условиям Урало-Поволжья указывают Л. М. Зорькин и др. [89]. В то же время даже в Волго-Уральском нефтегазономном бассейне поисковая значимость многих гидрохимических показателей нефтегазоносности теснейшим образом связана с минерализацией и химическим типом подземных вод. К числу показателей относится содержание кальция, брома, бора, наftenовых кислот и некоторых других компонентов. Кальций и бром накапливаются в водах хлоркальциевого типа, а бор и наftenовые кислоты — содового.

Связь этих показателей с минерализацией важно учитывать еще и потому, что минерализация пластовых вод на различных расстояниях от залежей нефти и газа во многих случаях не остается постоянной. Р. И. Рустамов и Н. М. Гариков [286] на примере некоторых горизонтов подкирмакинской свиты Сурганского и Карабухурского месторождений показали, что подземные воды, непосредственно контактирующие с нефтью и газом, более минерализованы, чем контурные, крыльевые и депрессионные. А. Б. Цатуриянц и М. З. Рачинский [366] указывают на опреснение пластовых вод в пределах контура продуктивности газоконденсатных залежей. При понижении минерализации с удалением от контура продуктивности будет наблюдаться также уменьшение содержания некоторых компонентов подземных вод (отрицательные гидрохимические аномалии).

Химический тип подземных вод существенно влияет также на содержание и состав водорастворенного органического вещества. При смене гидрокарбонатно-натриевых вод хлоркальциевыми среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  понижается с 27,1 до 11,3 мг/л, коэффициент  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  — с 52,5 до 15,2, а встречаемость наftenовых кислот, определенных турбидиметрическим способом, — с 83 до 26% [43, 145]. В. В. Колодий [157] указывает на резкую обогащенность (до 3 г/л) нефтяных вод гидрокарбонатно-натриевого типа наftenовыми кислотами. На Северном Кавказе щелочные воды нефтяных и газовых месторождений содержат до 10 мг/л фенолов, в то время как в нефтяных водах хлоркальциевого типа Урало-Поволжья их концентрации не превышают 1,0—1,5 мг/л.

По характеру взаимосвязи с минерализацией и химическим типом воды можно наметить две группы гидрохимических показателей: сильно зависимые и слабо зависимые. К первой группе относятся кальций, бор, стронций, ко второй — иод, аммоний. Если о нефтегазопоисковом значении показателей второй группы можно судить без учета метаморфизационных параметров подземных вод, то для показателей первой группы это допустимо лишь в случаях, когда не обнаружено связи между минерализацией и химическим типом воды, с одной стороны, и наличием или отсутствием залежей нефти и газа — с другой.

В свою очередь степень минерализации и химический тип подземных вод в значительной мере определяются их динамикой. В. И. Гуревич [99] отметил влияние динамики подземных вод на условия геохимического поведения бора: накапливается этот элемент в областях застоя, а наибольшие относительные содержания его обнаружены в областях разгрузки. Существенным влиянием гидродинамического фактора объясняется трансформация формы газовых и геохимических ореолов вокруг залежей нефти и газа (лобовой и тыловой эффекты).

Количественные значения многих показателей зависят также от характера и типа скоплений нефтяных углеводородов, состава нефти, газа и газоконденсата. Геохимические поля вокруг газовых залежей отличаются от таковых вокруг залежей нефти. Некоторые геохимические показатели специфичны по отношению к залежам сухих и жирных углеводородных газов, тяжелых и легких нефтей и т. п. Все это позволяет говорить о геохимических и гидрохимических показателях раздельного прогнозирования нефтегазоносности и качества нефти. Среди этих показателей наиболее интересны содержание в составе газов суммы тяжелых углеводородов ( $\Sigma$  ТУ), а также коэффициент сухости газов  $\text{CH}_4/\text{TU}$ .

С целью раздельного прогнозирования нефтегазоносности недр нами изучены содержания тяжелых углеводородов в составе свободных газов каменноугольных и более молодых отложений Днепровско-Донецкой впадины. С приближением к Донбассу отмечается закономерное увеличение степени метаморфизма углеводородных газов каменноугольных отложений. Наиболее метаморфизованы свободные газы Шебелинского, Ефремовского, Верхнеланновского и Краснопоповского газовых месторождений ( $\Sigma$  ТУ = 3–6%). Изолинии равных содержаний тяжелых углеводородов делят Днепровско-Донецкую впадину на три области распространения залежей: газовых (ТУ до 6), нефтегазовых (6,0—15,0%), нефтяных и нефтегазовых залежей (свыше 15,0%).

Для свободных газов меловых, триасовых и пермских отложений аналогичная катагенетическая зональность наблюдается лишь в районе месторождений Качановское, Рыбальское, Бельское, где прослеживается четкое увеличение содержания тяжелых углеводородов в составе свободных газов при движении на север и северо-запад. Для остальной территории картина распределения тяжелых углеводородов прямо противоположна вышеописанной. В центральной части Днепровско-Донецкой впадины вырисовывается крупная замкнутая аномалия повышенных содержаний ТУ, охватывающая месторождения Ефремовское, Западно-Медведовское, Западно-Крестищенское, Верхнеланновское и Западно-Сосновское. Формирование этих газов обусловлено перетоками из нижезалегающих отложений. Такой механизм их формирования подтверждается сходством состава

свободных газов из каменноугольных и более молодых отложений, а также совпадением газовой аномалии с отрицательной геотермической, возникшей в результате охлаждающего влияния расширяющегося газа [46]. Газовые месторождения на территории Днепровско-Донецкой впадины вообще характеризуются относительно пониженными (на 5—10°C по отношению к фону) пластовыми температурами [46].

Аналогичные описанным выше закономерности прослеживаются и для растворенных в подземных водах газов, хотя относительные доли тяжелых углеводородов в составе газов в целом уменьшаются в 2—3 раза. Так, если для свободных газов наиболее типична  $\Sigma \text{ТУ} = 8 \div 10$ , то для водорастворенных — 2—4%. Контурные воды такой типично газоносной области, как Внешняя зона Предкарпатского прогиба, содержат всего доли процента тяжелых углеводородов, в то время как аналогичные воды внутренней зоны ими резко обогащены (2—8%).

Для раздельного прогнозирования нефтегазоносности недр представляет интерес определение отношения и изомерных форм бутана и пентана (табл. 46). Нами изучены геохимические коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  на территории Покутских Карпат (юго-восточная часть Внутренней зоны Предкарпатского прогиба) и показано, что прогнозируемое соотношение газовых (газоконденсатных) залежей к нефтяным для больших глубин выражается соотношением 3:1 [40]. Это соотношение хорошо согласуется с современными представлениями о фазовом состоянии нефтяных углеводородов на глубинах, превышающих 4500—5000 м. А. С. Зингер и Т. Э. Кравчик [131] доказали, что контурные воды нефтяных и газонефтяных месторождений в отличие от газов содержат растворимые спирты (от 1,0 до 8,4 мг/л).

Таблица 46

Значение отношений изомерных и нормальных форм бутана и пентана для залежей различного типа  
(данные ВНИИЯГГ)

Тип залежи	$K_1 = \frac{i = \text{C}_4\text{H}_{10}}{\text{n}-\text{C}_4\text{H}_{10}}$	$K_2 = \frac{i = \text{C}_5\text{H}_{12}}{\text{n}-\text{C}_5\text{H}_{12}}$
Нефтяная	0,1—0,8	0,1—1,5
Газовая	0,8—2,1	1,0—2,4
Газоконденсатная	0,6—1,0	0,8—1,9

Предсказание типа залежи может осуществляться и по неуглеводородным компонентам газов. О. И. Серебряков и Д. Л. Федоров [299], например, указывают на возможность прогнозирования оторочек нефти по высокому содержанию в пластовых газах углекислого газа (1,8% и более).

Б. Б. Митгарц [218] на примере Ферганского нефтегазоносного бассейна показала, что содержание брома, иода, бора и аммония увеличивается с приближением к нефтегазовым залежам. Однако в подошвенных водах нефтяных залежей их значительно меньше, чем в подошвенных водах газовых залежей. В противоположность этому в подошвенных водах газовых залежей вообще исчезают нафтеновые кислоты, а также понижается гелий-argonовое соотношение. В Северо-Восточном Предкавказье в водах приконтактовой зоны газоконденсатных месторождений содержание нафтеновых кислот выше, чем в таких же водах нефтяных месторождений. Концентрации битумоидов (до 31,5 мг/л) в водах, контактирующих с нефтяными залежами Дагестана, в 30 раз больше, чем в ореолах газовых залежей.

Л. А. Гуляева и др. [96] установили, что свыше 90 % бора в нефтях приходится на смолы, причем основная часть бора (67,8 %) обнаружена в омыляемых компонентах. Следовательно, бором могут обогащаться пластовые воды, контактирующие с высокосмолистыми нефтями, содержащими в повышенных количествах карбоновые кислоты, фенолы и другие кислые компоненты.

А. С. Зингер [129], М. А. Мухамеджанов, Н. В. Федорина [224] и другие авторы показали существование обратной связи между плотностью нефтей и содержанием в пластовых водах бензола. По С. С. Когану и Н. А. Битковой [155], из легкой фракции нефти в воду переходит меньшее количество нелетучих компонентов. Количество фенолов в водах возрастает с увеличением содержания в нефтях фракций ароматических углеводородов, выкипающих при температурах от 200 до 400°C [129]. Содержание углерода водорастворенных битумных веществ возрастает с понижением плотности газоконденсата и уменьшением в его составе ароматических углеводородов [295]. Хорошо известна также связь нафтеновых кислот с нефтями, обогащенными нафтеновыми углеводородами.

Систематизация основных факторов и показателей нефтегазоносности, определяемых ими, приведена в табл. 47.

Из рассмотрения данных этой таблицы видно, что некоторые показатели определяются совокупным действием 2–3 и большего числа геологических факторов. Однако сферы действия этих факторов в пространственном отношении не совпадают. И в этом заключается еще одна трудность комплексного подхода к использованию показателей нефтегазоносности. Кому же фактору отдавать предпочтение?

Наиболее общими среди перечисленных факторов являются геохимическая (в том числе гидро- и газогеохимическая) и гидродинамическая зональности. Следовательно, именно они могут быть положены в основу выделения участков (районов, подрайонов) с относительно однородными геолого-геохимическими

Таблица 47

Геологические и гидрогеологические факторы, определяющие однородность условий использования некоторых показателей нефтегазоносности

Факторы	Показатели
Геохимическая и гидродинамическая зональность	Связанные с разрушением залежей нефти и газа; условий формирования и сохранения залежей нефти и газа
Газогеохимическая зональность	Газовые (газонасыщенность подземных вод, коэффициент насыщения вод газами, состав газов и др.)
Литолого-геохимический облик пород	Сульфат-ион, иод, бор
Термодинамические условия	Сульфат-ион, бензол, органическое вещество
Минерализация и химический тип воды	Кальций, бром, бор, органическое вещество, нафтеновые кислоты, фенолы
Динамика подземных вод	Лобовой и тыловой эффекты
Тип скоплений нефтяных углеводородов, состав нефтей и газов	Метан, сумма тяжелых углеводородов, коэффициент СН <sub>4</sub> /ТУ, отношения изомерных и нормальных форм бутана и пентана, некоторые неорганические и органические компоненты (аммоний, бор, нафтеновые кислоты, бензол, фенолы и др.)

и гидрогеологическими условиями. Комплексное использование показателей нефтегазоносности в пределах таких участков наиболее эффективно. Если же районирование производится по какому-либо одному показателю, границы между участками проводят на основе его связи с конкретными геологическими факторами, используя данные табл. 47.

### § 3. Районирование по комплексу гидрогеологических показателей с использованием математических методов

Проблема районирования — одна из центральных в геологии. В широком понимании к процедуре районирования может быть сведено выделение не только «областей», «провинций», «регионов», «поясов», но и разбиение геологического пространства на «этажи», «зоны», оконтуривание «аномалий», «месторождений» и т. п.

Районирование в геологии может использоваться в двух аспектах: как метод исследования, выявления закономерностей и как результат, закономерность. Так, исследование взаимоотношений залежей нефти и газа с определенными структурными,

литолого-фациальными, геохимическими, гидрогеологическими и термодинамическими зонами используется как критерий, метод при поисках скоплений нефтяных углеводородов. Установленная связь углеводородных, геомикробиологических и других геохимических аномалий с залежами нефти и газа позволяет рассматривать районирование (т. е. выделение перспективных зон, аномалий) как конечный (или промежуточный) результат. По Ю. А. Воронину и О. С. Козловой [70], в процессе районирования различают два основных этапа: разделение объектов на пространственно-связные группы и оконтуривание этих групп.

Районирование в геологии в ряде случаев производится на основе интуиции. Учитывая это обстоятельство, упомянутые выше авторы построение алгоритмов и программы для районирования предлагают осуществлять в двух направлениях: путем подражания действиям специалистов и путем математической постановки задач. В первом случае оценка качества районирования проводится на основе сравнения результатов, полученных на ЭВМ и вручную, во втором — на основе заранее сформулированного критерия качества, вытекающего из целей выделения. Ю. А. Воронин и О. С. Козлова пишут: «Никаких естественных районов, выделенных самой природой, нет. Выделение районов определяется целью». Отсюда логически вытекает и другой вывод этих авторов: «...районирование не является классификацированием» [70, с. 182, 194].

С такими утверждениями вряд ли можно согласиться. В лучшем случае они означают, что районы в объективной реальности не существуют, а возникают лишь в воображении субъекта, задающегося определенной целью. Как быть в таком случае с джунглями тропиков, которые почему-то не простираются севернее и южнее определенной полосы, или с залежами нефти и газа, полностью «игнорирующими» обширные пространства кристаллических щитов, или с вулканами, огненные излияния которых неизвестны в современную эпоху на Русской платформе? Очевидно, естественные районы существуют независимо от того, как мы их районируем и какие цели ставим при этом.

Представления, развивающиеся Ю. А. Ворониным с соавторами, противоречат принципу естественной зональности оболочки Земли, прежде всего ее ландшафтной оболочки. По причине зонального распределения солнечной лучистой энергии на Земле, как известно, зональны температура воздуха, воды и почвы, испарение и облачность, атмосферные осадки, барический рельеф и системы ветров, свойства воздушных масс, климаты, характер гидрографической сети и гидрологические процессы, особенности геохимических процессов, выветривания и почвообразования, типы растительности и жизненные формы растений и животных, скульптурные формы рельефа, географические ландшафты и многие другие объекты. Напомним, что

первооткрыватель географической зональности В. В. Докучаев это явление относил к числу универсальных и называл мировым законом.

В свете сказанного процедуру районирования следует понимать как выделение объективно существующих и качественно отличающихся друг от друга пространственно-связных групп. Признание объективного существования районов в геологии отнюдь не означает, что они всегда очевидны. Можно привести бесконечное число примеров, свидетельствующих о том, что границы между районами расплывчаты и разными авторами проводятся по-разному. Однако это обусловлено не отсутствием разделения природных объектов по качеству, а несовпадением качественных границ по отдельным свойствам, которые характеризуют данные объекты. Напомним, что естественные районы и зоны признаются большинством исследователей как в геологии (геотектоника, металлогения, гидрогеология и пр.), так и в смежных областях знаний (климатология, почвоведение и пр.).

В качестве наиболее близкого нам примера вкратце рассмотрим проблему нефтегазогеологического районирования. В Советском Союзе, как известно, сложились два направления: одно из них основывается на учении о нефтегазоносных бассейнах (И. О. Брод и его ученики), другое — на учении о нефтегазоносных провинциях (А. А. Бакиров, Н. Ю. Успенская и др.). При районировании по принципу нефтегазоносных бассейнов делается упор на генетическую сущность особенностей распределения скоплений нефти и газа. Районирование по принципу нефтегазоносных провинций заключается в установлении сходства условий распространения скоплений нефти и газа разного ранга в земной коре. Однако если сравнить карты, составленные сторонниками разных направлений, в глаза бросается общность многих элементов на этих картах (размеры, конфигурация и т. п.). Это обусловлено прежде всего тем обстоятельством, что нефтегазогеологическое районирование производится на базе объективно существующих геотектонических элементов и зонально протекающих процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Из признания объективной реальности районов вытекает вывод, имеющий принципиальное значение в методическом плане: выделение районов может осуществляться на базе естественных классификаций. При использовании математических методов решают задачи распознавания образов и группирования. Отыскивают объект, характеризующийся комплексом фиксированных свойств, присущих естественным районам. Стандартная задача группирования сводится к конструированию объектов с фиксированными свойствами. Для решения проблемы районирования в нефтегазопоисковых целях более пригодны задачи первого типа (распознавания образов). Задачи второго типа (группиро-

вания) более эффективны в тех случаях, когда на изученных территориях еще неизвестны промышленные скопления нефтяных углеводородов.

Так как районирование целесообразно производить на базе естественных классификаций, то в пределах любого нефтегазоносного бассейна могут быть выделены четыре района: 1) благоприятных условий накопления и преобразования органического вещества; 2) первичной миграции битумоидов и нефтяных углеводородов; 3) формирования залежей нефти и газа; 4) существования залежей нефти и газа в настоящее время.

Указанные районы нередко располагаются концентрически, взаимно накладываются, однако могут совмещаться друг с другом лишь частично. Как правило, размеры районов во всех случаях убывают в направлении от первого до последнего. Составление карты районирования — первый этап прогнозирования нефтегазоносности недр. Наиболее перспективными при этом являются третий и четвертый районы, в пределах которых необходимо сосредоточить основные объекты поисково-разведочных работ на нефть и газ. Следующий этап прогнозирования заключается в выявлении локальных геохимических полей, а также в использовании методов распознавания образов применительно к локальным объектам (потенциальным ловушкам структурного и неструктурного типа). По пространственно-генетическому признаку на первом этапе используются в основном региональные критерии, на втором — локальные.

В специальной литературе описаны и другие схемы нефтегазопоискового районирования, основанные на генетическом принципе. К числу наиболее интересных мы относим схему Г. П. Якобсона [389]. Этот автор по площади нефтегазоносного водонапорного бассейна выделяет три характерные зоны условий формирования, накопления и разрушения нефти и газа, определяемые полем распределения потенциальной энергии.

1. Зона первой, наиболее ранней и полной отдачи углеводородных соединений отложениями бассейна. В общей схеме территориально соответствует центральным, внутренним частям бассейна.

2. Зона конечного приема и разрушения нефти и газа. В общей схеме приурочивается к краевым (контурым) областям бассейна.

3. Зона основного формирования и сохранения месторождений нефти и газа. Располагается между первой и второй зонами. Наиболее благоприятна для нахождения залежей.

Генетический принципложен в основу схемы нефтегеологического районирования В. Б. Оленина [242]. Согласно этому автору, выделение обособленных элементов районирования определяет процессы генерации, аккумуляции рассеянных углеводородов и консервации залежей нефти и газа. Группа элементов низших категорий включает ловушки с нефтью и газом,

месторождения, зоны нефтегазонакопления и ореолы зон нефтегазонакопления, вторая группа (высших категорий) — нефтегазоносные регионы, бассейны и пояса.

Кроме нефтегазопоискового районирования, в основу которого положен генетический принцип, возможно также районирование по признаку информативности показателей нефтегазоносности.

Выше было показано, что поисковая эффективность гидро-геохимических показателей нефтегазоносности определяется совокупностью факторов. В то же время известно, что даже в пределах одного и того же нефтегазоносного бассейна сочетание этих факторов может быть различным. Отсюда, в сущности, и вытекает необходимость нефтегазопоискового районирования любой исследуемой территории. Цель такого районирования — выделение участков (районов, подрайонов) с относительно однородной качественной и количественной совокупностью факторов, определяющих эффективность показателей нефтегазоносности.

Практически районирование осуществляется на основе использования факторного метода. Согласно этому методу выделение естественных районов первого порядка производится на базе структурно-тектонического и гидрогеологического районирования. В силу того что структурно-тектонические и гидрогеологические условия определяют характер процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления, такие районы являются относительно однородными и в нефтегазопоисковом отношении. Естественные районы первого порядка подразделяются на районы и подрайоны более низких порядков. При их выделении учитывают влияние таких факторов, как геохимическая и термодинамическая обстановка существования подземных вод, нефти и газов, характер фазового равновесия в системе залежь—вода, гидрогеологическая зональность, степень метаморфизма подземных вод, особенности геохимического фона пород и подземных вод, а также специфику самих показателей нефтегазоносности. Указанные факторы определяют структуру и интенсивность геохимических полей.

Некоторые вопросы практического использования отмеченных факторов для нефтегазопоискового районирования уже рассмотрены выше. При решении проблемы районирования генетический и информационный подходы целесообразно использовать совместно.

Районирование может быть площадным и объемным. Объемное районирование учитывает геологические, геохимические и гидрогеологические особенности нефтегазоносных бассейнов как в латеральном, так и в вертикальном направлении. Необходимость такого районирования обусловлена уже тем, что в стратиграфическом разрезе любого района имеются как продуктивные, так и непродуктивные комплексы. При объемном

районировании используют явление гидрогеологической и геохимической зональности нефтегазоносных бассейнов.

Частной задачей районирования служит выделение «аномалий» и «фона». Укажем на некоторые математические методы решения этой задачи. Прежде всего остановимся на статистической теории оптимального приема. Использование ее позволяет извлечь максимальное количество полезной информации, поэтому она предпочтительна при выделении слабых аномалий. Эта теория уже широко используется при статистической обработке геофизических материалов.

Другой метод, широко применяемый для выделения аномалий,— это тренд-анализ. При использовании этого метода за фон (или норму) принимается случайное распределение показателя вдоль тренда. Под трендом (аномальным эффектом или «тенденцией») подразумевается любая последовательность чисел или элементов, отличающаяся от случайной. Однако в ряде случаев значение фона не является величиной постоянной. Если не учесть данного обстоятельства, могут либо появиться ложные аномалии, либо будут пропущены поисковые. Выход из этого положения мы видим в предварительном геолого-геофизическом и геохимическом районировании исследуемой территории [44, 46]. На первом этапе исследований на основе общегеологических соображений выделяют районы, на втором — для каждого района определяют индивидуальные фоновые и аномальные значения показателей.

В пределах Внутренней зоны Предкарпатского прогиба нами выделены три геолого-геохимических района: развития верхнемелового флиша, выхода на поверхность палеогенового флиша и развития моласс неогенового возраста. Первый район характеризуется преимущественным распространением уплотненных и относительно бедных органикой терригенных пород большой мощности; второй — обнажением на дневной поверхности богатых органикой предположительно нефтегазопродуцировавших мелилитовых отложений; третий — наличием экранов соляных пород. Ко второму району, кроме того, тяготеет большинство из известных поверхностных нефтепроявлений.

Фоновые и аномальные значения показателей в пределах этих районов отличны друг от друга. Так, фоновое значение для адсорбированного породой пропана в пределах первой области равно 0,005 (месторождение Битковское, глубина 15—25 м от поверхности Земли), в пределах второй — 0,01 см<sup>3</sup>/кг (месторождение Космачское, тот же интервал глубин). Для пропанокисляющих бактерий эти значения соответственно равны 40 и 60 усл. ед., а для водорастворенного пропана — 10<sup>-3</sup> и 2×10<sup>-3</sup> об. % Дифференциация фоновых и аномальных значений отмечена также для прогнозируемых структур (Слобода Рунгурская, Лючковская и др.).

## § 4. Проблема классификации локальных геохимических полей

Геохимические поля формируются не только вокруг залежей нефти и газа, но и вокруг непродуктивных и непромышленно продуктивных объектов. Поэтому возникла проблема распознавания этих объектов по комплексу признаков. Выше было показано, что районирование в нефтегазопоисковых целях может быть проведено на базе естественных классификаций, т. е. прогнозирование нефтегазоносности недр в сущности представляет собой классификационную задачу. Сказанное в полной мере относится и к подразделению объектов на продуктивные и непродуктивные.

По специфике исходного (обучающего) материала целесообразно различать четыре типа классификационных задач [41]: 1) по совокупным материалам изучения продуктивных и непродуктивных структур; 2) по данным исследования приконтурной и законтурной частей структур; 3) по продуктивным структурам; 4) по совокупности структур, среди которых еще неизвестны продуктивные объекты.

При решении первой задачи используют исходную геологическую модель. На основании этой модели в многомерном пространстве признаков устанавливают границу, наилучшим образом разделяющую продуктивные и непродуктивные объекты. Наиболее эффективным при решении первой задачи многими исследователями признается метод линейно дискриминантной функции [145, 146]. Разработаны машинные программы построения линейной («Одуванчик») и нелинейной («Эдельвейс») решающих функций [144, 386].

Решение второй задачи принципиально иное. Методика классификации объектов в обоих случаях одна и та же. Отличие заключается в особенностях исходной геологической модели. Если при решении первой задачи используются признаки, измеряемые абсолютными единицами, то при решении второй резко повышается доля градиентных признаков.

Выделение третьей задачи в самостоятельный тип обусловлено тем, что при поисковых работах на нефть и газ по продуктивным структурам всегда имеется более богатый фактический материал, так как они разбуриваются большим количеством скважин, более тщательно и многократно опробываются. При решении задач этого типа наиболее важно установить тенденцию изменения признака при переходе, например, от мелкой залежи к крупной. Для многих признаков эта тенденция известна, но в отдельных случаях выявление ее требует проведения специальных исследований. В настоящее время разработаны алгоритмы, решающие задачи распознавания образов для случаев, когда материал обучения представлен только одним классом. К их числу относится, например, алгоритм «Порог-1» [92].

Задача четвертого типа — наиболее сложная, так как в данном случае отсутствует возможность предварительного обучения на достоверном материале. При решении этой задачи можно использовать принципы аналогии и исключительности. Реализация первого принципа означает, что ищут участки, похожие на известные месторождения, расположенные вблизи изучаемых объектов. Во втором случае ищут участки, не похожие на известные «пустые» структуры.

В заключение отметим, что прогнозная классификация объектов должна применяться только в тех случаях, когда количество ошибочных заключений невелико. В противном случае экономически выгоднее устанавливать порядок, в котором целесообразно проверять или доисследовать прогнозируемые объекты.

## § 5. Значение гидрогеологических показателей в комплексе геолого-геофизических

Оценку перспектив нефтегазоносности любой территории нельзя дать в отрыве от изучения ее гидрогеологических условий, так как именно в среде подземных вод возникают и накапливаются углеводороды нефтяного ряда, происходит их миграция и концентрация в виде скоплений нефти и газа. Наряду с выяснением общих гидрогеологических закономерностей (распространение подземных вод, условия их питания и разгрузки, химический состав и т. п.) немаловажное значение имеет изучение эволюции этих закономерностей от момента захоронения органического вещества до современного этапа, когда равновесие флюидов нарушается эксплуатацией нефтяных и газовых залежей.

Вполне закономерно, что не только гидрогеологи, но и наиболее прогрессивные геологи-нефтяники постепенно пришли к выводу об исключительно важном значении гидрогеологических условий в формировании и размещении залежей нефти и газа. По аналогии с артезианскими бассейнами основные классификационные единицы нефтегазоносных территорий были названы нефтегазоносными бассейнами [29, 340]. По И. О. Броду [233], каждый нефтегазоносный бассейн можно рассматривать в качестве водонапорной системы, состоящей из целого ряда водонапорных комплексов, среди которых имеются нефть- и газоодержащие. Показательна эволюция взглядов И. О. Брова на значение гидрогеологических условий. В наиболее поздних своих работах [29] в понятие «нефтегазоносный бассейн» он стал вкладывать несколько иное содержание, чем раньше. Наряду с тектоническими признаками он стал выдвигать и геоморфологические. Последние, по его мнению, определяют формирование современной гидрогеологической обстановки, имеющей

решающее значение в образовании и разрушении скоплений нефти и газа.

Развивая идеи В. И. Вернадского по вопросу превращения органических веществ в различных гидрогоеохимических обстановках, сотрудники ВСЕГИНГЕО [3] выдвинули так называемую гидрогоеологическую гипотезу образования нефти, согласно которой основная роль в нефтеобразовании принадлежит органическим веществам, увлекаемым инфильтрующимися атмосферными осадками. Основная идея гидрогоеологической гипотезы (об инфильтрационном происхождении нефтеобразующей органики) нам представляется в корне ошибочной, хотя само положение о роли подземных вод очень важно. Плодотворность этого положения обнаруживается, однако, лишь применительно к процессам динамики и геохимии седиментогенных вод.

Воды седиментационного происхождения в отличие от вод инфильтрации обогащены органическими кислотами и летучими нейтральными и основными веществами. Продуктом их превращения являются парафиновые и нафтеновые углеводороды. С точки зрения гидрогоеологической гипотезы образования нефти вода — не только среда, в которой происходит миграция нефти, она активный агент, обеспечивающий превращение органических веществ в нефтяные углеводороды и неуглеводородные компоненты, их транспортировку и локализацию в виде скоплений нефти и газа. С этих позиций гидрогоеологические показатели нефтегазоносности не могут считаться второстепенными по отношению к структурным или каким-либо другим. С другой стороны, поскольку система порода—вода—нефть (газ) едина, недопустима абсолютизация гидрогоеологических показателей нефтегазоносности. Как справедливо отмечает М. Ф. Двали, «каждая отдельно взятая группа критерий не может быть признана достаточной в свете современных требований практики поисково-разведочных работ...» [262, с. 17].

Внедрение в гидрогоеологию математических методов позволило дать не только качественную, но и количественную оценку значимости гидрогоеологических показателей нефтегазоносности. Количественной характеристикой любого показателя нефтегазоносности является его информативность. Задача определения информативности в свою очередь может быть подразделена на две подзадачи: установление информативности отдельного показателя и выбор комплекса наиболее информативных показателей.

Для решения первой подзадачи используется ряд приемов. Чаще всего информативность отдельного показателя определяется через условные вероятности. Обычно сравнивают энтропию множества объектов и энтропию разбиения этого множества на классы неотличимости по рассматриваемому показателю; чем больше нормированная разность энтропий, тем информативнее показатель. Отмеченный подход описан и исполь-

зован Н. Г. Загоруйко, М. М. Чагиным, В. И. Васильевым, С. Ватанабе, Ю. А. Ворониным, В. В. Усовым, Т. Б. Постновой, В. А. Комаровой и другими авторами.

Другой прием используется при статистической обработке материалов геологических исследований. При этом сравнивают параметры законов распределения, вычисленные для рассматриваемого показателя по нескольким подмножествам; чем больше различие между этими параметрами, тем информативнее показатель. Этот прием применяли В. И. Васильев, Л. Б. Розовский, М. Г. Гульчак, Ю. П. Гладких и другие. При использовании методов непараметрической статистики сравнивают законы распределения показателя по нескольким подмножествам; чем больше различие между законами, определенное по каким-либо критериям согласия, тем информативнее считается показатель.

Третий прием основан на использовании представления о минимальных и допустимых совокупностях показателей. Совокупность показателей считается минимальной и допустимой, если с помощью некоторой меры сходства с заданной точностью по ней можно различать объекты, принадлежащие к разным подмножествам, а с помощью любых подсовокупностей этой же совокупности такого различия провести нельзя; чем больше относительное число минимальных и допустимых совокупностей показателей, куда входит рассматриваемый показатель, тем больше его информативность. В некоторых случаях информативность показателя считают пропорциональной разности погрешностей без учета рассматриваемого показателя и с учетом его.

Энтропийный подход дает представление об абсолютной информативности показателя, не зависящей от других показателей. Большинство других подходов позволяет определить только относительную информативность показателя. Степень эффективности использования показателей нефтегазоносности может определяться простейшими методами.

Эффективность показателя  $\mathcal{E}_1$  деления объектов на продуктивные и непродуктивные может быть вычислена по формуле

$$\mathcal{E}_1 = 1 - D_{\text{оп}},$$

где  $D_{\text{оп}}$  — доля ошибочных заключений.

Количественной мерой при сравнении эффективности двух показателей является отношение

$$K_{\mathcal{E}} = (1 - \mathcal{E}_1) / (1 - \mathcal{E}_2),$$

где  $\mathcal{E}_2$  — эффективность применения второго показателя.

Если  $\mathcal{E}_2$  эффективнее  $\mathcal{E}_1$ , то  $K_{\mathcal{E}} > 1$ ; если же  $K_{\mathcal{E}} < 1$ , применение второго показателя нецелесообразно, так как деление по первому параметру более эффективно.

Решение второй подзадачи (выбор комплекса наиболее информативных показателей) возможно при использовании следующих приемов. Ш. А. Губерман предлагает способ испытания признаков: из системы выбрасывается некоторый фиксированный признак, затем сравнивается относительное число погрешностей, которые дает программа распознавания до и после выбрасывания данного признака.

Ю. А. Воронин и др. [82] используют другой способ, связанный с минимизацией классификации-перечисления, построенной на материале обучения по данной системе признаков. В более поздней работе Ю. А. Воронина [236] сокращение выборки рекомендуется проводить следующим образом. Из рассмотрения последовательно исключают объекты, которые обладают максимальными коэффициентами похожести на голотипы другого класса. После удаления такого объекта он поступает на «экзамен» и считается удаленным «законно», если распознается правильно. Удаленные «незаконно» возвращаются обратно.

Г. С. Лбов с целью выбора наиболее эффективного  $m$ -мерного подпространства применил алгоритм случайного поиска с адаптацией. В отличие от «чистого» метода Монте-Карло рассматриваемый метод состоит в случайном поиске эффективного подпространства  $T_{\text{эфф}}$  с «поощрением» и «наказанием» отдельных признаков  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Рассмотрим некоторые примеры определения наиболее информативных показателей. А. М. Волков [66] для Березовского района Западно-Сибирской низменности наилучшее разделение структур по продуктивности получил при исследовании комбинации из трех характеристик: удаленности структур от регионального прогиба, амплитуды структуры и превышения ее свода над региональным склоном; преобладающая роль отводилась последней характеристике. А. Э. Конторович и другие к числу наиболее информативных показателей относят мощность осадочного чехла, глубину залегания кровли нефтегазоносного комплекса, мощность региональной покрышки, перекрывающей его, и некоторые другие. Надежность прогнозирования при этом по юрским отложениям центральной и юго-восточной частей Западно-Сибирской низменности составила 74, а по неокомским отложениям 85 %.

По данным В. И. Шпильмана, наиболее информативными геологическими параметрами применительно к условиям Днепровско-Донецкой впадины являются мощность нефтегазоносного комплекса, мощность чехла, плотность структур, мощность песчаников в комплексе, расстояние района от обрамления и некоторые другие.

Во всех рассмотренных примерах, как видим, к числу наиболее информативных отнесены преимущественно структурно-текtonические и литологические показатели нефтегазоносности. Если ограничиться этими примерами, то может создаться лож-

ное впечатление, что гидрогеологические показатели неинформативны и без них вообще можно обойтись.

С целью установления объективной истины рассмотрим несколько примеров более комплексного подхода к показателям нефтегазоносности. В. Ф. Козлов и М. Ф. Двали [156], использовав методику последовательного анализа, определили информативность геолого-гидрогеологических показателей пашийских отложений Башкирии. На третьем и четвертом месте по значению коэффициента информативности оказались сульфатность подземных вод и содержание в них аммония.

По этой же методике оценку информативности показателей нефтегазоносности локальных структур Северного Сахалина произвели Б. К. Остистый и др. [176]. Всего изучено 36 признаков. В число десяти наиболее информативных вошли и гидрогеологические: коэффициент гидрогеологической закрытости,  $p_{\text{рас}}/p_{\text{пл}}$ ,  $\text{He}/\text{Ar}$ , значение минерализации и содержание бора.

Е. И. Сорокова [311, 312], использовав программы распознавания образов «Кора-3» и «Информационно-логический анализ», определила информативность 14 геологических, палеогидрогеологических и гидрохимических показателей нефтегазоносности локальных структур Южно-Таджикской впадины. Восемь из них были отнесены к числу наиболее информативных, в том числе все четыре гидрохимических показателя: минерализация воды (40—200 г/л), концентрации аммония (20—100 мг/л), иода (5—120 мг/л) и брома (40—180 мл/л). Если учесть, что наиболее информативными оказались также два палеогидрогеологических показателя из четырех, определяющее нефтегазопоисковое значение гидрогеологического фактора для условий Южно-Таджикской впадины не должно вызывать ни малейших сомнений.

Е. К. Goncharov и др. [175], применив методику последовательного статистического анализа, показали, что среди 26 показателей Днепровско-Донецкой впадины, наиболее информативными являются содержание углеводородов в составе водорасстворенных газов и коэффициент газонасыщения пластовых вод. Далее следуют два структурных показателя (мощность визейского и намюрского ярусов, последний является региональным водоупором), а за ними гидрохимические (содержание  $\text{NH}_4^+$ , отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$ , сульфатность вод и содержание иода). Эти данные хорошо согласуются с расчетами информативности показателей, произведенными А. А. Карцевым и др. [238] на основе использования коэффициента Спирмэна (наиболее информативными оказались некоторые газовые показатели и сульфатность подземных вод). Проверка избранных объектов по указанным восьми параметрам показала, что при 95%-ном уровне надежности все 20 продуктивных структур определены правильно, однако отнесение их к классу продуктивных происходило неравномерно: 55% месторождений определено через 2—3 шага, 35 —

через 4—6, 10 — через 10—13 шагов. Из 20 непродуктивных структур к классу «пустых» отнесено 18.

Таким образом, комплекс наиболее информативных показателей определяется исходным набором показателей нефтегазоносности. В тех случаях, когда в исходном наборе представлены характерные гидрологические показатели, часть из них включается в комплекс наиболее информативных. Относительная информативность какой-то группы показателей нефтегазоносности может быть определена по значению предложенного нами коэффициента универсальности  $K_y$ . С этой целью первоначально по любой из известных методик все анализируемые показатели  $x_1, x_2, \dots, x_n$  располагают в ряд по убыванию или возрастанию их информативности. Коэффициент  $K_y$  можно вычислить по формуле

$$K_y = \sum_{i=1}^k x_i / K,$$

где  $\sum_{i=1}^k x_i$  — сумма порядковых номеров показателей какой-либо группы;  $K$  — количество показателей данной группы.

Наиболее информативная группа показателей всегда характеризуется минимальными значениями  $K_y$ .

В табл. 48 нами рассчитаны значения коэффициента универсальности различных групп показателей нефтегазоносности для нижнекаменноугольных отложений Днепровско-Донецкой впадины. Из таблицы видно, что наиболее информативны газовые показатели: гидрохимические сопоставимы с литологическими; структурные наименее информативны.

Таблица 48

Значения  $K_y$  показателей нефтегазоносности структур Днепровско-Донецкой впадины

Показатели	Исходные данные	
	Е. К. Гончарова и др. [175]	А. В. Петухова и др. (1972 г.)
Пространственно-морфологические	15,4	—
Литологические	13,3	7,3
Гидрологические	10,5	6,2
В том числе:		
газовые	1,5	5,0
гидрохимические	13,1	7,7
Общее число показателей	26	12

Таким образом, исключение гидрологических показателей из комплекса исходных показателей нефтегазоносности следует

считать необоснованным. Дискриминацию гидрогеологических показателей иногда оправдывают, ссылаясь на то, что на этапе региональных поисковых работ отсутствует необходимое количество пробуренных скважин, а это будто бы исключает возможность получения соответствующей гидрогеологической информации. Однако этот аргумент несерьезен. Многие гидрогеологические показатели (коэффициент закрытости, минерализация, отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$ , содержание брома) характеризуются ярко выраженным пространственным трендом, следовательно, необходимая информация о них может быть снята с региональных гидрогеологических карт.

Количественные значения многих структурно-тектонических показателей (глубина залегания фундамента, расстояние до обрамления впадины и т. п.) определяют путем анализа структурных и тектонических карт. Методологически вполне правомерно этот же прием использовать и для получения информации о гидрогеологических показателях.

---

Значение воды в геологических процессах, в геохимии и рудообразовании признавалось давно, и сама идея о важной роли природных вод в породо- и рудообразовании не нова. Как видно из содержания книги, в ней идет речь не просто о развитии идеи о значимости воды (которая после работ В. И. Вернадского стала общепризнанной), а о раскрытии роли гидрогеологических процессов в многообразных явлениях структурообразования, геохимии, рудообразования и др.

Современная гидрогеология включает две составные части: учение о формировании состава и учение о движении вод в литосфере. Обе части часто разрабатываются и используются раздельно. Специфика проблем геологической роли подземных вод (в том числе и в образовании полезных ископаемых) состоит в том, что успешное ее решение возможно только при понимании объективного единства динамики и химизма вод в геологических процессах. Идет ли речь об остаточных образованиях в коре выветривания или кристаллизации солей на конечных этапах миграции продуктов гипергенеза, о формировании замещенных зон на калийных месторождениях или об образовании руднометаллических тел — во всех случаях научное приближение к истине природы объекта невозможно без уяснения путей и механизмов как пространственного перемещения (динамики) материальных факторов, так и качественной специфики (химии) их взаимодействия. По мере развития гидрогеологии все более раскрывается, что именно вода является тем исключительным телом, тем «универсумом», который обладает всем многообразием свойств, необходимых для осуществления функций движения и качественного изменения. Она выступает в процессах природы то как фактор, то как продукт взаимодействия. В сущности формирование полезных ископаемых состоит в палеодинамике и палеохимии вместе взятых.

Проблема роли гидрогеологических процессов в образовании полезных ископаемых не может быть исчерпана в одной-двух и даже десятке работ. И конечно, данная книга должна рассматриваться как некое звено в цепи развития научного познания данной области. Не все положения, содержащиеся

в книге, одинаково обоснованы и бесспорны. Но авторы стремились сделать максимум возможного, чтобы книга послужила новым толчком к развитию теоретических исследований и прикладных решений в направлении использования гидрогеологических закономерностей и явлений для решения задач изучения, поисков, разведки и освоения месторождений полезных ископаемых.

Изложенная в книге трактовка растворов как изотипных смесей, по мысли авторов, может привлечь к себе внимание исследователей прежде всего простотой и ясностью характеристики качественной стороны растворообразования, очевидностью универсальной роли воды как «всеобщего эквивалента» природного растворообразования и, возможно, будет способствовать разработке еще нерешенных задач гидрохимии глубинных зон литосферы.

В книге уделено некоторое (хотя, возможно, и недостаточное) место конкретному описанию и характеристике на природных объектах действия принципа единства динамики и химизма вод. На примере галогенных отложений для разных генетических типов процессов (гипергенных и диагенеза—катагенеза) показано, что специфические геологические (в том числе и геохимические) явления представляют собой единый комплекс, обусловленный действием направляющего фактора — типа динамики подземных вод.

Развитие этой мысли должно найти отражение в литологии. Несмотря на крупные успехи этой молодой и прогрессивной науки, ее дальнейшее развитие и завершение вряд ли возможно без должного учета специфики динамики. Каждому генетическому разделу процессов литогенеза присуща как основная, специфическая, форма движения (динамики) вод (флюидов), в известной мере порождающая и обслуживающая его: седimentации — гидрологическая, общему метаморфизму (диагенез, катагенез, собственно метаморфизм) — флюидогеодинамическая, гипергенезу — инфильтрационно-проточная. Процессы литогенеза существуют как единство движения (массопереноса) и химических изменений.

Большое внимание в книге уделено вопросам формирования и метаморфизации подземных вод, их типизации и классификации, а также теории и методике прогнозирования (на примере газонефтеносных) месторождений полезных ископаемых по комплексу гидрогеологических показателей.

Для заключительного суждения о книге, пожалуй, лучше привести здесь перечень кратко сформулированных содержащихся в ней положений. Наиболее существенны из них следующие.

1. Месторождения многих полезных ископаемых являются результатом процессов эволюции поверхностных и подземных

водных растворов. Закономерности их формирования невозможno понять в отрыве от истории природных растворов.

2. Водные растворы представляют собой смеси структурно-энергетически подобных частиц (позиций) жидкой воды и растворенных веществ, а природное растворообразование — естественный процесс продуцирования таких смесей. Формирование существенно своеобразных растворов равнозначно образованию существенно своеобразных сред, различающихся энергетическими и другими параметрами.

3. Проблему систематизации разновидностей водных растворов в литосфере следует рассматривать с учетом как структурно-энергетической изменчивости воды в разных геосферах, так и возможностей, условий и результатов структурно-энергетического приспособления частиц (атомов, молекул) пород, взаимодействующих с водой.

4. Из множества разновидностей природных водных растворов наибольшее значение имеют те, качественные особенности которых определяют комплекс важных в геологическом (геохимическом) смысле свойств, определяющих допущение или недопущение в систему раствора того или иного вещества или набора веществ. Эти наиболее важные разновидности являются основными гидрохимическими типами вод литосферы. К их числу относятся, например, типы гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных вод. Самостоятельное и специфическое значение имеют термальные и связанные воды.

5. Сущность процессов формирования состава вод заключена во взаимодействии природных вод с породами, водами иного состава, газами, рассеянным органическим веществом и живыми организмами. Процессы метаморфизизации природных вод в различных условиях приводят к изменению соотношения всех взаимодействующих компонентов.

6. Минерализация природных вод протекает по двум ветвям. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений метаморфизуются по сульфатной ветви. Дальнейшая эволюция вод сопровождается потерей сульфатов. Состав океанической воды рассматривается как своеобразный «метаморфизационный нуль», что обусловлено огромной массой этой воды и инертностью ее химического состава в течение геологически весьма длительного времени.

7. Метаморфизизация первичной очень кислой гидросферы Земли происходила по схеме: хлоридно-железисто-алюминиевый тип — хлоркальциевый тип — сульфатный (хлормагниевый) тип. Ощутимые количества сульфатных ионов появляются в начале протерозойской эры. Эволюция химического состава гидросферы сопровождается сменой форм переноса рудных элементов.

8. Подземные воды седиментационного (и отчасти инфильтрационного) происхождения проходят два этапа развития: поверхностный и подземный. В поверхностных условиях основное

значение имеют реакции между сульфатами океанической воды и карбонатами вод суши. В подземной обстановке процессы метаморфизации подземных вод в значительной мере определяются стадиальностью изменения осадков и пород.

9. Поверхностные силы обуславливают специфичность процессов метаморфизации связанных вод. Переход воды из связанного в свободное состояние, вероятно, приводит к изменению pH и резкому снижению растворимости неполярных углеводородных компонентов, что может являться одной из причин накопления нефти вблизи границы водоупор—коллектор и, возможно, обогащения поровых растворов рудными элементами.

10. В инверсионных гидрохимических разрезах, приуроченных к интенсивно прогибающимся мощным осадочным толщам, воды пониженной и низкой минерализации со значительным содержанием щелочей, сульфатов, бора, иода, кремнезема и органических веществ образуются под воздействием на глубокозалегающие водоносные горизонты термальных вод, обогащенных углекислым газом катагенетического и метаморфогенного происхождения.

11. Основным фактором, определяющим общую направленность метаморфизации термальных вод, является температура, а на значительных глубинах и давление. Этим же фактором определяется генетическая связь солевого состава вод с газами, кислотами и метаморфическими изменениями пород. Определяющее влияние температурного фактора проявляется через растворимость, гидролиз солей и обмен катионами пород и подземных вод.

12. Сходство состава рудообразующих растворов и горячих подземных вод нефтегазоносных областей — явление парагенетическое. Рудные элементы, сероводород и углекислый газ, присутствующие в подземных водах нефтегазоносных областей и придающие им черты гидротермальных растворов, могут быть совершенно не связаны с воздействием глубинного магматизма и метаморфизма. С другой стороны, частичное взаимное наложение обстановок рудо- и нефтегазообразования позволяет использовать некоторые рудные компоненты, например миграцию ртути из залежей совместно с углеводородными компонентами, как поисковый критерий на нефть и газ.

13. В книге рассмотрена роль гидрогеологических факторов в образовании малых и средних тектонических структур и изменчивости состава галогенных (калийных) пород, в частности в формировании замещенных зон в калийных породах. Даны новая трактовка генетической природы годового слоя. Освещены основные закономерности гидрохимической кальцитизации, сульфатизации пород и других минералообразующих процессов. Установлены особенности образования вторичных минералов вокруг залежей нефти и газа. Отмечена метаморфизация водорастворенного органического вещества. При понижении его

концентрации в воде наиболее резко снижается содержание углеводородной фракции, а нелетучие вещества и гумус проявляют тенденцию к накоплению.

14. Выделены две вертикальные зоны газонакопления — верхняя и нижняя. Средняя мощность верхней зоны газонакопления 1,5, а нижней 4—5 км. Отмечена специфика поисковых критерииев, в том числе и гидрогеологических, в пределах указанных зон газонакопления. Несовпадением зон газо- и нефтенакопления могут быть объяснены многие случаи дифференциального распределения залежей нефти и газа в плане.

15. Роль ретроградных явлений в газовых растворах при формировании залежей нефти несущественна, что подтверждается балансовыми расчетами, результатами экспериментальных исследований по «высаливанию» «сухими» углеводородными газами смол и асфальтенов, а также различным характером функциональных зависимостей между плотностью, началом кипения и составом температурных фракций нефти и конденсатов.

16. Показано, что с позиций теории геохимических полей деление показателей нефтегазоносности на региональные и локальные не является строгим. Правильнее говорить о региональной и локальной составляющих любого показателя нефтегазоносности.

17. В работе предложена отличная от существующих методика прогнозирования нефтегазоносности недр по комплексу показателей. Эта методика предполагает выделение двух этапов: построения исходной геологической модели и количественного прогнозирования на базе использования математико-статистических методов и ЭВМ. К исходной геологической модели предъявляются следующие основные требования: а) весь материал должен быть организован по генетическому принципу с учетом специфики этапов поисково-разведочных работ на нефть и газ; б) модель должна обязательно включать гидрогеологические показатели нефтегазоносности. Эффективность второго этапа прогнозирования в значительной мере определяется качеством исходной геологической модели.

18. Набор эффективных показателей нефтегазоносности зависит от размеров и положения исследуемых площадей, а также от конкретных геологических условий, поэтому исходные геологические модели строятся для районов, выделенных по признаку информативности показателей. Каждый из таких районов должен характеризоваться относительно однородной качественной и количественной совокупностью факторов, определяющих возможность эффективного использования показателей нефтегазоносности.

---

1. Айвазов Б. В. Метод характеристики нефти по «сероводородному числу».—В кн.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 6. М., «Химия», 1964, с. 9—13.
2. Алексин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
3. Альтовский М. Е. Значение природных условий, физико-химических и биохимических процессов в формировании подземных вод.—«Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 34—47.
4. Альтовский М. Е. Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М., «Недра», 1967. 121 с.
5. Ананян А. А. О плотности связанной воды в горных породах и почвах.—«Мерзлотные исследования», 1964, вып. 4, с. 334—339.
6. Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ. М., Физматгиз, 1963. 500 с.
7. Анисимов Л. А. Условия формирования залежей газа с высоким содержанием сероводорода.—«Нефтегазовая геология и геофизика», 1972, № 4, с. 14—18.
8. Архангельская В. В. Эволюция состава руд свинцово-цинковых месторождений в гранитоидах, возникших в различные эпохи развития земной коры.—«Изв. АН СССР. Сер. геология», 1973, № 6, с. 54—59.
9. Аширов К. Б., Данилова Н. И. О природе солей, содержащихся в нефтях в безводый период эксплуатации.—«Тр. Ин-та Гипровостокнефть», 1967, вып. 10, с. 155—161.
10. Бакиров А. А. Классификация и геотектонические закономерности размещения крупных нефтегазоносных территорий (областей, провинций и поясов).—В кн.: Вопросы тектоники нефтегазоносных областей. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 21—33.
11. Барс Е. А. Растворенное органическое вещество подземных вод и возможности его использования в нефтяной геологии.—В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 86—104.
12. Барс Е. А., Коган С. С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М., «Недра», 1973. 128 с.
13. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. Поведение урана в процессе образования гидротермальных жильных месторождений.—В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139—219.
14. Бартон П. Б. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов.—В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 9—33.
15. Басков Е. А. Подземные минеральные воды и палеогидрогеология Восточно-Сибирской артезианской области. Автореф. дис. Л., 1967. 62 с.
16. Батурина В. П. О происхождении нефти.—«Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Нов. сер., Отд-ние геол.», 1945, т. 20, вып. 1/2, с. 33—57.
17. Безроднов В. Д. О происхождении инверсионной гидрохимической зональности в областях интенсивных тектонических движений.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 4, с. 915—918.

18. Белецкая С. Н. Экспериментальное изучение механизма первичной миграции рассеянных битумонидов из осадочных пород в однофазном газовом состоянии.—В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 420—428.
19. Белоусов В. В. Пути развития наук о Земле.—В кн.: Взаимодействие наук при изучении Земли. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 11—24.
20. Белый В. М., Виноградов В. И. Изотопный состав серы и вопросы генезиса высококонцентрированных сероводородных газов нефтегазоносных областей.—«Геология нефти и газа», 1972, № 7, с. 37—41.
21. Бергман А. Г. Рациональная классификация нефтеносных и грунтовых вод.—В кн.: Доклады на VII гидрохим. совещ. Новочеркасск, 1954, с. 42—47.
22. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов.—«Успехи физ. наук», 1934, т. 14, вып. 5, с. 586—644.
23. Бескровный Н. С. О сингенетических озокеритах и мальтах в гидротермальных жилах кимберлитовой трубы «Мир».—«Докл. АН СССР», 1968, т. 178, № 1, с. 62—65.
24. Бескровный Н. С., Лебедев Б. А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон на Камчатке.—«Докл. АН СССР», 1971, т. 201, № 4, с. 953—956.
25. Блох А. М. Связанная вода минеральных систем и роль вмещающихтолщ как генераторов природных растворов. Автореф. дис. М., 1972. 33 с.
26. Богомолов Г. В., Красовский В. Ф. Влияние минералообразующих растворов на состав поровых и подземных вод.—«Докл. АН БССР», 1967, т. 11, № 5, с. 430—433.
27. Богородский К. Ф. Высокотермальные воды СССР. М., «Наука», 1968. 167 с.
28. Брод И. О. Современные взгляды на формирование и закономерности в распространении скоплений нефти и газа.—«Геология нефти и газа», 1960, № 11, с. 1—8.
29. Брод И. О. О районировании и классификации нефтегазоносных территорий.—«Сов. геология», 1962, № 6, с. 155—164.
30. Бродский А. А. Один из методов графической обработки результатов химических анализов подземных вод.—В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Гостеолиздат, 1953, с. 82—113.
31. Бродский А. А., Коноплянцев А. А. К вопросу о классификации подземных вод.—В кн.: Сборник статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962, с. 119—131.
32. Бунаев А. Н. Основы гидрохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956. 227 с.
33. Валлах Р. Геохимические особенности распределения фтора в изверженных породах земной коры.—«Геохимия», 1968, № 6, с. 675—687.
34. Валуконис Г. Ю. К вопросу о роли катионного обмена в формировании химического состава подземных вод (по данным выщелачивания пород Прибалтийской впадины).—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1964, № 18, с. 107—110.
35. Валуконис Г. Ю. О двух ветвях метаморфизации природных вод и их графическом изображении.—В кн.: Геология и нефтеносность палеозоя Южной Прибалтики. Вильнюс, «Минтис», 1965, с. 101—106.
36. Валуконис Г. Ю. К вопросу о формировании химического состава подземных вод Южной Прибалтики.—В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, с. 118—124.
37. Валуконис Г. Ю. Закон дифференциальной подвижности в геологическом аспекте времени компонентов флюидальной системы вода—нефть—газ.—В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Ч. 1. Вильнюс, 1967, с. 36—39.
38. Валуконис Г. Ю. Литолого-геохимический метод исследования деятельности подземных вод в геологическом прошлом Прибалтики.—«Тр. вузов ЛитССР. География и геология», 1969, т. 6, с. 117—125.
39. Валуконис Г. Ю. Генетические классификации гидрогеологических показателей нефтегазоносности.—В кн.: Гидрогеологические и инженерно-геологические условия Литовской ССР. Вильнюс, 1970, с. 25—31.

40. Валукоnis Г. Ю. Геохимическая микро- и макрозональность поровых вод глинистых толщ (по данным экспериментальных исследований).—В кн.: Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1971, с. 262—269.
41. Валукоnis Г. Ю. Нижняя зона газообразования и газонакопления — основной резерв увеличения газовых ресурсов.—В кн.: Перспективы обеспечения газовой промышленности УССР ресурсами природного газа. М., «Недра», 1972, с. 188.
42. Валукоnis Г. Ю. Некоторые аспекты использования прямых геохимических методов поисков нефти и газа в связи с гидрогеологической зональностью.—В кн.: Прямые методы поисков нефти и газа. Ивано-Франковск, 1974, с. 63—64.
43. Валукоnis Г. Ю., Каретников Л. Г. К вопросу о генетической связи растворенного органического вещества подземных вод и месторождений нефти.«Разведка и разраб. нефт. и газовых м-ний», 1973, вып. 10, с. 14—17.
44. Валукоnis Г. Ю., Ходьков А. Е. Влияние подземных вод на соляные породы и минералы.—В кн.: Галогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 73—75.
45. Валукоnis Г. Ю., Ходьков А. Е. Геологические закономерности движения подземных вод, нефти и газов. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. 304 с.
46. Валукоnis Г. Ю., Филатов В. М., Атаманюк Н. И. Геотермические критерии нефтегазоносности Днепровско-Донецкой впадины и Предкарпатского прогиба.—В кн.: Прямые методы поисков нефти и газа. Ивано-Франковск, 1974, с. 63—64.
47. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962. 397 с.
48. Валяшко М. Г. О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи.—«Геохимия», 1962, № 2, с. 99—104.
49. Валяшко М. Г. О постоянстве состава воды Мирового океана.—«Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геология», 1963, № 1, с. 18—27.
50. Валяшко В. М. Фазовые равновесия и свойства концентрированных и разбавленных растворов электролитов при повышенных температурах и давлениях.—В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 4. Иваново, 1977, с. 89—106.
51. Валяшко М. Г., Соловьевна Е. Ф. О кристаллизации сильвина при испарении морской воды.—«Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектного ин-та галургии», 1953, т. 2, с. 159—170.
52. Ван-Тайл М. Ф., Паркер В. Г., Скитерс У. У. Миграция и аккумуляция нефти и природного газа. М., Изд-во иностр. лит., 1948. 205 с.
53. Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние).—«Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1967, № 11, с. 135—156.
54. Вахрамеева В. А. К стратиграфии и тектонике Верхнекамского месторождения.—«Тр. ВНИИГалургии», 1956, вып. 32, с. 277—313.
55. Вахрамеева В. А. Годовые слои соляных пород Верхнекамского месторождения.—В кн.: Бром в соляных отложениях и рассолах. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, с. 27—48.
56. Великовский А. С. Свойства нефти Советского Союза.—В кн.: Геология нефти. Справочник. Т. 1. М., Гостоптехиздат, 1960, с. 90—92.
57. Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1, вып. 1—3. М., ОНТИ, 1933—1936. 650 с.
58. Виноградов А. П. Метеориты и земная кора.—«Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1959, № 10, с. 5—27.
59. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967. 215 с.
60. Виноградов А. П., Кропотова О. И. Об изотопном фракционировании углерода в геологических процессах.—«Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1967, № 11, с. 3—13.

61. Виноградов А. П., Ярошевская А. А., Ильин Н. П. Физико-химическая модель разделения элементов в процессе дифференциации вещества мантии.— «Геохимия», 1970, № 4, с. 389—402.
62. Власов Г. М. Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971. 360 с.
63. Власов Г. М. Эволюция колчеданного рудообразования в Курило-Камчатской и Японской дугах.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 215, № 1, с. 163—166.
64. Власов Г. М., Борисов О. Г. Дифференциация магматических эманаций и значение кислотных изменений пород при поисках руд. Проблема дифференциации магматических эманаций.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1969, т. 98, № 5. Сер. 2, с. 115—118.
65. Влияние эпигенетических процессов на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., «Недра», 1976. 132 с. Авт.: Б. А. Лебедев, Г. Б. Аристова, Е. Г. Бро и др.
66. Волков А. М. Направленность превращения нефтей в залежах.— «Тр. Зап.-Сиб. нефт. науч.-исслед. геол. развед. ин-та», 1968, вып. 8, с. 119—130.
67. Воробьев О. Г., Голубовский М. Б. К вопросу о классификации и формировании минеральных источников Курильских островов.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, с. 136—148.
68. Воронин Ю. А. К математико-логическому освоению геологических классификаций.— «Геология и геофизика», 1963, № 9, с. 129—133.
69. Воронин Ю. А., Еганов Э. А. О генетическом и агенетическом направлениях в геологии. Новосибирск, «Наука», 1971. 103 с.
70. Воронин Ю. А., Козлова О. С. О математическом обеспечении ЭВМ для решения задач районирования.— В кн.: Применение математических методов и ЭВМ при поиске полезных ископаемых. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 180—199.
71. Воронов А. Н. Характер взаимодействия водорастворенных и свободных газов Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна.— «Тр. ВНИГРИ», 1974, вып. 348, с. 97—106.
72. Восанчук С. С. Литология и эпигенетические преобразования каменноугольных отложений Днепровско-Донецкой впадины в связи с их нефтегазоносностью. Автореф. дис. М., 1970. 40 с.
73. Врублевский М. И. Минеральные воды Центрального Кавказа как одно из проявлений его геологического развития. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1962. 255 с.
74. Высоцкий И. В. Формирование нефтяных месторождений в складчатых областях. М., «Недра», 1971. 390 с.
75. Вышемирский В. С., Конторович А. Э., Трофимук А. А. Миграция рассеянных битумоидов. Новосибирск, «Наука», 1971. 168 с.
76. Галдин Н. Е. О составе и свойствах земной коры древних щитов.— «Геохимия», 1974, № 3, с. 341—353.
77. Гальцев-Безюк С. Д., Завадский В. А. К вопросу миграции нефти и газа на Сахалине в антропогене.— «Изв. Сахалин. отд-ния Геогр. о-ва СССР», 1972, вып. 3, с. 42—51.
78. Ганеев И. Г. К вопросу о механизме миграции кремнезема в гидротермальных растворах.— «Докл. АН СССР», 1974, с. 214, № 5, с. 1175—1178.
79. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. 4-е, испр. и доп. М., Сельхозгиз, 1933. 206 с.
80. Гейтлер В. Элементарная квантовая механика. М., Изд-во иностр. лит., 1948. 136 с.
81. Геологические закономерности распространения крупных месторождений нефти и газа за рубежом. Л., «Недра», 1970. 151 с. Авт.: Н. Т. Линдтроп и др.
82. Геология и математика. Новосибирск, «Наука», 1967. 253 с. Авт.: Ю. А. Воронин, Б. К. Алабин, С. В. Голадин и др.
83. Геология нефти и газа Западной Сибири. М., «Недра», 1975. 600 с. Авт.: А. Э. Конторович; И. И. Нестеров, Ф. К. Салманов и др.

84. Геотермические исследования нефтяных и газовых месторождений. М., «Недра», 1971. 215 с. Авт.: Ш. Ф. Мехтиев, А. Х. Мирзаджанзаде, С. А. Алиев и др.
85. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965. 160 с. Авт.: М. Г. Валяшко, А. И. Поливанова, И. К. Жеребцова и др.
86. Гербер М. И., Даали М. Ф. Природные сжатые газы как вероятный фактор миграции нефти из материнских пород. Л., Гостоптехиздат, 1961. 83 с.
87. Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. Под ред. В. Н. Корценштейна. М., 1970. 592 с.
88. Гидрогеология СССР. Т. 16. Под ред. В. А. Нуднера. М., «Недра», 1970. 368 с.
89. Гидрогеохимические показатели оценки перспектив нефтегазоносности локальных структур. М., «Недра», 1974. 78 с. Авт.: Л. М. Зорькин, Е. В. Стадник, В. К. Сашников, Г. А. Юрин.
90. Гинсбург Г. Д., Иванова Г. А. Основные черты геохимии подземных вод в юрско-меловой толще юго-западной части Енисей-Хатангской нефтегазоносной области.— В кн.: Енисей-Хатангская нефтегазоносная область. Л., 1974, с. 71—85.
91. Голубев Б. М. Роль послойного течения солей во внутренней тектонике калийной зоны Верхнекамского месторождения.— «Тр. ВНИИГалургии», 1972, вып. 60, с. 100—111.
92. Гольдшмидт В. И. Классификация геологических объектов по комплексу признаков с применением ЭВМ.— В кн.: Вопросы рудной геофизики в Казахстане. Вып. 3. Алма-Ата, «Наука», 1971, с. 168—181.
93. Голынко И. Н. Применение факторного анализа для выявления и оконтуривания гидрохимических аномалий.— В кн.: Математические методы в геологии. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1973, с. 82—84.
94. Гончаров В. И., Шугурова Н. А. Состав летучих компонентов гидротермальных растворов близповерхностного типа (на примере золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР).— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1583—1585.
95. Губкин И. М. Учение о нефти. Изд. 3-е. М., «Наука», 1975. 384 с.
96. Гуляева Л. А., Каплун В. Б., Шишенина Е. П. Бор в нефтях и его распределение по отдельным компонентам.— «Геохимия», 1966, № 7, с. 813—817.
97. Гуревич А. Е. Процессы миграции подземных вод, нефти и газов. Л., «Недра», 1969. 111 с.
98. Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л., «Недра», 1972. 271 с.
99. Гуревич В. И. Распределение бора в породах и водах северной части Русской платформы.— «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектного ин-та галургии», 1964, вып. 45, с. 211—249.
100. Гуревич М. С. Гидрогеохимические и гидрогеологические показатели нефтегазоносности.— «Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер.», 1961, т. 46, с. 393—423.
101. Гуревич М. Г. О генезисе свободного углекислого газа и нефти.— В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., «Наука», 1972, с. 389—392.
102. Гусева А. Н., Парнов Е. И. Значение температурных характеристик при изучении поверхностных явлений в процессах нефтеобразования.— «Нефтегаз. геология и геофизика», 1963, № 1, с. 26—28.
103. Гусева А. Н., Парнов Е. И. Состояние углеводородов, газа и воды в недрах и возможность их перемещения.— В кн.: Сборник работ по геологии и геохимии горючих ископаемых. М., Изд-во Моск. ун-та, 1965, с. 225—236.
104. Гуцало Л. К. О геохимической связи аммонийных аномалий в подземных водах с нефтяными и газовыми залежами (на примере Днепровско-Донецкой впадины).— «Нефтегаз. геология и геофизика», 1968, № 4, с. 10—15.
105. Далимов Т. Н., Искандеров Э., Мусаев А. Количественная характеристика связанный воды — критерий глубинности магматических тел (на примере некоторых интрузивов Средней Азии).— В кн.: Тезисы докладов на

I Среднеазиатском региональном петрографическом совещании. Ташкент, «Фан», 1965, с. 134.

106. Динисенко В. Е. О поведении кислорода в процессе образования углеводородсодержащих пород Приазовья.—В кн.: I Международной геохимический конгресс. Тезисы докладов. Т. 2. М., 1971, с. 518—520.

107. Добринский А. Ф. Химия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1961. 224 с.

108. Дорофеева В. А., Наумов Г. Б. Расчет кислотности гидротермальных растворов.—«Геохимия», 1974, № 7, с. 987—995.

109. Доу У. М. Парофазная адсорбция в процессах переработки газов.—В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Т. 4. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 29—65.

110. Дуничев В. М., Табояков А. Я. Новое о находках битумов на о. Кунашир (Курильские острова).—«Изв. Сахалин. отд-ния Геогр. о-ва СССР», 1971, вып. 2, с. 160—163.

111. Дуров С. А. Синтез в гидрохимии. Происхождение солевого состава природных вод. Ростов-на-Дону, Кн. изд-во, 1961. 247 с.

112. Дьяконов Д. И. Геотермия в нефтяной геологии. М., Гостоптехиздат, 1958. 277 с.

113. Евзикова Н. З. К вопросу о генезисе карбонатитов Гулинской интрузии.—«Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1972, № 3, с. 144—148.

114. Елисеева М. П. Геохимия малых элементов в минерализованных водах и рассолах Днепровского артезианского бассейна.—В кн.: Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 79—95.

115. Еременко Н. А. Геология нефти и газа. М., «Недра», 1968. 389 с.

116. Ермолаев В. Г. Состав и упругость растворенных газов в водах нижнемеловых отложений Западного Предкавказья.—«Тр. Краснодар. филиала Всесоюз. нефтегаз. науч.-исслед. ин-та», 1964, вып. 13, с. 224—232.

117. Ефремов И. Ф. О желатинировании растворов ацетата кальция.—«Коллоидный журн.», 1953, вып. 15, № 6, с. 429—436.

118. Ефремов И. Ф. Желатинирование разбавленных золей и суспензий.—«Коллоидный журн.», 1956, вып. 18, № 3, с. 276—284.

119. Жариков В. А., Зарайский Г. П. Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы.—«Геология рудных м-ний», 1973, № 4, с. 3—18.

120. Жданов М. А. Нефтегазопромысловая геология и подсчет запасов нефти и газа. М., «Недра», 1970. 486 с.

121. Жигач Л. С. О находке углеродистого вещества в эффиузивах.—В кн.: Геология и минеральное сырье Дальнего Востока. Вып. 2. М., 1972, с. 180—181. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т экономики минер. сырья и геол. развед. работ).

122. Жузе Т. П. Сжатые газы как растворители. М., «Наука», 1974. 111 с.

123. Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., Ушакова Г. С. О фазовом состоянии и составе фаз системы нефть—газ на больших глубинах.—В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 25—30.

124. Заикин Н. Г. Некоторые статистические характеристики природных газов.—«Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та ядерной геофизики и геохимии», 1971, вып. 10, с. 83—96.

125. Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР.—«Бюл. ВСЕГЕИ», 1958, № 1, с. 123—136.

126. Зарипов О. Г. О влиянии нефтяных углеводородов на распределение вторичного кварца в терригенных коллекторах нефти (на примере месторождений Западной Сибири и Башкирии).—«Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 2, с. 443—445.

127. Заседателев А. М. О возможности накопления лития в породах, содержащих литиевые пегматиты, в процессе древнего осадконакопления.—«Докл. АН СССР», 1974, т. 218, № 3, с. 677—680.

128. Зверева О. В., Селицкий А. Г. Некоторые закономерности пространственного размещения нефти и газа в нефтегазоносном бассейне Персидского залива.—«Изв. вузов. Геология и разведка», 1970, № 10, с. 106—112.
129. Зингер А. С. Газогидрогеохимические критерии нефтегазоносности локальных структур. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та, 1966. 476 с.
130. Зингер А. С., Жутовт А. К. Нефтепоисковое значение органического фосфора подземных вод.—«Тр. Нижневолж. науч.-исслед. ин-та геологии и геофизики», 1970, вып. 8, с. 275—285.
131. Зингер А. С., Кравчик Т. Э. Растворимые спирты в природных водах юго-востока Русской платформы (генезис и использование в нефтепоисковых целях).—«Докл. АН СССР», 1973, т. 210, № 1, с. 208—211.
132. Золотухин В. В. Вероятный механизм замещения силикатных пород сплошными сульфидами.—«Геология и геофизика», 1974, № 7, с. 20—25.
133. Иванов А. А. О пестрых сильвинитах Верхнекамского месторождения калийных солей.—В кн.: Геология месторождений калийных солей. Л., 1963, с. 153—180.
134. Иванов В. В. Парогидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны.—В кн.: Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 43—65.
135. Изотопный состав углерода углеродсодержащих газов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) грязевых вулканов Керченско-Таманской области.—«Геохимия», 1970, № 2, с. 243—247. Авт.: С. Д. Гемп, Н. В. Дуброва, З. Н. Несмелова и др.
136. Иоффе Л. И., Перцев Н. Н. Оценка  $p_{\text{CO}_2}$  —  $T$ -условий образования магнезиальных скарнов малых глубин по магнезиальности кальцитов.—«Геология рудных месторождений», 1972, № 4, с. 54—65.
137. Казацев О. Д., Ермаков В. А., Гребенников Н. П. К открытию залежей биофиита на территории Нижнего Поволжья.—«Сов. геология», 1974, № 7, с. 124—132.
138. Казацин Ю. В., Чернорук С. Г., Дубик О. Ю. Механизм формирования метасоматической зональности.—В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования. М., «Наука», 1971, с. 41—46.
139. Калюжный В. А. Результаты измерения pH жидких включений в минералах и основные закономерности формирования занорышевых пегматитов Украины.—В кн.: I Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов. Т. 1. М., 1973, с. 344—345.
140. Каменский И. Л., Прасолов Э. М., Тихомиров В. В. О ювелирных компонентах в газовых залежах Сахалина (по изотопным данным).—«Геохимия», 1974, № 8, с. 1226—1231.
141. Капельюшников М. А., Жузе Т. П. Исследования системы нефть—газ при повышенных давлениях.—«Тр. Ин-та нефти АН СССР», 1954, т. 3, с. 231—239.
142. Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. М., «Наука», 1971. 288 с.
143. Капченко Л. Н. Связь нефти, рассолов и соли в земной коре. Л., «Наука», 1974. 184 с.
144. Каракаева Г. Н. Программа «Линейная решающая функция».—В кн.: Геология и математика. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 31—42.
145. Каретников Л. Г., Валуконос Г. Ю. Критерии нефтегазоносности. Минск, «Наука и техника», 1972. 280 с.
146. Каретников Л. Г., Валуконос Г. Ю. Прогнозирование нефтегазоносности недр по комплексу минералогических показателей методом дискриминантного анализа.—В кн.: Вопросы нефтяной геологии и геофизики БССР. Минск, 1973, с. 299—319.
147. Карцев А. А. К вопросу о факторах и направлениях геохимических превращений нефти.—«Геология нефти и газа», 1968, № 4, с. 7—10.
148. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., «Недра», 1972. 280 с.
149. Карцев А. А., Вагин С. Б., Басков Б. А. Палеогидрогеология. М., «Недра», 1969. 151 с.
150. Каширов О. Д. Условия садки соды из рапы Михайловских содовых озер.—«Бюл. Ин-та галургии», 1938, № 4, с. 15—25.

151. Кигай И. Н. Либудзинское оловорудное месторождение и некоторые вопросы гидротермального минералообразования. М., «Наука», 1966. 248 с.
152. Кислик В. З. Зоны замещения сильвинитов каменной солью на вгорм калийном горизонте Старобинского месторождения и условия их образования. Автореф. дис. Минск, 1966. 35 с. (АН БССР. Отд-ние хим. наук).
153. Князев Г. И., Сейфуллин Р. С. К проблеме гидротермального рудообразования.—«Геология и геофизика», 1966, № 4, с. 64—72.
154. Ковалышин З. И. Геохимические исследования газов глубинного происхождения по включениям в минералах. Автореф. дис. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1968. 20 с.
155. Коган С. С., Биткова Н. А. Изучение органических веществ, переходящих в воду из нефти различного состава и их легких фракций.—В кн.: Методические исследования в области изучения органического вещества подземных вод нефтегазоносных областей. М., «Наука», 1971, с. 40—54.
156. Козлов В. Ф., Двали М. Ф. Опыт применения последовательного статистического анализа для выявления комплекса критериев оценки промышленной нефтеносности локальных структур.—«Геология нефти и газа», 1967, № 2, с. 1—7.
157. Колодий В. В. Гидрогеология плиоценовых отложений Западно-Туркменской области. М., «Недра», 1969. 199 с.
158. Колодий В. В. О возможной природе некоторых гидрохимических аномалий, связанных с нефтяными залежами.—«Геология и геохимия горючих ископаемых», 1974, вып. 39, с. 54—56.
159. Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев, «Наукова думка», 1975. 122 с.
160. Конюхов А. И., Крутова Г. И. Катаенные изменения в минеральной и органической части глинистых пород в юре Восточного Предкавказья.—«Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 2, с. 446—449.
161. Копылова Л. П. К вопросу об изучении pH минералообразующей среды метасоматических процессов.—«Геология и геофизика», 1963, № 6, с. 11—19.
162. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969. 111 с.
163. Корренс К. У. Геохимия галогенов.—В кн.: Физика и химия Земли. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 239—307.
164. Корценштейн В. Н. Гидрогеологическая характеристика газовых месторождений-гигантов Уренгой и Медвежье и некоторые условия их формирования.—«Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 4, с. 905—908.
165. Корценштейн В. Н., Кирьяхин В. М., Филин А. С. Первые данные по глубинной гидрогеологии триасовых отложений Восточного Предкавказья.—«Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений», 1972, № 6, с. 17—23.
166. Котина А. К. Материалы к изучению нефти Волго-Уральской области.—«Тр. ВНИГРИ. Нов. сер.», 1955, вып. 82, с. 147—164.
167. Котов А. И., Нерпин С. В. Водоупорные свойства глинистых почв и грунтов и природа начальных градиентов фильтрации.—«Изв. АН СССР. Отд-ние техн. наук», 1958, № 9, с. 106—109.
168. Котова М. С., Павлов А. Н. О выщелачивании водоупоров при увеличении геостатического давления.—В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1968, с. 15—17.
169. К оценке масштабов разрушения микроорганизмами нефтяных залежей (на примере месторождений Юго-Восточного Притиманья).—«Тр. ВНИГРИ», 1974, вып. 348, с. 152—162. Авт.: П. И. Мотовилов, И. К. Норенков, И. В. Брежнева, М. Н. Карпенко.
170. Коцеруба В. В. Закономерности пространственного размещения залежей нефти и газа в пределах центральной зоны и платформенного борта Западно-Кубанского прогиба.—«Геология нефти и газа», 1967, № 2, с. 30—35.
171. Крайчик М. С. Геотемпературное поле Мангышлак-Устюртского неф-

тегазоносного бассейна.—В кн.: Геотермические условия осадочного чехла нефтегазоносных бассейнов. Л., 1975, с. 111—117.

172. Красинцева В. В., Щербакова А. В. Проблемы геохимии термальных вод и некоторые особенности их геологической деятельности.—В кн.: Тезисы докладов на II совещании по геотермическим исследованиям в СССР. М., «Наука», 1964, с. 122—126.

173. Краюшкин В. А., Казаков С. Б. Микроэлементы нижнепермских нефти из Днепровско-Донецкой впадины.—«Нефтегаз. геология и геофизика», 1968, № 4, с. 14—19.

174. Кривошеев В. Я. О химической зональности подземных вод Южного Тимана.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 176, № 5, с. 1142—1145.

175. Критерии оценки нефтегазоносности отложений визейского яруса на локальных структурах Днепровско-Донецкой впадины.—«Геология нефти и газа», 1971, № 4, с. 45—48. Авт.: Е. К. Гончаров и др.

176. Критерии оценки промышленной нефтегазоносности нижнеокобыкайской подсвиты на локальных структурах Северного Сахалина.—«Геология нефти и газа», 1969, № 2, с. 32—37. Авт.: Б. К. Остистый и др.

177. Кротова В. А. Гидрогеологические критерии нефтегазоносности. Л., Гостоптехиздат, 1960. 162 с.

178. Кудельский А. В., Лукашев К. И. Образование и миграция нефти (термобарические аспекты). Минск, «Высшая школа», 1974. 134 с.

179. Кудрявцева Е. И., Андреева З. А. Новые данные о нефтепроявлениях на юго-западе Камчатки.—«Геология и геофизика», 1974, № 8, с. 137—139.

180. Кудряков В. А. Генетическое значение органических веществ подземных вод в нефтяной геологии.—«Геология нефти и газа», 1974, № 7, с. 66—68.

181. Кудряшов А. И. Роль подземных вод в формировании калийной залежи Верхнекамского месторождения.—«Гидрогеология и карстоведение», 1975, вып. 7, с. 66—76.

182. Кутас Р. И., Гордиенко В. В. Тепловое поле Украины.—Киев, «Наукова думка», 1971. 138 с.

183. Кухаренко Л. А., Донцова Е. И. К проблеме генезиса карбонатов.—«Геология рудных месторождений», 1962, № 2, с. 32—47.

184. Кушинарева Т. И. Гидротермальные проявления в нефтеносной карбонатной толще верхнего девона на Печорской гряде.—«Докл. АН СССР», 1971, т. 198, № 1, с. 175—177.

185. Лагунова И. А. О причинах гидрохимической инверсии в мезо-кайнозойских отложениях Керченско-Таманской области.—В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 41. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 66—73.

186. Лагунова И. А. О генезисе  $\text{CO}_2$  в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области.—«Геохимия», 1974, № 11, с. 1711—1716.

187. Ласточкин А. Н., Рейнин И. В. Пространственное размещение нефтяных и газовых залежей и развитие структур Западной Сибири в новейший тектонический этап (по данным анализа расчлененности рельефа).—В кн.: Структурно-геоморфологические исследования при нефтегазопоисковых работах. Л., 1969, с. 16—20.

188. Лебедев В. И. К теории минерализации глубинных хлор-кальциевых вод.—В кн.: Химия в естественных науках. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1965, с. 207—215.

189. Лебедев В. И. К седиментационно-диагенетической теории образования хлоридно-кальциевых вод.—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1966, № 6, с. 15—23.

190. Лебедев В. И. Ионноатомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. 156 с.

191. Лебедев Л. М. Современные металлоносные гидротермы и их рудообразующая деятельность.—В кн.: Изучение и использование глубинного тепла Земли. М., «Наука», 1973, с. 282—286.

192. Левченко В. М. Геохимическая классификация подземных вод и ее применение к минеральным источникам Киргизии.—«Изв. Кирг. филиала АН СССР», 1947, вып. 6, с. 15—26.

193. Леворсен А. И. Геология нефти и газа. М., «Мир», 1970. 639 с.

194. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Физико-химический анализ жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галита и сильвина.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1955, ч. 84, вып. 1, с. 47—52.
195. Линецкий В. Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев, «Наукова думка», 1965. 200 с.
196. Литвин И. И., Терещенко В. А. Аномально высокие пластовые давления в палеозойских отложениях Днепровско-Донецкой впадины.— В кн.: Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений. Вып. 2. М., 1976. 56 с. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т организации, управления нефтегазовой пром-сти).
197. Лихоманова И. Н., Сулим И. З. О газовой составляющей подземных вод Равнинного Крыма.— В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 43. Киев, «Наукова думка», 1975, с. 46—52.
198. Личков Б. Л. Формирование подземных вод и единство природных вод.— «Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 27—33.
199. Лондон Э. Е., Бухвалов А. С. Взаимосвязь в распределении кислых и углеводородных компонентов в природных сероводородсодержащих газах.— «Геология нефти и газа», 1973, № 1, с. 49—56.
200. Ломтадзе В. Д., Котова М. С. Поровые воды глинистых отложений северо-западных районов СССР.— В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1966, с. 42—44.
201. Лопатина Н. Л. О характере изменения pH искусственных гидротермальных растворов.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., «Наука», 1968, с. 332—338.
202. Лоу Ф. Ф. Физическая химия взаимодействия воды с глинами.— В кн.: Термодинамика почвенной влаги. Л., Гидрометеоиздат, 1966, с. 141—147.
203. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод. М., «Мир», 1967. 144 с.
204. Лукашев К. И., Кудельский А. В., Шиманович В. М. Железо в расцветах Припятского нефтеносного бассейна.— «Докл. АН БССР», 1972, т. 16, № 12, с. 1133—1136.
205. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых тела. М., Гостехиздат, 1954. 296 с.
206. Лялько В. У., Терещенко В. О. Елементи гідрохімічної інверсії підземних вод у Дніпровсько-Донецькій западині та можливий механізм їх формування.— «Доп. АН УРСР. Сер. Б», 1973, № 11, с. 981—985.
207. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973. 288 с.
208. Макаренко Ф. А., Сергиенко С. И. Тепловой поток на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях континентов.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 214, № 1, с. 173—175.
209. Мак-Кеммон Р. Главные компоненты.— В кн.: Модели геологических процессов. М., «Мир», 1973, с. 76—95.
210. Маков К. И. О методе структурного гидрогеологического анализа.— «Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1948, т. 3, с. 16—18.
211. Малинин С. Д. Система  $H_2O-CO_2$  при высоких температурах и давлениях.— «Геохимия», 1959, № 3, с. 235—245.
212. Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 40—95.
213. Малинин С. Д., Дернов-Пегарев В. Ф. Исследование растворимости кальцита в растворах  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  при температурах 200—350°C.— «Геохимия», 1974, № 3, с. 454—462.
214. Маркевич В. П. История геологического развития и нефтегазонность Западно-Сибирской низменности. М., «Наука», 1966. 247 с.
215. Мартынова М. А., Самарина В. С. О некоторых закономерностях поведения компонентов химического состава природных вод.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, с. 47—65.
216. Матусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М., «Недра», 1976. 158 с.

217. Менделеев Д. И. Избранные сочинения. Т. 3. Л., Госхимтехиздат, 1934.
218. Митарц Б. Б. Гидрохимическая зональность и нефтепоисковое значение подземных вод по данным исследований в Фергане.—«Мат-лы ВСЕГЕИ. Нов. сер.», 1956, вып. 18, с. 58—92.
219. Митин Н. Е., Ляхович П. К. О гидрологических особенностях Убженского и Николаевского месторождения нефти и газа в Центральном Предкавказье.—«Гр. Краснодар. филиала Всесоюз. нефтегаз. науч.-исслед. ин-та», 1964, вып. 13, с. 200—208.
220. Мищенко К. П. Современное состояние исследования концентрированных растворов электролитов и ближайшие задачи в этой области.—В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 4. Иваново, 1976, с. 3—7.
221. Могилевский Г. А. Основные вопросы микробиологического метода поисков нефти и газа.—В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 252—268.
222. Молчанов В. И., Гонцов А. А. Водорастворенные органические соединения как исходные вещества нефти.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3, с. 681—683.
223. Моторина И. В. Многофазовые включения в топазах из пегматитов Волыни.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 3, с. 686—688.
224. Мухамеджанов М. А., Федорина Н. В. Бензол в пластовых водах восточной окраины Прикаспийской впадины как показатель при оценке нефтегазоносности локальных структур.—«Изв. АН КазССР. Сер. Геология», 1972, № 2, с. 73—76.
225. Набоко С. И. Вулканические экспедиции и продукты их реакций. М., Изд-во АН СССР, 1959. 303 с.
226. Набоко С. И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород.—В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1968, с. 95—103.
227. Налимов В. В. Теория эксперимента. М., «Наука», 1971. 207 с.
228. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. Влияние режима углекислоты и кислотности раствора на формирование настурян-карбонатных жил.—В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 61—77.
229. Некоторые особенности терригенных отложений девона — карбона на востоке Русской платформы как критерии нефтегазоносности.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 194, вып. 4, с. 930—932. Авт.: Г. Л. Миропольская, Е. Т. Герасимова, М. К. Мухутдинова, Р. Ш. Харитонова.
230. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Изд. 2-е, доп. и исправленное. Л., «Недра», 1969. 240 с.
231. Неручев С. Г. Катагенез рассеянного органического вещества пород и генерация нефти и газа в процессе погружения осадков.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 5, с. 1186—1189.
232. Несторов И. И. Критерии прогноза нефтегазоносности. М., «Недра», 1969. 335 с.
233. Нефтегазоносные бассейны (регионы) земного шара.—В кн.: Региональные и структурные проблемы геологии нефти. М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 5—12. Авт.: И. О. Брод, М. И. Варенцов, В. Г. Васильев и др.
234. Никаноров А. М., Шалаев Л. Н. Конденсационные воды нефтяных месторождений Терско-Сунженской области.—«Геология нефти и газа», 1973, № 1, с. 45—49.
235. Николаев В. А. О вариантиности природных систем и применении к ним правила фаз.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1958, ч. 87, вып. 3, сер. 2, с. 253—268.
236. Об использовании программ для решения задач диагноза и распознавания в геологии, геохимии и геофизике. О направлении дальнейших исследований.—В кн.: Геология и математика. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 135—167. Авт.: Ю. А. Воронин и др.
237. Обносов А. Д., Глумов И. Ф. Вытеснение нефти из пластов сжиженным газом.—«Новости нефт. и газовой техники. Сер. Нефтепромысловое дело», 1962, № 12, с. 27—30.

238. *О возможности количественной оценки перспектив нефтегазоносности по гидрогеологическим и палеогидрогеологическим показателям*.— В кн.: Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. Минск, «Наука и техника», 1971, с. 42—49. Авт.: А. А. Карцев, С. Б. Вагин, И. В. Яворчук, Т. И. Уварова.
239. *Овчинников А. М. Гидрохимия*. М., «Недра», 1970. 200 с.
240. *Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Оценка активности водородных ионов в постмагматических растворах*.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 178, вып. 1, с. 198—200.
241. *Огенико В. С. К вопросу о поиске калийных солей*.— В кн.: Труды III Совещания соляной комиссии СО АН СССР. Новосибирск, 1962, с. 27—32.
242. *Оленин В. Б. Нефтегеологическое районирование по генетическому принципу*. Автореф. дис. М., 1974. 41 с.
243. *Омельяненко Б. И., Алексин Ю. В. О возможных пределах изменения pH среды при образовании кальцита в гидротермальных условиях*.— «Геология рудных м-ний», 1966, т. 8, № 6, с. 31—41.
244. *Онуфриенок И. П. К вопросу о пределах насыщения природных вод ионами металлов*.— В кн.: Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных месторождений. М., Геолиздат, 1959, с. 40—44.
245. *О природе связи воды с поверхностью кремнезема*.— В кн.: Современные представления о связанный воде в породах. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 35—49. Авт.: Т. С. Егорова, В. И. Квалидзе, В. Ф. Киселев и др.
246. *О происхождении природного газа месторождений севера Западно-Сибирской низменности*.— «Геология нефти и газа», 1970, № 4, с. 20—24. Авт.: В. Г. Васильев и др.
247. *Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования*. М., Гостоптехиздат, 1962. 295 с. Авт.: М. Е. Альтовский, Е. Л. Быкова, З. И. Кузнецова, В. М. Швец.
248. *О ртути в нефтяных и газовых месторождениях СССР*.— «Геология рудных м-ний», 1974, т. 16, № 4, с. 85—91. Авт.: Н. А. Озерова, Ю. И. Пиковский, Н. Д. Шикина и др.
249. *О характере выклинивания калийных горизонтов в западной части Припятской впадины*.— В кн.: Геология и петрография калийных солей Белоруссии. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 140—154. Авт.: Ю. И. Лупинович, В. З. Кислик, И. И. Зеленцов, Э. А. Высоцкий.
250. *Павлов А. Л. Влияние режима кислотности—щелочности растворов на миграцию элементов и образование минеральных соединений в природных условиях*.— В кн.: Физика и физико-химия рудообразующих процессов. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 78—100.
251. *Павлов А. Н., Шемякин В. Н. Опыт геохимической классификации природных вод*.— «Геохимия», 1967, № 12, с. 1482—1488.
252. *Пантелеев В. М., Нечаева Т. П., Беляева З. Н. Влияние органических кислот на растворимость сульфидных минералов меди, свинца и цинка*.— В кн.: Современные методы исследования в гидрогеологии и инженерной геологии. М., 1970, с. 75—77.
253. *Панченко А. С. Положительные и отрицательные газогидрохимические ореолы и их нефтегазопоисковое значение*.— «Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1973, № 5, с. 123—126.
254. *Парнов Е. И., Висковский Ю. А., Польстер Л. А. Теоретическое обоснование и физико-химическое моделирование миграции природных растворов*.— В кн.: Информационные сообщения. Серия: Геология месторождений полезных ископаемых, региональная геология. Вып. 4. М., 1966, с. 3—19.
255. *Пахомов С. И., Киссин И. Г. Новые данные о геохимии углекислоты в глубинных подземных водах*.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, вып. 2, с. 469—472.
256. *Перельман А. И. Геохимия ландшафта*. М., Географгиз, 1961. 496 с.
257. *Перцев Н. Н. Эволюция постмагматических флюидов и растворов в отношении химической активности CO<sub>2</sub>*.— «Геология рудных м-ний», 1974, № 1, с. 34—42.

258. Петриченко О. И., Шайдецкая В. С. О физико-химических условиях перекристаллизации галита в каменных солях.—В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., «Наука», 1968, с. 348—351.
259. Петриченко О. И., Сливко Е. П., Шайдецкая В. С. Особенности состава рапы древних солеродных бассейнов на территории Украины.—В кн.: Галогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 59—60.
260. Пиха П. Образование нефти в воде.—В кн.: Геохимический симпозиум при V Всемирном нефтяном конгрессе. М., Гостоптехиздат, 1960, с. 102—108.
261. Пластовые воды газоконденсатных залежей Азербайджана. Баку, «ЭЛМ», 1970. 262 с. Авт.: Ш. Ф. Мехтиев, А. Р. Ахундов, Б. М. Миштенгарте и др.
262. Поисковые критерии прогноза нефтегазоносности. Л., «Недра», 1969. 223 с. Авт.: С. Г. Неручев, М. Ф. Двали, В. А. Кротова и др.
263. Польнов Б. Б. Геохимические ландшафты.—В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1946, с. 171—182.
264. Пономарева Н. И., Гордиенко В. В. О физико-химических условиях образования мусковита в сплоистых пегматитах Северной Карелии.—«Геология рудных м-ний», 1974, т. 16, № 1, с. 28—33.
265. Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеоиздат, 1966. 258 с.
266. Постседиментационные преобразования осадочных пород Сибири. Отв. ред. Ю. П. Казанский, Г. Н. Перозио. М., «Наука», 1967. 221 с.
267. Практикум по общей гидрогеологии. Под ред. В. С. Самариной. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1965. 232 с.
268. Превращение нефти в природе. М., Гостоптехиздат, 1958. 416 с. Авт.: П. Ф. Андреев, А. И. Богомолов, А. Ф. Добрянский и др.
269. Равич М. И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., «Наука», 1974. 151 с.
270. Райтбурд Ц. М., Слонимская М. В. Характер гидратации катионов в глинистых породах.—«Докл. АН СССР», 1965, т. 163, № 1, с. 140—143.
271. Распределение температуры по поверхности консолидированного основания. Карта под ред. Ф. А. Макаренко. М., 1972.
272. Растворимость воды в расплаве основного и ультраосновного состава.—В кн.: Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов. М., «Наука», 1971, с. 282—287. Авт.: Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев, А. А. Кадик, Э. Э. Сендлеров.
273. Растворимость углекислоты в концентрированных хлоридных растворах при высоких температурах и давлениях.—«Геохимия», 1974, № 1, с. 45—55. Авт.: Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, А. Х. Хакимов, И. Л. Ходаковский.
274. Рафальский Р. П. Перенос и отложение некоторых тяжелых металлов гидротермальными растворами.—«Геология рудных м-ний», 1973, т. 15, № 1, с. 16—32.
275. Рачинский М. З. Гидрогеологические основы формирования, размещения и прогноза нефтегазоносности в мезо-кайнозойских отложениях Южно-Каспийской впадины (западный борт). Автореф. дис. Л., 1975. 78 с.
276. Ревердатто В. В. Фации контактового метаморфизма. М., «Недра», 1970. 271 с.
277. Регуш В. А. О древней зоне ВНК в продуктивном горизонте Д<sub>1</sub> Ромашкинского месторождения и о ее коллекторских свойствах.—«Нефтегазовая геология и геофизика», 1970, № 5, с. 14—17.
278. Резников А. Н. О геохимическом превращении нефти и конденсатов в зоне катагенеза.—«Геология нефти и газа», 1967, № 5, с. 24—28.
279. Рогозина Е. А. Газовая фаза различных типов рассеянного органического вещества (на примере западносибирских мезозойских аргиллитов).—В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 82—86.

280. Розин А. А. Подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна и их формирование. Новосибирск, «Наука», 1977. 102 с.
281. Роль различных факторов в формировании и размещении нефтяных и газовых месторождений на молодых платформах СССР.—«Тр. ВНИГРИ», 1967, вып. 259, с. 11—28. Авт.: В. Д. Наливкин, Г. П. Евсеев, Н. М. Кругликов и др.
282. Ронов А. Б. Площади распространения основных генетических групп современных осадков в Мировом океане.—«Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 3, с. 701—704.
283. Ртуть в газах продуктивных горизонтов верхнего палеозоя Северо-Западной Европы.—«Геология нефти и газа», 1974, № 10, с. 44—48. Авт.: В. В. Глушко, К. Гольдбехер, Е. П. Мюллер и др.
284. Рудник В. А. Атомно-объемный метод в применении к метасоматическому минерало- и породообразованию. М., «Недра», 1966. 118 с.
285. Рундквист Д. В. О влиянии распределения температур горных пород на процессы метасоматического гидротермального минералообразования.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1966, т. 95, вып. 5, с. 509—525.
286. Рустамов Р. И., Гариков Н. М. О некоторых особенностях изменения состава вод ПК свиты в процессе разработки залежей Сурханского и Карабухского месторождений.—«Азерб. нефт. хоз-во», 1972, № 12, с. 8—10.
287. Савченко В. П. Аргон и гелий как индикаторы условий происхождения нефти и газа и формирования их залежей.—«Газовая пром-сть», 1958, № 5, с. 1—5.
288. Савченко В. П., Виноградов В. Л., Яковлев Ю. И. Лобовой и тыловой эффект и его поисковые значения.—«Геология нефти и газа», 1965, № 7, с. 36—40.
289. Сазонов В. Д. Некоторые физико-химические свойства гипогенных минералообразующих растворов на примере Курусайского рудного поля.—В кн.: Труды конференции по проблеме постмагматического рудообразования. Т. 1. Прага, 1963, с. 201—207.
290. Салихов В. С. Об эволюции медного оруденения в истории развития Земли (на примере медистых песчаников).—«Докл. АН СССР», 1973, т. 213, № 1, с. 200—203.
291. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
292. Сауков А. А. Геохимия. Изд. 3-е. М., «Наука», 1966. 487 с.
293. Сахибгареев Р. С. Геохимические особенности выпадения галита на контакте нефть—вода на примере нефтяных месторождений Припятского прогиба.—«Докл. АН СССР», 1974, т. 219, № 3, с. 721—722.
294. Сверчков Г. П. Основные закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений на эпигерцинских плитах.—«Тр. ВНИГРИ», 1965, вып. 236, с. 223—298.
295. Селезнева Л. И. Некоторые зависимости величин показателей органического вещества подземных вод от плотностей и углеводородного состава нефти и газоконденсатов (на примере Бухаро-Каршинской газонефтеноносной области).—В кн.: Методические исследования в области изучения органического вещества подземных вод нефтегазоносных областей. М., «Наука», 1971, с. 55—59.
296. Семенович В. В., Гуревич М. С. Задачи изучения сероводородсодержащих газов.—«Геология нефти и газа», 1974, № 1, с. 19—22.
297. Семихатов А. Н. О гидрогеологических циклах.—«Докл. АН СССР», 1974, т. 6, № 6, с. 729—731.
298. Серебряков О. И., Тронько И. В. О конденсационных водах месторождений.—В кн.: Вопросы геологии и бурения нефтяных и газовых скважин. Вып. 1. Элиста, 1970, с. 113—118.
299. Серебряков О. И., Федоров Д. Л. Прогнозирование типа залежи по составу пластовых газов в процессе разведки.—В кн.: Вопросы геологии и бурения нефтяных и газовых скважин. Вып. 2. Элиста, 1972, с. 51—56.
300. Сиван Т. П. Некоторые результаты математико-статистической

оценки нефтегазопоискового значения водорастворенного кремнезема.— «Докл. АН УССР. Сер. Б. Геология, геофизика, химия и биология», 1971, № 12, с. 1077—1081.

301. Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. М., Изд-во АН СССР, 1949. 159 с.

302. Симоненко В. Ф. О возможности участия аномальной воды глин в процессах миграции углеводородов.— «Геология нефти и газа», 1974, № 2, с. 37—42.

303. Смирнов Я. Б. Электрохимическая характеристика подземных вод.— В кн.: Материалы к научно-технической конференции. М., 1965, с. 49—54.

304. Смирнова А. А. Водорастворимое вещество нефти.— «Бюл. науч.-техн. информации. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та экономики минер. сырья и геол. развед. работ», 1964, № 2, с. 73—75.

305. Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968. 476 с.

306. Снарский А. Н. О связи первичной миграции с уплотнением пород.— «Геология нефти и газа», 1961, № 7, с. 24—26.

307. Снарский А. Н. Первичная миграция нефти.— «Геология нефти и газа», 1962, № 11, с. 52—54.

308. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., «Недра», 1965. 276 с.

309. Соколов С. В. Геотермометрическое изучение карбонатитовых комплексов.— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1473—1480.

310. Соколова М. Н., Капелошников М. А., Закс С. Л. О возможностях извлечения углеводородов из глинистых пород путем растворения в сжатых газах.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 108, вып. 4, с. 687—690.

311. Сорокова Е. И. Прогноз нефтегазоносности верхнекампаний—палеогеновых отложений с помощью программы распознавания образов «Кора-3» (на примере Южно-Таджикской впадины).— «Экспресс-информация Всесоюз. науч.-исслед. ин-та экономики минер. сырья и геол. развед. работ. Сер. Мат. методы исследования в геологии», 1972, № 7, с. 14—20.

312. Сорокова Е. И. Особенности формирования нефтегазоносных комплексов и прогноз их продуктивности на локальных структурах Южно-Таджикской впадины. Автореф. дис. М., 1974. 28 с. (Моск. ин-т нефтехим. и газовой пром-сти).

313. Сошников В. К., Стадник Е. В., Юрин Г. А. Применение статистических методов при выявлении показателей нефтегазоносности локальных структур по водорастороженным газам.— «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та ядерной геофизики и геохимии», 1972, вып. 12, с. 204—209.

314. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 1, кн. 1—2; т. 2, кн. 1—2. Л., «Химия», 1975. Т. 1, 1070 с., т. 2, 1063 с.

315. Сретенская Н. Г. Электропроводность водных растворов сероводорода и первая константа диссоциации сероводородной кислоты при различной температуре.— «Геохимия», 1974, № 7, с. 996—1002.

316. Стадник Е. В., Яковлев Ю. И. Эффект Савченко в условиях водонапорных систем, резко недонасыщенных газом.— «Газовая пром-сть», 1972, № 11, с. 8—11.

317. Старобинец И. С. Геохимия нефти и газов Средней Азии. М., «Недра», 1966. 292 с.

318. Сторонкин А. В. Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции.— «Вестн. Ленингр. ун-та», 1956, № 16, вып. 3, с. 74—84.

319. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1—2. М., Изд-во АН СССР, 1960—1962. Т. 1, 212 с.; т. 2, 574 с.

320. Страхов Н. М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного поро-дообразования в истории Земли.— «Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1962, № 12, с. 3—22.

321. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.

322. Стrogанов В. А. Некоторые рекомендации по применению геохимического нефтегазопоискового метода.— «Нефтегазовая геология и геофизика», 1969, № 1, с. 17—23.
323. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М.—Л., Гостоптехиздат, 1946. 96 с.
324. Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М.—Л., Гостоптехиздат, 1948. 480 с.
325. Султанов Б. И. Глубинные конденсационные воды газоконденсатных месторождений и условия их формирования.— «Докл. АН АзССР», 1961, № 12, с. 1165—1172.
326. Сыромятников Ф. В., Воробьев И. М. Экспериментальные исследования по замещению кальцита анкеритом.— «Геология рудных м-ний», 1974, т. 16, № 1, с. 78—82.
327. Теодорович Г. И. О происхождении осадочного доломита.— «Сов. геология», 1960, № 5, с. 74—87.
328. Терзи В. П. Оценка выпадения твердой фазы асфальтосмолистых веществ.— В кн.: Движение углеводородных смесей в пористой среде. М., «Недра», 1968, с. 51—55.
329. Термобарические условия формирования эндогенных альпийских месторождений Памира, Афгано-Таджикской депрессии и Южного Тянь-Шаня (Таджикистан).— «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 2, с. 449—451. Авт.: С. А. Морозов, В. В. Мочаровский, Г. С. Аверьянов, Р. А. Фойзев.
330. Толстиков Г. А. Условия формирования гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод в юрских отложениях Западно-Сибирской низменности.— «Тр. Сиб. науч.-исслед. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья», 1964, вып. 32, с. 50—58.
331. Трофимов А. В. О пленочной влаге в почве.— «Науч.-агр. журн.», 1927, т. 4, № 9, с. 560—584.
332. Тугаринов А. И. Общая геохимия. М., Атомиздат, 1973. 288 с.
333. Уразов Г. Г. О порядке отложения солей Соликамского калиевого месторождения.— «Тр. Гл. геол. развед. упр.», 1932, вып. 43, с. 28—58.
334. Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970. 309 с.
335. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 635—743.
336. Фивег М. П. О годовом цикле седиментации каменной соли Верхнекамского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1948, т. 61, № 6, с. 1087—1090.
337. Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов. Л., «Недра», 1967. 172 с. Авт.: Л. А. Польстер, Ю. А. Висковский, А. Н. Гусева и др.
338. Фокеев В. М. О растворимости нефти и газов в воде.— «Тр. Моск. геол. развед. ин-та», 1956, т. 29, с. 203—213.
339. Хабберт М. К. Гидродинамические условия формирования нефтяных месторождений. М., ГосИИТИ, 1958. 220 с.
340. Хаин В. Е. Геотектонические основы поисков нефти. Баку, Азнефтехиздат, 1954. 692 с.
341. Хелгесон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967. 184 с.
342. Хитаров Н. И., Малинин С. Д. Экспериментальная характеристика части системы  $H_2O-CO_2$ .— «Геохимия», 1956, № 3, с. 18—27.
343. Хитаров Н. И., Малинин С. Д. О равновесных фазовых отношениях в системе  $H_2O-CO_2$ .— «Геохимия», 1958, № 7, с. 678—679.
344. Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Основные закономерности отделения воды от магматических расплавов гранитного состава.— «Геохимия», 1967, № 11, с. 1274—1284.
345. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965, с. 140—145.
346. Ходьков А. Е. О происхождении замещенных зон на Верхнекамском месторождении.— «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектного ин-та галургии», 1956, вып. 32, с. 314—338.

347. Ходьков А. Е. Геологическая роль процессов подземного выщелачивания галогенных пород.—«Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектного ин-та галургии», 1959, вып. 35, с. 422—451.
348. Ходьков А. Е. Особенности образования коры выветривания галогенных формаций.—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1963, № 6, с. 40—46.
349. Ходьков А. Е. О природе глубинных хлоркальциевых рассолов.—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1964, № 24, с. 17—24.
350. Ходьков А. Е. О процессах эпигенетического преобразования пород лангбейнит-каинитового ряда.—В кн.: Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1971, с. 91—96.
351. Ходьков А. Е. Основные черты гидрогеологии важнейших эксплуатируемых соляных (калийных) месторождений.—Там же, с. 4—70.
352. Ходьков А. Е. Условия пластического течения вещества осадочной оболочки и глубины образования пликативных деформаций.—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1975, № 12, с. 5—13.
353. Ходьков А. Е. О структуре воды и водных растворов (в свете современной кристаллохимии).—В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по проблемам современной кристаллохимии в целях геолого-минералогических наук. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1976, с. 27—31.
354. Ходьков А. Е. Флюидогеодинамика и ее значение в понимании процессов диагенеза и катагенеза галогенных толщ.—В кн.: Проблемы соленакопления. Т. 1. Новосибирск, «Наука», 1977, с. 171—183.
355. Ходьков А. Е., Валуконос Г. Ю. Основные генетические типы подземных вод и круговороты воды.—В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Ч. 1. Вильнюс, 1967, с. 5—15.
356. Ходьков А. Е., Валуконос Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. 216 с.
357. Ходьков А. Е., Ходькова С. В. О значении миграции подземных растворов во вторичном минералообразовании.—В кн.: Вопросы гидрогеологии и гидрохимии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, с. 100—106.
358. Ходьков А. Е., Часовникова Е. В. К вопросу о формировании химического состава поровых вод в корах выветривания галогенных формаций.—«Вестн. Ленингр. ун-та», 1974, № 12, с. 75—80.
359. Ходьков А. Е., Валуконос Г. Ю., Кореннов Ю. Ф. Уточнение генетической природы глинисто-мергелистой толщи Старобинского месторождения.—«Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектного ин-та галургии», 1967, вып. 53, с. 36—46.
360. Ходькова И. А., Гемп С. Д. Распространение лития, рубидия и цезия в водах и твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области.—«Геохимия», 1970, № 12, с. 1495—1503.
361. Ходькова С. В. О вторичных формах каинита на Стебниковском месторождении калийных солей.—«Литология и полезные ископаемые», 1965, № 6, с. 79—82.
362. Ходькова С. В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы.—«Литология и полезные ископаемые», 1968, № 6, с. 73—85.
363. Ходькова С. В. Минералы и породы Стебниковского месторождения калийных солей.—В кн.: Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1971, с. 82—91.
364. Ходькова С. В. Петрография калийных пород Стебниковского месторождения в связи с вопросами их генезиса. Автореф. дис. М., 1973. 33 с.
365. Холин А. И. Использование математических методов для прогноза нефтегазоносности локальных структур. М., 1970. 108 с.
366. Цатурянц А. Б., Рачинский М. З. Об опреснении пластовых вод газоконденсатных залежей.—В кн.: Теория технологий процессов бурения и нефтедобычи. Баку, «ЭЛМ», 1970, с. 193—202.
367. Чапек М. В. Плотность адсорбированной почвой воды.—В кн.: Физика почв в СССР. М., Сельхозгиз, 1936, с. 347—348.
368. Часовникова Е. В. К вопросу о методике приготовления водных вытяжек и интерпретации получаемых результатов.—В кн.: Материалы по

- гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1971, с. 211—224.
369. Чепиков К. Р., Ермолова Е. П., Орлова Н. А. Некоторые результаты изучения прихода нефти в породы-коллекторы.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 520—527.
370. Чирвинский П. Н. Ритмы отложения верхней толщи подстилающей каменной соли Соликамского месторождения.— «Изв. Естеств.-науч. ин-та при Молотов. ун-те», 1948, т. 12, вып. 7.
371. Чохмачев В. А., Виноградова Т. Л. Геохимические особенности углеводородного состава бензинов нефтей Терско-Сунженской зоны.— «Геохимия», 1972, № 7, с. 820—825.
372. Швец В. М. Органическое вещество в подземных водах некоторых территорий СССР.— В кн.: Гидрогеологические и гидрохимические показатели нефтегазоносности. М., 1962, с. 52—58. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т гидрогеологии и инж. геологии).
373. Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973, 191 с.
374. Шеффе Г. Дисперсионный анализ. М., «Мир», 1963. 625 с.
375. Шилов Ю. С., Макаренко Ф. А. Влияние гидрогеотермических условий верхних слоев литосферы на диффузионный поток метана.— «Докл. АН СССР», 1973, т. 208, № 4, с. 932—934.
376. Шиманский В. К., Шапиро А. И., Иванцова В. В. Закономерности в индивидуальном составе низкокипящих (до 125°C) углеводородов в органическом веществе осадочных пород.— «Изв. АН СССР. Сер. Геология», 1974, № 6, с. 114—120.
377. Ширко Г. И. Некоторые вопросы механического состояния и поведения горных пород при бурении сверхглубоких скважин.— «Информац. сб. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та методики и техники разведки», 1962, № 34, с. 5—45.
378. Штогрин О. Д., Демченко Н. В. Гидрохимические особенности Октябрьского нефтяного месторождения.— «Геология и геохимия горючих ископаемых», 1967, вып. 13, с. 119—131.
379. Шторм Р. Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества. М., «Мир», 1970. 368 с.
380. Шугурова Н. А. Характер изменения содержания углекислоты во включениях в процессе кристаллизации кварца из пегматита.— «Геохимия», 1967, № 2, с. 247—250.
381. Шурыгин А. М. К вопросу о значении моделей в геологических задачах.— «Сов. геология», 1968, № 9, с. 132—139.
382. Шербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968. 234 с.
383. Щукарев С. А. Природа молекул воды в свете современной теории химических связей и возможные пути отражения специфических особенностей этих молекул на свойствах жидкой воды и растворах электролитов их образующих.— В кн.: Химия и термодинамика растворов. Вып. 3. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 3—23.
384. Щукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 2. М., «Высшая школа», 1974. 384 с.
385. Щукарев С. А., Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория соляных озер.— «Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.», 1930, т. 62, вып. 4, с. 17—27.
386. Эпштейн Е. Н. Программа «Нелинейная решающая функция» («Эдельвейс»).— В кн.: Геология и математика. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 44—47.
387. Юсупов С. Ш. Отрицательные аномалии фтора в гранитах вокруг камерных пегматитов.— «Геология и геофизика», 1972, № 2, с. 59—68.
388. Яги О., Бутт Ю. М., Воробьева М. А. Исследование скорости растворения двуокиси кремния в гидротермальных условиях в растворах различных химических веществ.— «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та», 1973, вып. 76, с. 150—152.

389. Якобсон Г. П. Палеогидрогеологические и современные гидрогеологические закономерности формирования и размещения нефтегазовых месторождений. М., «Недра», 1973. 268 с.
390. Athy L. F. Density, porosity and compaction of sedimentary rocks.— Bull. AAPG, 1930, vol. 14, № 1, p. 1—24.
391. Ault W. U. Isotopic fractionation of sulfur in geochemical processes.— In: Abelson P. H. Research in Geochemistry. N. Y., 1959, p. 241—259.
392. Baker E. G. Origin and migration of oil and gas.— Science, 1959, vol. 129, № 3353, p. 871—874.
393. Baker E. G. A geochemical evolution of petroleum migration and accumulation.— In: Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Amsterdam, 1967, p. 299—329.
394. Barnes H. L., Kullerud G. Equilibrium between pyrite, pyrrhotine, magnetite and aqueous solutions. Year-Book, Carnegie Inst. Wash., 1959—1960, p. 135—137.
395. Brindley G. W., Millhollen G. L. Chemisorption of water at high temperatures on kaolinite: effect on dehydroxylation.— Science, 1966, vol. 152, № 3727, p. 1385—1386.
396. Brokamp O. Verwitterungsversuche mit organischen Säuren an einigen schwerlöslichen Fe—Pb—Zn und Cu Erzmineralen, angewendet auf die Genese des Kupferschiefers.— Contribs. Mineral. and Petrol., 1974, vol. 43, № 3, p. 213—221.
397. Bohm J., Wilke K. Th. Synthetische Kristalle.— Technik, 1973, Bd. 28, № 10, S. 617—621.
398. Conway E. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution.— Roy. Irish. Acad. Proc., 1942, 48 B, № 8, p. 119—159.
399. Frank E. U. Supercrystal water.— Endeavour, 1968, vol. 27, № 101, p. 55—60.
400. Garrels R. M. Solubility of metal sulfides in dilute vein-forming solutions.— Econ. Geol., 1944, vol. 39, № 7, p. 472—483.
401. Garrels R. M., Christ Ch. L. Solutions, minerals and equilibria. N. Y., Harper, 1965. 450 p.
402. Harned H. S., Owen B. B. The physical chemistry of electrolytic solutions. 2d ed. N. Y., Reinhold, 1950. 645 p.
403. Hemley J. J., Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis hydrogen metasomatism.— Econ. Geol., 1964, vol. 59, № 4, p. 538—567.
404. Hill R. E., Boettcher A. L. Water in the earth's mantle: melting curves of basalt—water and basalt—water—carbon dioxide.— Science, 1970, vol. 167, № 3920, p. 980—982.
405. Katz D. L., Kurata F. Retrograde condensation.— Ind. and Eng. Chem., 1940, vol. 32, № 6, p. 817—821.
406. Keller W. D. The principles of chemical weathering... Columbus, Lucas Brothers Publ., 1955. 88 p.
407. Kracek F. C. Melting and transformation temperatures of mineral and allied substances. Handbook of Physical Constants. N. Y., 1942, p. 139—174.
408. Lutz G. F., Kemper W. D. Intrinsic permeability of clay, as affected by clay-water interaction.— Sore Science, 1959, vol. 88, № 2, p. 83—90.
409. Mason B. Principles of geochemistry. 2d ed. N. Y., Wiley, 1958. 310 p.
410. Mengel M., Harvill M. L., Gilliam O. R. Hydrothermal growth of calcium hydroxylapatite single crystals.— J. Cryst. Growth, 1973, vol. 19, № 3, p. 199—203.
411. Morey G. W. The solubility of solids in gases.— Econ. Geol., 1957, vol. 52, № 3, p. 225—251.
412. Pecora W. T. Carbonatites: a review.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1956, vol. 67, № 11, p. 1537—1555.
413. Piggot C. S., Urry W. D. Time relations in ocean sediments.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1942, vol. 53, № 8, p. 1187—1210.

414. Powers M. C. Fluid-release mechanisms in compacting marine mud-rocks and their importance in oil exploration.—Bull. AAPG, 1967, vol. 51, № 7, p. 1240—1254.
415. Rankama K. Geologic evidence of chemical composition of the precambrian atmosphere.—Geol. Soc. Amer., Spec. Paper, 1955, vol. 62, p. 651—664.
416. Rao C. R. The use and interpretation of principal component analysis in applied research.—Sankhya, 1964, Ser. A, vol. 26, № 4, p. 329—358.
417. Respondek V. Die Wasserverdichtung an Bodenkolloiden und deren Veränderungen durch hydrophile und hydrophobe Hüllen.—Z. Pflernöhr Düng., 1958, Bd. 81, H. 3, S. 242—256.
418. Rich I. L. Generation of oil by geologic distillation during mountain building.—Bull. AAPG, 1927, vol. 11, № 11, p. 1139—1149.
419. Roedder E. Liquid  $\text{CO}_2$  inclusions in olivinebearing nodules and phenocrysts from basalts.—Amer. Mineralogist, 1965, vol. 50, № 10, p. 1746—1782.
420. Roof I. G., Rutherford W. M. Rate of migration of petroleum by proposed mechanisms.—Bull. AAPG, 1958, vol. 42, № 5, p. 963—980.
421. Rubey W. W. Geologic history of sea water.—Geol. Soc. Amer. Bull., 1951, vol. 62, № 9, p. 1111—1147.
422. Sadakatu T. Petrochemical studies on the active volcanoes in Eastern and South-Eastern Asia.—Bull. Volcanology, 1963, vol. 26, p. 415—430.
423. Sharp W. E., Kennedy G. C. The system  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in the two phase region calcite aqueous solutions.—J. Geol., 1965, vol. 73, № 2, p. 391—403.
424. Schulz H. Die Entwicklung der geochemischen Bedingungen im Laufe der Erdgeschichte.—Wiss. Z. Humboldt Univ. Berlin. Math.-naturwiss. Reihe, 1965, Bd. 14, № 4—5, S. 677—684.
425. Steiner A. Hydrothermal rock alteration.—In: Grange L. J. Geothermal steam for power in New Zealand. Wellington, 1955, ch. 3, p. 21—26. (N. Z. Dept. Sci. and Ind. Res. Bull., vol. 117).
426. Takenouchi S., Kennedy G. C. The binary system  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  at high temperatures and pressures.—Amer. J. Sci., 1964, vol. 262, № 9, p. 1055—1074.
427. Takenouchi S., Kennedy G. C. The solubility of carbon dioxide in  $\text{NaCl}$  solutions at high temperatures and pressures.—Amer. J. Sci., 1965, vol. 263, № 5, p. 445—454.
428. Überla K. Faktoren analyse. Berlin, Springerverlag, 1968. 399 S.
429. Verhoogen J. Thermodynamic calculation of the solubility of some important sulfides up to  $400^\circ\text{C}$ .—Econ. Geol., 1938, vol. 33, № 1, p. 34—51.
430. Weaver Ch. E. The significance of clay minerals in sediments. Ch. 2.—In: Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Amsterdam, 1967, p. 37—75.
431. Wyllie P. J., Tuttle O. F. Melting of calcite in the presence of water.—Amer. Min., 1959, vol. 44, № 3/4, p. 453—459.
432. Wyllie P. J., Tuttle O. F. The system  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  and the origin of carbonatites.—J. Petr., 1960, vol. 1, № 1, p. 1—46.
433. Zarella W. M., Moussau R. I. e. a. Analysis and importance of hydrocarbons in subsurface brines.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, vol. 31, № 7, p. 1155—1166.

От редактора . . . . .	3
Предисловие . . . . .	6
<b>Глава I. Структурные особенности водных растворов и природное растворообразование . . . . .</b>	<b>8</b>
§ 1. Водные растворы как смеси изотипных структурно-энергетических позиций воды и растворенных веществ . . . . .	9
§ 2. Природные растворообразующие процессы . . . . .	16
<b>Глава II. Факторы и основные закономерности формирования состава природных вод . . . . .</b>	<b>22</b>
§ 1. Методы анализа гидрохимических процессов . . . . .	24
§ 2. Методы выражения анализов в виде ионов и гипотетических солей . . . . .	28
§ 3. Гидрохимические классификации . . . . .	32
§ 4. Направленность развития химического состава подземных вод платформенных (древних) областей . . . . .	37
§ 5. Метаморфизация природных вод . . . . .	40
§ 6. Положение океанической воды в общей схеме метаморфизации природных вод . . . . .	42
§ 7. Эволюция химического состава гидросферы . . . . .	44
§ 8. Метаморфизация природных вод в наземной обстановке . . . . .	59
<b>Глава III. Роль подземных вод, нефти и газов в преобразовании пород и минералов . . . . .</b>	<b>69</b>
§ 1. Стадии литогенеза и литогенетические процессы . . . . .	—
§ 2. Гидродинамические различия зон гипергенеза и общего метаморфизма . . . . .	73
§ 3. Постседиментационное преобразование состава подземных вод в различных литогенетических зонах . . . . .	75
§ 4. Взаимосвязь гидрохимических и геологических процессов при гипергенезе галогенных пород . . . . .	78
§ 5. Гипергенный литогенез в соляных (калийных) породах . . . . .	85
§ 6. Кальцитизация, сульфатизация пород и другие литогенетические процессы . . . . .	88
§ 7. Вторичное минералообразование в системе порода—вода—нефть (газ) . . . . .	93
<b>Глава IV. Флюидогеодинамические факторы образования складчатых структур и изменчивости состава галогенных пород . . . . .</b>	<b>98</b>
§ 1. Общие положения . . . . .	—
§ 2. Роль флюидогеодинамики в образовании складчатости соляных толщ . . . . .	103
§ 3. Значение миграции постседиментационных вод в формировании состава пород . . . . .	109
	295

Г л а в а	V. Связанная вода, ее свойства и роль в первичной миграции нефти и в накоплении рудных элементов . . . . .	—
	§ 1. Свойства связанный воды . . . . .	129
	§ 2. Метаморфизация и геохимическая зональность связанный воды . . . . .	134
	§ 3. Роль связанный воды в первичной миграции нефти . . . . .	139
	§ 4. Поровые растворы как возможные накопители рудных элементов . . . . .	—
Г л а в а	VI. Роль подземных вод в нефтегазообразовании и нефтегазонакоплении . . . . .	141
	§ 1. Дифференциальная подвижность компонентов системы вода—нефть—газ и ее геолого-геохимические следствия . . . . .	—
	§ 2. Метаморфизация водорасторвленного органического вещества и нефтенакопление . . . . .	149
	§ 3. Зональность газообразования и газонакопления . . . . .	152
	§ 4. Роль процессов геохимической миграции в формировании залежей нефти и газа . . . . .	155
	§ 5. Оценка роли газовых растворов в формировании залежей нефти . . . . .	159
	§ 6. Миграция нефти в водонасыщенных породах. Формирование залежей нефти термоградиентными потоками подземных вод . . . . .	163
Г л а в а	VII. Особенности формирования глубинных щелочных вод нефтегазоносных бассейнов . . . . .	173
Г л а в а	VIII. Термальные воды и рудообразование . . . . .	197
	§ 1. Высвобождение и связывание воды в метаморфических и магматических циклах . . . . .	199
	§ 2. Геохимическая роль углекислого газа в гидротермальных растворах . . . . .	202
	§ 3. Концентрация водородных ионов в гидротермальных растворах и ее значение в рудообразовании . . . . .	208
	§ 4. Процессы метаморфизации термальных вод и формы переноса рудных элементов . . . . .	223
	§ 5. Взаимоотношение термальных вод нефтегазоносных областей и рудообразующих растворов . . . . .	232
Г л а в а	IX. Принципы использования гидрогеологических показателей при поисках месторождений полезных ископаемых (на примере нефтегазоносных) . . . . .	238
	§ 1. Теория геохимических полей. Пространственно-генетическая система гидрогеологических показателей . . . . .	—
	§ 2. Геологические факторы и эффективность использования гидрогеологических показателей . . . . .	245
	§ 3. Районирование по комплексу гидрогеологических показателей с использованием математических методов . . . . .	256
	§ 4. Проблема классификации локальных геохимических полей . . . . .	262
	§ 5. Значение гидрогеологических показателей в комплексе геолого-геофизических	263
Заключение	. . . . .	270
Список литературы	. . . . .	275

11-301

2641