

А. В. ЩЕРБАКОВ

ГЕОХИМИЯ  
ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ГЕОТЕРМИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

---

*А. В. Щербаков*

ГЕОХИМИЯ  
ТЕРМАЛЬНЫХ  
ВОД



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1968

## ВВЕДЕНИЕ

*Геохимия термальных вод. Щербakov А. В.*

*В книге рассматриваются геохимические закономерности формирования химического и газового составов природных вод и их размещения в зонах различного режима. Дается анализ геохимической истории подземных вод, которые под влиянием тектонических движений опускаются вместе с вмещающими их породами на значительные глубины и подвергаются воздействию постепенно повышающихся давлений и температур. Значительное место в книге уделяется геологической деятельности глубинных вод, их роли в формировании и разрушении некоторых полезных ископаемых. Таблиц 39. Библ. 283 названий. Иллюстраций 46.*

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР:

доктор геол.-минер. наук Ф. А. МАКАРЕНКО

Проблема геохимических закономерностей формирования термальных вод — сложная комплексная проблема, охватывающая большой круг вопросов и требующая применения наиболее совершенных методов исследования. Основной задачей геохимии термальных вод является изучение естественных исторических условий и физико-химических процессов, влияющих на формирование химического и газового составов подземных вод и рассолов, в тесной связи с анализом геологических структур, особенностями их тектонического развития, изучением вещественного состава формаций, слагающих различные водонапорные системы глубинных зон земной коры.

Ни один вопрос формирования состава подземной гидросферы не может решаться без анализа геологической истории для всех стадий изменения состава вод и природных газов. Реконструкция гидрогеологических условий должна воссоздать гидрогеохимическую зональность и геотермию прошлых эпох и выделить древние очаги разгрузки вод, обычно представляющие собой в наше время залежи ценных полезных ископаемых. Необходимо также выяснение вопросов геологической деятельности подземных вод в зонах гипергенеза, эпигенеза и метаморфизма и решение ряда практических задач по использованию глубинных вод (тепла, ценных химических элементов) для народного хозяйства.

Советские ученые всегда проявляли большой интерес к теоретическим проблемам изучения природных вод в связи с геологической историей полезных ископаемых. Даже в чисто петрографических и минералогических работах, посвященных анализу отдельных природных явлений (глубинных и поверхностных), исследователи стремились дать теоретическое обоснование роли водных растворов в процессе переноса и концентрации химических элементов в земной коре.

Первые представления о геологической деятельности глубинных вод в земной коре в глобальном плане связаны с работами В. И. Вернадского (1927, 1936), впервые заложившего основы геохимии природных водных растворов и давшего их классификацию. Более широкое развитие эти представления получили позже в геохимических работах А. Е. Ферсмана (1934, 1937, 1939), А. П. Виноградова (1950), А. А. Саукова (1966), В. В. Щербины (1940, 1962), М. Г. Валяшко (1963а), Н. И. Хитарова (1957), А. И. Перельмана (1965, 1966) и др.

Среди гидрогеологических работ, посвященных проблеме формирования солевого и газового составов подземных вод, следует отметить работы М. Е. Альтовского (1960), Т. П. Афанасьева (1956), А. Е. Бабинца (1961а), Г. В. Богомолова (1960, 1962), Л. С. Балашова (1960), И. К. Зайцева (1960), В. В. Иванова (1964), В. Н. Корценштейна (1960,

1964), Ф. А. Макаренко (1947, 1966), Н. А. Маринова (1963), Н. К. Игнатовича (1948), А. М. Овчинникова (1948, 1963), О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова (1957), А. И. Силина-Бекчурина (1949), В. А. Сулина (1935), Н. И. Толстихина (1938), С. А. Шагоянца (1959) и др.

Однако изучению влияния внутреннего тепла Земли на генезис глубинных вод, особенно связанных с толщами осадочных пород, не было уделено достаточно внимания. Эта проблема ставится остро только в самое последнее время, благодаря заложению на территории Советского Союза опорных глубоких и сверхглубоких буровых скважин.

Большие задачи в связи с этим стоят перед советской гидрогеологией и в частности перед геотермией и гидрогеохимией, призванными решать многие проблемы глубинной геологии.

Осадочные толщии пород, как известно, содержат громадное количество воды: по данным Калла, 1951 г., и Полдерварта, 1965 г., количество воды, содержащееся во всей литосфере, превосходит массу гидросферы: по В. И. Вернадскому (1927) вода в стратисфере составляет около 50% объема всей земной гидросферы в виде пленочных, поровых, трещинных, жильных и пластовых вод. Несомненно, что эта масса воды, насыщающая осадочные и метаморфические породы, играет важнейшую роль в процессах миграции элементов в земной коре, поскольку вода — чрезвычайно активное и подвижное вещество, и скорость химических реакций в водных растворах значительно ускоряется.

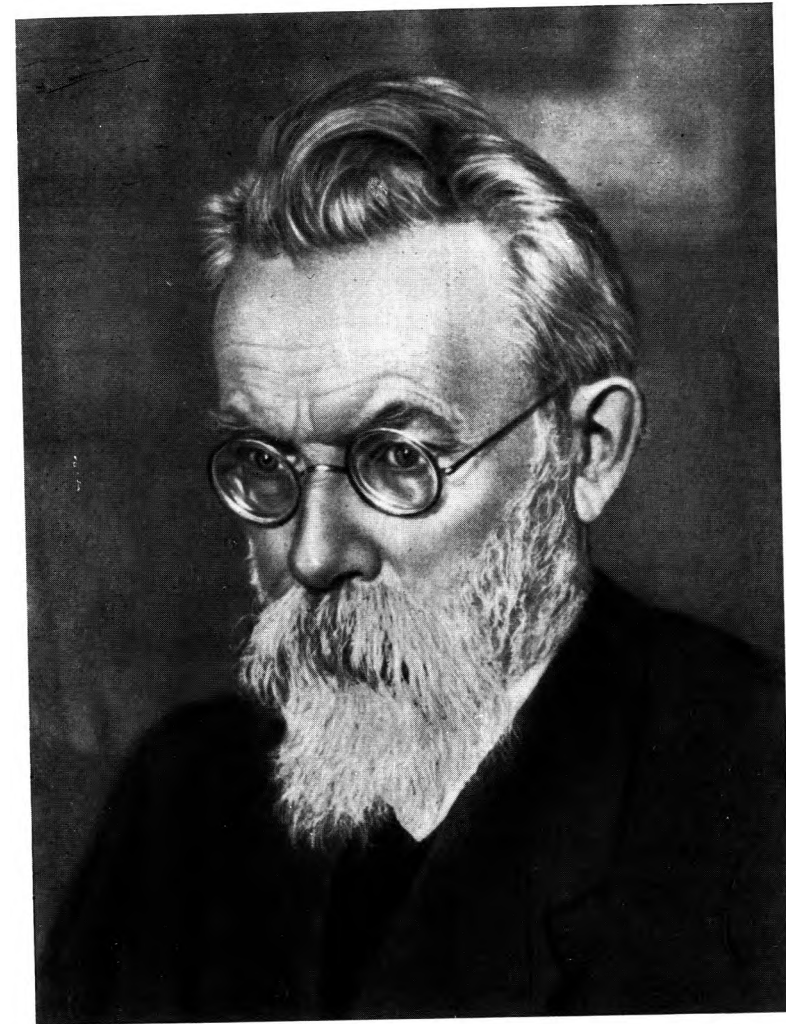
Высокие температуры и высокие давления, возникающие в глубоких зонах земной коры, оказывают большое влияние на химические равновесия между подземными растворами и вмещающими их осадочными породами.

Известно, что растворимость большинства соединений существенно меняется под воздействием высоких температур и давлений. Очень высокие температуры способствуют также гидролизу некоторых веществ (так, например, гидролиз NaCl происходит при температурах 500—600°С и выше). Повышение температуры и давления должно влиять также на трансляционное движение молекул воды в подземных растворах (Самойлов и Соколов, 1957). Наконец, высокие температуры должны способствовать переходу связанной воды в свободную.

Поскольку поры осадочных пород обычно заполнены водами различного состава, очень вероятно, что изменение термодинамических условий в глубоких зонах земной коры влечет за собой перераспределение элементов между породами и пропитывающими их подземными растворами. Известно, что в осадочных толщах еще задолго до стадии метаморфизма, в условиях сравнительно мало повышенных температур и давлений, происходит перекристаллизация и образование новых вторичных минералов (эпигенный метасоматоз, осаждение и т. п.). Несомненно, что эти изменения осадочных пород должны происходить при неперемennom участии наиболее активной среды — подземных водных растворов. Весьма возможно, что изменение состава подземных растворов начинается значительно раньше, до перекристаллизации твердого вещества породы.

По всей вероятности, состав подземных вод глубоко залегающих водоносных горизонтов есть результат процессов взаимодействия между подземными растворами и вмещающими их осадочными породами при высоких температурах и давлениях. Можно допустить, что более глубокий обмен химическими элементами происходит между породами и пропитывающими их поровыми растворами. В связи с этим очень большой интерес представляет детальное изучение поровых растворов, отжатых из осадочных пород различного возраста, залегающих на значительных глубинах, и сопоставление их с подземными водами. В этом направлении ряд работ уже проводится, но данных еще недостаточно.

Однако накопление даже очень большого фактического материала, характеризующего состав подземных вод и поровых растворов, не сможет



ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ  
ВЕРНАДСКИЙ



раскрыть течение процессов, результатом которых является химический состав подземных растворов. И здесь в помощь исследователю должен прийти эксперимент. Конечно, эксперимент не может полностью воссоздать все природные условия (не говоря уже о влиянии геологического времени), но все же с помощью моделирования природных условий мы сможем расшифровать направление природных процессов.

Как известно, состав подземных вод закономерно изменяется и на больших глубинах обычно становится хлоридно-гидрокарбонатным натриевым, хлоридным натриевым или хлоридным кальциевым.

Были высказаны различные гипотезы о формировании этих типов вод и рассолов. Некоторые авторы предполагают, что воды и вмещающие их породы сингенетичны (седиментационная теория и теория погребенных вод). Другие считают, что рассолы приносятся извне: просачивание маточных рассолов (после садки хлоридов натрия) сверху в наиболее глубокие части подземных артезианских бассейнов или же выделение эманаций галогенов снизу, из магмы. Наконец, имеются сторонники влияния некоторых физических процессов: гравитация ионов, изменение трансляционного движения молекул воды под действием различных ионов в условиях высоких давлений, подземного испарения и т. п.

Проведение экспериментов по взаимодействию осадочных пород с растворами в различных интервалах высоких температур и давлений дает возможность проверить правильность отдельных гипотез и таким образом подойти к решению вопросов формирования состава подземных вод в глубоких зонах земной коры. Одновременно эти опыты важны для освещения процессов минералообразования. Несмотря на необходимость постановки таких опытов, до настоящего времени подобные экспериментальные исследования почти не проводились.

Большинство экспериментальных работ до сих пор было посвящено вопросам минералообразования и петрографии, изучению магматогенных и некоторых других процессов. В отношении воздействия высоких температур и давлений на осадочные породы, содержащие поровые растворы, имеются лишь отдельные эксперименты (Хитаров, 1961а; Althaus a. Winkler, 1962).

Естественно, что вскрытие объективно существующих закономерностей формирования химического и газового составов глубинных вод и их объяснение может осуществиться только на основе обобщения и научного анализа имеющихся материалов, а также получения новых экспериментальных данных. Поэтому эксперимент должен занять важное место в гидрогеохимических исследованиях.

Вместе с тем должны быть в дальнейшем усилены региональные исследования по геотермии и геохимии глубинных вод. Только совмещение данных моделирования глубинных физико-химических процессов, происходящих в подземной гидросфере, и региональной геотермии и гидрогеохимии позволит подойти к успешному решению поставленной проблемы.

\* \* \*

В настоящей книге использованы материалы многолетней работы автора по исследованию подземных вод и многочисленных опубликованных работ по гидрогеохимическому изучению территории СССР. Сведения о литогенезе заимствованы из работ Н. М. Страхова (1962, 1963), Л. В. Пустозвалова (1940, 1956), Л. Б. Рухина (1956), А. В. Копелиовича (1965), А. Г. Коссовской и В. Д. Шутова (1963) и др.

Данная монография представляет собой попытку освещения геохимических закономерностей формирования химического и газового составов термальных вод в зонах различного геотермического режима. В ней дается анализ геохимической истории подземных вод в процессе гипергенеза, эпигенеза и метаморфизма. На основе этого анализа освещены особенно-

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗМЕЩЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

---

сти рассеяния и концентрации микроэлементов (бора, брома, йода и др.) в подземных водах различных термогеохимических сред.

Значительное место уделяется геологической деятельности термальных вод, на фоне которой и рассматривается их роль в формировании и разрушении некоторых полезных ископаемых. Книга рассчитана на широкий круг специалистов по геологии, гидрогеологии, геохимии и геофизике. Она может служить учебным пособием по курсу «Гидрогеохимия» для студентов горно-геологических вузов.

При подготовке рукописи к печати ценные замечания были сделаны научным редактором доктором геол.-минер. наук Ф. А. Макаренко. Большая работа по подготовке к печати проделана Г. Н. Смирновой. Всем указанным лицам, способствовавшим улучшению книги, автор выражает искреннюю признательность.

Книга подобного содержания составляется впервые, и она, конечно, не свободна от недостатков. Замечания можно направлять в Геологический институт или в Научный совет по геотермическим исследованиям Отделения наук о Земле АН СССР.

Термальные воды имеют глобальное распространение в земной коре и мантии, непрерывно получая тепловую энергию из глубоких недр Земли. Наиболее ярко проявляются они в виде горячих и перегретых источников в районах современной или недавно угасшей вулканической деятельности, в тектонически активных горно-складчатых областях и сопряженных с ними мобильных геологических структурах (краевые прогибы и впадины). Такая приуроченность долгое время приводила ученых и практиков к односторонним представлениям о термах, как о водах неизменно глубинного характера, специфически особых и редких, магматических и ювенильных.

Приуроченность большинства естественных выходов горячих и перегретых источников к вулканическим и горно-складчатым областям свидетельствует о своеобразии гидрогеологических особенностей этих геологических структур, отличающих их от природной обстановки щитов и платформенных плит. В последних глубокие горячие воды более застойны, характеризуются меньшими напорами (за исключением предгорных прогибов и впадин), менее тектонически раскрыты для дренирования и поэтому обычно не проявляются на поверхности.

За последние годы данные глубокого и сверхглубокого бурения в складчатых и платформенных районах СССР и зарубежных стран значительно расширили наши знания о термальных водах подземной гидросферы. Теперь уже можно утвердительно говорить о существовании в земной коре сплошной подземной гидросферы термальных вод, переходящих глубже в перегретые воды и еще ниже — в воды с надкритической температурой.

Особенно большие количества термальных вод сконцентрированы в осадочных толщах, благодаря своей емкости образующих огромные подземные бассейны, с многоэтажным строением, обычно высоконапорных и самоизливающихся вод.

Воды осадочных слоев вскрываются бурением на глубинах почти до 10 км. Ниже они присутствуют в гранитной и базальтовой зонах земной коры, а также в подкоровых пространствах. С этих глубин они поднимаются к земной поверхности с магмами и в расплавах вулканических лав и образований.

В своих работах В. И. Вернадский (1927, 1936) писал, что мы не знаем в природе ни одного твердого тела, которое не заключало бы в своем составе воды. Самые чистые тела, как кварц или исландский шпат, содержат воду. Минералы и горные породы, представляющиеся нам сухими, содержат приблизительно воды от 0,05 до 3,5% по весу.



В. И. Вернадский доказал, что в очень сложном круговороте воды в природе большое место занимает постоянно происходящий во всех гидросферах процесс синтеза и распада молекул воды, процесс генезиса собственно возрожденной воды.

В глубинных зонах Земли большое значение также имеют воды метаморфогенного и магматогенного генезиса. Как указывал В. И. Вернадский, горячий водяной пар в областях метаморфической и магматической оболочек земной коры это не только могучий фактор метаморфизации, его силой поднимаются к земной поверхности огромные массы воды и расплавленная магма. Еще глубже в магмах, в силикатных и алюмосиликатных расплавленных массах, вода в своеобразном растворе при огромных давлениях (в тысячи атмосфер) и температурах (может быть, превышающих тысячу градусов) является основным химическим фактором, действующим как сильная кислота, которая создает химическую среду магмы и ее движение. Воды, входящие в минералы и горные породы, составляют колоссальный планетарный подземный океан Земли, с особыми во всех своих проявлениях формами существования и распределения воды. Все воды обладают той или иной термальностью (температурой), а между тем критерии для определения ее, т. е. для отнесения вод к термальным и нетермальным, различны и достаточно условны.

Если в региональных гидрогеотермических исследованиях (Макаренко, 1961; Покровский, 1962) к термальным относят воды, имеющие температуру «нейтрального слоя» и выше, то в бальнеологии и газификации под термальными понимают (Овчинников, 1963, Кононов, 1965) подземные воды, температура которых выше средней годовой температуры данной местности. При таком определении многие напорные воды (например, в районах многолетней мерзлоты) с температурой немного выше 0° попадают в категорию термальных.

Таблица 1

Шкала температуры природных вод

Температурная фаза	Типы вод	Балл	Температура, °С
Холодная	Исключительно холодные	1	Ниже 0
То же	Весьма холодные	2	0—4
» »	Холодные	3	4—20
Термальная	Теплые	4	20—37
То же	Горячие	5	37—75
» »	Весьма горячие	6	75—100
» »	Исключительно горячие (перегретые)	7	Выше 100

Некоторыми зарубежными авторами в определение термальных вод были внесены поправки. Так, Гильберт (1875, цит. по White and a., 1963) относил к термальным только те источники, температура вод которых примерно на 8,5° С выше среднегодовой температуры районов их размещения. Стернс и др. (1935, цит. по White and a., 1963) распространили этот термин и на те воды, температура которых превосходила среднегодовую температуру местности только на 5,5° С. Д. Е. Уайт отмечал, что термальные воды характеризуются температурой, несколько превышающей (порядка 5° С) среднегодовую температуру района их распространения. Во многих имеющихся в литературе классификациях в качестве границы между термальными и холодными водами принята граница в 20° С (табл. 1). Автор в данной работе придерживается именно этих критериев.

При рассмотрении материалов по термальным водам прежде всего появилась необходимость различать понятия: «провинция термальных вод», «термогидрогеохимическая зона», «термальная линия источников», «горизонт термальных вод», «месторождение термальных вод» и «термогидрогеохимическая карта».

Под «провинцией термальных вод» понимается крупная тектоническая область, в пределах которой на большой территории распространены термальные воды (бассейны, зоны, месторождения), не связанные между собой общностью происхождения, хотя и приуроченные к водовмещающим геологическим структурам регионального плана.

Под «термогидрогеохимической зоной» понимается линейно вытянутая область водовмещающих пород, в пределах которой воды имеют близкие термодинамические параметры, но характеризуются благодаря специфическим особенностям среды разной степенью минерализации и разным химическим и газовым составами. В отдельных случаях ионно-солевой и газовый составы вод, объединенные термогидрохимической зоной, могут быть идентичными или близкими.

Под «термальной линией источников» понимается линия тектонических разломов, вдоль которой расположены теплые и горячие источники.

Под «горизонтом термальных вод» понимается более или менее однородная вмещающая термальные воды толща пород. В том случае, когда в пределах площади распространения одного или нескольких водоносных горизонтов на отдельных участках имеются подземные термальные воды, отвечающие требованиям бальнеологии или теплофикации или промышленности своей минерализацией, химическим и газовым составами, эксплуатационными запасами, технологическими свойствами и другими показателями, эти участки можно назвать «месторождениями термальных вод». Необходимо учитывать и экономические условия, так как могут оказаться участки, где эксплуатация термальных вод нецелесообразна.

Понятие «термогидрогеохимическая карта» определяется нами как специальная гидрогеологическая карта, на которой отражаются геохимические проявления и термодинамические особенности подземных вод (окислительно-восстановительная обстановка, общий ионно-солевой и газовый составы вод, их минерализация, содержание в них редких и рассеянных химических элементов, температура и др.).

Термогидрогеохимическая карта составляется с целью:

1) отражения истории подземных вод в термогеохимических процессах земной коры;

2) обобщения имеющихся данных по геохимии и термодинамике подземных вод изучаемой территории (по редким и рассеянным химическим элементам, газовому составу и др.);

3) выявления перспективных площадей для поисков месторождений ряда полезных ископаемых (сульфидных, урановых, газонефтеносных и др.);

4) оценки перспектив территории с точки зрения первоочередности разведки и эксплуатации месторождений минеральных вод и рассолов бальнеологического (сероводородные, углекислые, радоновые и др.) и промышленного (йодо-бромные, боросодержащие, литиевые, калиевые, и др.) значения.

В зависимости от назначения термогидрогеохимические карты, как и геохимические, могут быть разных типов. Целесообразно пока выделять два типа термогидрогеохимических карт — общие и специальные. К общим относятся обзорные карты, отражающие термогидрогеологические условия рассматриваемой территории в целом. Они должны представлять собой основу для планирования поисковых работ на полезные ископаемые по термогидрохимическим данным. К специальным относятся карты особого назначения, связанные с удовлетворением запросов отдельных отраслей народного хозяйства.

## ПРИРОДНЫЕ ОБСТАНОВКИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Природные обстановки — это совокупность определенных естественно-исторических факторов (предпосылок), широко отражающих геологические, геотермические и гидрогеохимические условия и позволяющих изучать и сопоставлять специфические особенности термальных вод как в пределах главнейших тектонических структур (геосинклинали, щиты, плиты), так и на площадях отдельных районов и участков. Природные обстановки в сочетании с данными об истории геологического и палео-гидрогеологического развития района исследований могут быть с успехом использованы не только при решении вопросов о генезисе термальных вод, но и для выявления их месторождений и оценки общих запасов.

Главнейшими природными обстановками, обуславливающими в большей или меньшей степени формирование и размещение в земной коре термальных вод различного химического и газового составов, являются: 1) геологоструктурная, 2) стратиграфическая, 3) фациально-литологическая, 4) минералогическая, 5) геоморфологическая, 6) гидродинамическая, 7) гидрохимическая, 8) термодинамическая, 9) геохимическая. Ниже кратко рассмотрены их некоторые особенности.

### ГЕОЛОГОСТРУКТУРНАЯ ОБСТАНОВКА

Проявления подземных вод, в том числе и термальных, со значительным содержанием редких и рассеянных химических элементов в большинстве случаев связаны с определенными группами геологических структур или с их элементами. В первую очередь должны быть учтены следующие геологические структуры: 1) области кристаллических щитов и выступов; 2) области платформенных плит; 3) зоны краевых прогибов, предгорных и межгорных впадин, периферических частей складчатых сооружений; 4) зоны горно-складчатых сооружений; 5) зоны крупных региональных разломов, структурных швов, определяющих положение геосинклинальных областей; 6) зоны мелкой трещиноватости, секущей складчатые области и свидетельствующей о подвижках в фундаменте; 7) единичные разрывы различных масштабов и типов.

Первая группа (области кристаллических щитов и выступов) характеризуется широким распространением докембрийских метаморфических серий и древних интрузивных пород. В местах выходов этих образований на земную поверхность определены минимальные геотермические градиенты порядка  $0,6-1,0^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ . Подземные воды в пределах кристаллических щитов и выступов — низкотемпературные ( $< 20^{\circ}\text{C}$ ), они не содержат повышенных концентраций микрокомпонентов, залегают на незначительной глубине (порядка  $1\text{ км}$ ) и, за редким исключением, не представляют промышленного и бальнеологического интереса.

Вторую группу составляют платформенные плиты, поверхность фундамента которых погружена на значительные глубины ( $1-3$ , а местами до  $10\text{ км}$ ) и перекрыта мощными толщами неметаморфизованных и слабодислоцированных преимущественно осадочных толщ. В состав платформенных покровов входят отложения рифейского, палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста, разрезы которых достигают максимальной полноты в глубоких впадинах плит.

На платформенных плитах геотермические градиенты изменяются в среднем от  $1,00$  до  $2,50^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ , возрастая по мере увеличения содержания в разрезах осадочного чехла терригенных пород и уменьшаясь в случае преобладания карбонатных и галогенных образований.

Работами Д. И. Дьяконова (1966) установлено, что в отложениях, покрывающих соляные купола, поднятия магматических, метаморфических, карбонатных и других пород низкого теплового сопротивления, отмечаются относительно повышенные значения плотности теплового потока, температуры и геотермического градиента. С погружением подстилающих пород низкого теплового сопротивления в покрывающих отложениях более высокого теплового сопротивления наблюдается соответствующее снижение величин вышеуказанных геотермических параметров. В этих условиях миграция подземных вод более затруднена, вследствие чего возможности обогащения их редкими и рассеянными элементами, даже при благоприятных фациально-литологических предпосылках, сравнительно ограничены. Однако в закрытых структурах платформенного типа происходит и боковая миграция более молодых вод с относительно повышенной температурой, которая в масштабе геологического времени на отдельных участках может способствовать образованию повышенных концентраций редких элементов в подземных водах.

Наиболее часто встречаются такие случаи, когда над сводами антиклинальных поднятий слоистых песчано-глинистых отложений наблюдаются максимальные, а под синклинальными прогибами — минимальные значения геотермического градиента. Это объясняется дополнительным переносом тепла к сводовым частям геологических структур из синклинальных прогибов по водоносным комплексам отложений, а также тепловой анизотропией слоистых пород.

В платформенных условиях характерно существование скрытых очагов разгрузки подземных вод в результате перетекания их из одного горизонта в другой, в особенности в древние и современные аллювиальные отложения.

Третья группа (краевые прогибы, межгорные и предгорные впадины, периферические части складчатых сооружений) характеризуется большой мобильностью, разнообразием тектонических движений и связанными с ними процессами магматизма и рудной минерализации. Здесь наблюдается накопление мощных терригенных и карбонатных толщ, проявления складчатости и рудной минерализации, а также локализация в горных породах ископаемых солей, нефти, газов и органических веществ. В краевых прогибах и предгорных районах молодой складчатости геотермические градиенты возрастают в среднем от  $2,50$  до  $10,0^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ .

Для геологоструктурной обстановки этой группы характерно, что слагающие их горные породы и образования различного минералогического состава подвергаются интенсивному воздействию термальных вод, которые являются важнейшим фактором, обуславливающим миграцию многих химических элементов.

В межгорных впадинах и краевых прогибах, выполненных преимущественно осадочными отложениями, особого внимания заслуживают региональные зоны пликтивных геологических структур. Среди таких зон с наличием локальных дизъюнктивных нарушений, перспективных в отношении рудоносности и развития термальных минерализованных вод и рассолов, могут быть следующие:

- 1) моноклинальные структуры, обрамляющие кристаллические выступы;
- 2) периферические и центральные куполовидные и антиклинальные структуры;
- 3) магистральные поперечные воздымания осей антиклинальных и синклинальных поднятий.

Эти структурные поднятия на фоне общего погружения межгорных и предгорных прогибов занимают особое место как наиболее ярко выраженные участки области подземного дренажа, в сторону которых напорные термальные воды поднимаются или поднимались в прошлом по водоносным горизонтам и дизъюнктивным нарушениям из тектонических депрес-



сий. Лучшая проточность более глубоких горизонтов здесь часто обуславливает формирование термальных вод малой или средней минерализации под рассолами.

Предгорные впадины и прогибы — это типичные закрытые, медленно дренирующие структуры, в пределах которых широко распространены бассейны хлоридно-гидрокарбонатных натриевых, более молодых и более древних хлоридных натриево-кальциевых и других подземных вод.

Четвертая группа (горно-складчатые сооружения) характеризуется: а) молодой (кайнозойской) магматической деятельностью; б) современным активным или недавно угасшим вулканизмом; в) естественными выходами на земную поверхность горячих вод, паров и газов.

Горно-складчатые сооружения сложены преимущественно магматическими, метаморфическими и вулканогенно-осадочными породами, среди которых, как правило, отсутствуют основные восстановители (сероводород и реагирующее органическое вещество). Проявления сероводорода встречаются локально и связаны в основном с тектоническими разломами или действующими вулканами. Здесь геотермические градиенты достигают максимальных значений, в ряде случаев превышающих  $10^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ .

Глубинные водные растворы в таких геологоструктурных условиях могут обогащаться серой, бором, фтором, мышьяком и многими другими химическими элементами, как путем непосредственного их извлечения из накопившихся газовых продуктов, так и путем извлечения из водовмещающих пород.

Месторождения глубинных вод, обогащенных редкими элементами (В, F, As и др.), располагаются вблизи действующих или недавно потухших вулканов, выполняющих роль активизаторов геохимической обстановки и гидродинамического режима. При этом движение водных растворов происходит избирательно, преимущественно по вертикальным и наклонным тектоническим нарушениям и ослабленным контактными зонам и верхним частям земной коры.

К пятой группе можно отнести региональные структурные разломы и швы, определяющие заложение геосинклинальных прогибов, а затем и развитие разнообразных процессов магматизма, металлогении и образование газонефтяных скоплений. Глубинные разломы иногда протягиваются на многие сотни, а иногда и тысячи километров, определяя локализацию крупных месторождений бора, олова, ртути, вольфрама, редких элементов, нефти, газов, термальных вод.

Месторождения нефти и газа, связанные с магматогенными образованиями, особенно характерны для краевых зон глубокопогруженных впадин, сильно разбитых сбросами, по которым происходили внедрения изверженных пород (Примексиканская впадина). Роль интрузий в газонефтенакоплении обычно сводится к образованию поднятий в осадочной толще, могущих служить ловушками, а также к возникновению во вмещающих осадочных породах или же в самом интрузивном теле коллекторов — в результате тектонического раздробления, контактного метаморфизма или древнего выветривания. Месторождения этого типа обычно связаны с криштолакколитами (нефтеносный район Пануко, Мексика) и пластовыми интрузиями (Литтон-Спрингс, Техас, США).

Региональные структурные разломы, вызывающие нарушения сплошности горных пород и распространяющиеся на большую глубину, имеют огромное значение для разгрузки термальных, иногда газифицированных минеральных вод и даже рассолов.

Глубинные воды проникают в верхние водоносные горизонты и создают так называемые гидрохимические аномалии или изливаются на поверхность в виде термальных источников. Примерами разломов подобного типа являются: Копетдагская термальная линия источников, установленная И. И. Никшичем (1925) вдоль северного края передового хребта

горноскладчатых сооружений Копет-Дага (Туркменская ССР), Обигармская линия (Таджикская ССР), Баргузинская (Забайкалье), Иссыккульская (Киргизская ССР), Венская (Восточные Альпы) и другие линии.

Термальные воды структурных разломов, отражая глубинную обстановку, обычно отличаются от других типов подземных вод как по химическому и газовому составу, так и по содержанию редких и рассеянных элементов.

В области развития изверженных пород, в тектонических разломах и сопряженных с ними трещинах, формируются однообразные слабоминерализованные силикатные натриевые или силикатно-сульфатные натриевые воды, так называемые акратотермы. В них всегда присутствует в большей или меньшей степени кремнекислота в форме  $\text{HSiO}_3^-$ . По газовому составу акратотермы относятся к азотным.

В присутствии больших количеств углекислоты, поступающих из глубоких зон Земли, растворяющая способность термальных вод резко возрастает, и в этом случае формируются более минерализованные, иногда гидрокарбонатно-натриевые воды типа боржоми.

Если зона тектонического нарушения проходит в полосе распространения осадочных толщ, то минерализация и химический состав вод определяются вещественным составом вмещающих пород. Тектонические разломы, пересекая нередко ряд водоносных горизонтов, аккумулируют в себе воды разнообразного химического и газового составов. В этом случае ионно-солевой состав вод разломов носит смешанный характер. По структурным разломам могут подниматься как рассолы (Поволжье — Усольские источники), так и воды средней и низкой минерализации (пов. Челекен, Западно-Сибирская платформа — восточная часть Шаимского купола, и др.).

К шестой группе относятся ослабленные зоны повышенной трещиноватости, контролирующей распределение магматизма, оруденения и разгрузки подземных вод. Развитие вдоль таких зон разновозрастных и различных генетических образований — интрузивов, вулканов и рудных концентраций — привело советских геологов (Карпинский, 1919; Пейве, 1960, и др.) к выводу о том, что эти зоны являются крупными региональными структурами — отражением расколов фундамента, наблюдающихся в верхних этажах в ослабленном виде. Такого типа региональные зоны разломов в пределах Русской платформы («линии Карпинского», Большой Донбасс) были отмечены А. П. Карпинским (1919).

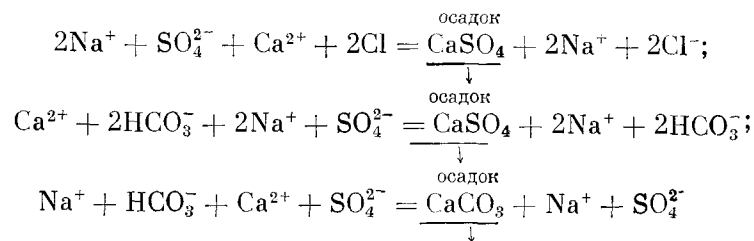
Если зоны тектонического разлома проходят в районах солянокупольной тектоники, то они оказывают огромное воздействие на химический и газовый составы подземных вод, сопряженных с ними. Природа этих нарушений и гидрогеохимических преобразований связана с неотектоническими движениями земной коры, которые проявляются в виде опусканий и поднятий отдельных блоков, а также роста и деформации соляных куполов.

По данным Н. Э. Зейберлиха (1966 г.) в зонах неотектонических опусканий Северного Прикаспия резко увеличиваются гидростатические напоры, что обуславливает подъем соленых вод и передачу внутреннего тепла к земной поверхности. В связи с этим геотермические градиенты в зонах опусканий (Копса-Сагизский прогиб; Каратюбе — Приэмбенский прогиб и др.) относительно высокие и находятся в пределах  $2,50\text{--}4,00^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ .

Подтоку вод снизу способствует соляная тектоника с многочисленными куполами, разломами, несогласными налеганиями слоев и другими особенностями, которые служат вертикальными путями миграции вод. Обычно по соседству с куполами возникают компенсационные депрессии — места разгрузки подземных вод (Посохов, 1966).

При смешении водных растворов с различной концентрацией солей получают воды нового ионно-солевого состава, из которых в осадок

выпадает гипс или карбонат кальция по следующим схемам:



В условиях неотектонических поднятий движение подземных вод направлено сверху вниз и способствует охлаждению недр. Геотермические градиенты здесь наименьшие — от 0,49 до 2,50° С/100 м. Самый низкий градиент получен по каменной соли и равен 0,36° С/100 м (Кенкияк, Северный Прикаспий).

На неотектонических поднятиях подземные минерализованные воды стекают, уровни и напоры снижаются и освобожденные коллекторы заполняются пресными водами с поверхности или менее минерализованными из вышележащих горизонтов. В таких условиях на поднятиях в зоне интенсивного водообмена формируются пресные, преимущественно гидрокарбонатные воды (воды альбских отложений Актюбинского, Соль-Илецкого и других блоков — Северный Прикаспий).

Развитие солянокупольных структур также влияет на формирование ионно-солевого состава подземных вод, так как скорости подъема соляных куполов по сравнению с другими видами тектонических движений весьма велики (Косыгин, 1952). При росте куполов над их сводом формируются пресные и слабоминерализованные, преимущественно гидрокарбонатные воды, создающие довольно часто аazonальные участки на фоне рассолов.

В зонах опусканий, в компенсационных и дизъюнктивных мульдах, формируются хлоридные воды и рассолы, образующие отдельные участки на неотектонических поднятиях. Для ряда нефтяных месторождений Северного Прикаспия (Доссор, Косчагыл, Сагиз и др.) устанавливается рост минерализации рассолов в зависимости от глубины залегания и близости их к соляному штоку (Щербаков, 1945а).

К седьмой группе относятся единичные разрывы различных масштабов и типов. Это преимущественно локальные разрывные нарушения, ограничивающие крупные блоки пород или секущие куполовидные структуры.

С локальными разрывными нарушениями могут быть связаны зоны аккумуляции подземных термальных вод, если имеются благоприятные условия для их формирования.

#### СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Термальные воды и рассолы земной коры, а также скопления ценных эпигенетических минералов могут быть связаны с различными стратиграфическими комплексами пород. Однако локализация, например, крепких рассолов и борных минералов (боратов) в осадочных отложениях чаще всего приурочивается лишь к некоторым стратиграфическим системам: нижнему кембрию, девону, перми, верхней юре, палеогену и неогену. В отложениях этих систем широко развиты галогенные фации, обязанные своим происхождением концентрированию в аридных условиях на поверхности Земли больших масс океанической воды и в значительно меньших масштабах вод континентального происхождения (Валяшко, 1963). В составе многих соленосных толщ обнаружены мощные линзы каменной соли (с седиментационной мощностью до 0,6 км). При этом большинство рай-

онов с мощным соленаккоплением во время формирования соленосных толщ имело связь с Мировым океаном.

В толще земной коры каменная соль, по-видимому, отлагалась и в докембрии. Однако среди интенсивно метаморфизованных докембрийских пород древние галогенные породы, неизвестного нам состава не сохранились. Все предположения о формировании солей на протяжении этого срока остаются малоубедительными, так как для этого промежутка времени еще не ясны эволюция химического состава Мирового океана, а также особенности тектонической истории земной коры и климата (Фивег, 1952).

Научный анализ установленных эмпирически фактов позволил М. Г. Валяшко (1963а) и И. К. Зайцеву (1960) показать на соответствующих картах территории СССР удивительное совпадение контуров распространения соляных отложений с контурами распространения концентрированных рассолов (более 270 г/л), а контуров гипсовоангидритовых отложений (там, где они выделены) с контурами крепких рассолов (более 100 г/л).

На размещение термальных рассолов с высоким содержанием бора и брома большое влияние оказывают галогенные фации нижнекембрийского, девонского и верхнеюрского возрастов. С галогенными осадками пермского возраста (солями калия, магнезия, гипсами, ангидритами) связан ряд месторождений и проявлений боратов в Германской Демократической Республике.

Толщи морских галогенных образований приурочены обычно к предгорным прогибам или синклиналим платформенным структурам, которые благоприятны для формирования водных месторождений брома и бора.

#### ФАЦИАЛЬНО-ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Фациально-литологические особенности — важная характеристика при оценке породы как возможного коллектора термальных вод различного ионно-солевого состава. Установлено, что термальные воды могут быть приурочены к морским, прибрежно-морским и континентальным фациям. По термическим свойствам комплекс осадочных пород дифференцируется следующим образом. Наибольшие тепловые сопротивления имеют каменные угли, сухие и газонасыщенные рыхлые породы. С переходом от терригенных к более плотным карбонатным породам тепловое сопротивление уменьшается в два-три раза, достигая минимальных значений в галогенных осадках. Среди осадочных пород наибольшими тепловыми сопротивлениями отличаются глинистые отложения. Магматические и метаморфические породы по сравнению с осадочными характеризуются малыми тепловыми сопротивлениями.

При изучении фациально-литологических условий с целью выявления месторождений термальных вод или оценки их геологических запасов особое внимание следует уделять наличию или отсутствию плотных пород (глины, гипсы, ангидриты), служащих водоупорами и естественными герметизаторами для водонапорных систем.

А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов (1956), основываясь на тектоническом строении платформ (структуре фундамента), отмечают, что максимальные эпигенетические изменения литологического состава пород наблюдаются в центральных частях синеклиз, где наиболее велики температуры и давления, минимальные — в центральных частях антеклиз, которым соответствуют относительно пониженные температуры и давления. Как уже указывалось, в связи со структурой фундамента находится и геотермический градиент — он больше во впадинах, меньше на поднятиях, минимальный — на кристаллических щитах. Аналогично из пород разного возраста, находящаяся на одной глубине (и при прочих равных условиях), более изменены, очевидно, будут породы древние. От этой абстрактной схемы в природе имеются отступления, обусловленные прежде всего



литологией пород и химическим составом вод, в них заключенных. Например, А. В. Копелиович (1965), описывая вторичные изменения терригенных пород могилевской свиты на глубине 1,5—2 км, указывает на высокую крепость и необычайную плотность пород (средняя пористость 2,7%), развитие жил анкерита и кварца, бластических, микростилолитовых и других структур, характерных для пород, близких к метаморфическим. Даже на значительно больших глубинах не наблюдается столь интенсивных вторичных изменений. Глубокую переработку пород могилевской свиты А. Г. Коссовская объясняет ее древностью и свежим аркозовым составом пород. Большое влияние на интенсивность эпигенетических преобразований пород в глубоких горизонтах платформ должны оказывать залегающие там высокоминерализованные термальные воды.

В платформенных условиях можно наблюдать начальный эпигенез (температура до 50—90° С, давление до 500 атм, глубина погружения пород до 1,5—2 км), глубинный эпигенез (температура до 150—200° С, давление до 1500 атм, глубина погружения пород до 4—5 км) и в исключительных случаях метагенез. Различия в эпигенетических изменениях на платформе и в геосинклинали хорошо видны по характеру изменения глинистого и органического вещества.

В геосинклинальных условиях отличительная черта горных пород, затронутых эпигенезом, — большие их мощности; высокая скорость осадконакопления определяет недостаточную переработку материала в зонах осадконакопления и диагенеза, а также однообразие и большие мощности отдельных литолого-фациальных типов пород. Большие мощности осадочных пород обуславливают высокие температуры (свыше 200° С) и давления (более 2500—3000 атм) в глубоких частях разреза геосинклинальной зоны. При этом геотермическая характеристика разрезов обычно выдерживается на обширных площадях.

В геосинклинали можно наблюдать все стадии изменения осадочных пород — начальный и поздний эпигенез, начальный и поздний метагенез и региональный метаморфизм (Коссовская и Шутов, 1956).

Обогащение вод, заключенных в осадочных толщах, ионами может осуществляться непосредственно за счет выщелачивания и растворения вещественного состава водовмещающих пород. Большое значение при этом имеет состояние водоносной толщи в смысле ее доступности для воды. При одном и том же вещественном составе рыхлая или сильно трещиноватая порода будет в большей степени отдавать в воду ионы, чем порода плотная или монолитная.

Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды хлоридами натрия. Минерализация их в этом случае резко возрастает. Как уже указывалось, развитие хлоридно-натриевых вод и рассолов совпадает с распространением галогенных фаций, путем выщелачивания которых они образуются. С этими же фациями могут быть парагенетически связаны хлоридные рассолы иного катионного состава: кальциево-натриевые, магниевые-натриевые и даже кальциевые и магниевые; их формирование связано с растворением солей и обусловлено длительными процессами избирательного отжима из соленосных линз в благоприятных термодинамических условиях.

Наличие в осадочной толще гипсоносных фаций способствует образованию сульфатно-кальциевых вод, распространенных, например, в пермских отложениях. Минерализация сульфатно-кальциевых вод обычно достигает 2—3 г/л, что определяется величиной растворимости гипса. В растворе же хлористого натрия растворимость возрастает до 6—7 г/л. Воды с преобладанием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными, в силу чего мигрирующие в них воды приобретают хлоридно-натриевый состав. О связи же этих вод с гипсоносными отложениями можно судить по присутствию в них  $\text{Ca}^{2+}$ .

С мирабилитовыми залежами связаны сульфатно-натриевые воды (Чуль-Адырское соляное месторождение, Тянь-Шань). В доломитовых толщах обычно преобладают натриевые магниевые-кальциевые или кальциево-магниевые подземные воды, что характерно, например, для девонских доломитов Джезказганского района (Посохов, 1966).

Обогащение термальных вод рассеянными элементами (йод, бром, бор, литий и др.), по-видимому, также сочетается с неодинаковым их содержанием в водоносных породах. Так, согласно Л. Г. Гуляевой (1951, 1965), Г. Хардеру (1965), А. В. Щербакову (1961) и другим авторам, песчаники бедны йодом и бором, в глинах же эти элементы могут встречаться в повышенных концентрациях. Данную закономерность подтверждают также экспериментальные исследования, в результате которых установлено, что тонкодисперсные глины, особенно обогащенные органическим веществом, содержат йода и бора значительно больше, чем песчаные глины, песчаники и пески. В результате диффузионного выщелачивания рассеянного йода и бора из глинистых пород при благоприятных термогеологических условиях могут формироваться месторождения термальных йодо- и бороносных вод.

Важным условием для формирования бороносных вод является также наличие галогенных фаций, в которых могут концентрироваться первичные бораты, легко выщелачивающиеся и переходящие в водный раствор. Известно также, что наилучшей литологической обстановкой для образования скарнов и датолитовых руд служат карбонатные (известняки и доломиты) и карбонатизированные (песчаники и кварциты) породы. Борному метасоматозу могут подвергаться и другие породы — как осадочные, так и эффузивные (Курман, 1958). Однако установлено, что чем меньше карбонатные породы содержат терригенного материала, тем легче они замещаются борными образованиями.

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Минералогический состав водовмещающих пород оказывает огромное влияние на формирование ионно-солевого и газового состава подземных вод в различных зонах геотермического режима. Главнейшими растворимыми минералами, определяющими в основном особенности природных вод, являются галит, мирабилит, астраханит, глауберит, гипс, кальцит, доломит. Даже такие практически нерастворимые соли, как алюмосиликаты и, в частности, полевые шпаты (ортоклазы и плагиоклазы) при физико-химическом выветривании и глубинном термометаморфизме освобождают натрий, магний, кальций.

В результате непосредственного выщелачивания соответствующих солей формируются: воды хлоридно-натриевого состава, возникшие при растворении галита, сульфатно-натриевые — мирабилита, сульфатно-кальциевые — гипса и ангидрита, гидрокарбонатно-кальциевые — кальцита, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые — доломита.

Все легкорастворимые галоидные минералы (галит, флюорит) в осадочной толще по сути дела представляют собой вторично перекристаллизованные образования, которые могли возникнуть с привносом и без привноса вещества. Интересный факт, что в метаморфических породах галоидные соединения, так же как и сульфаты, отсутствуют. Л. В. Пустовалов (1940) считает, что они частично выдавливаются из метаморфических пород, частично вступают в химическое взаимодействие, частично выходят в виде минерализованных растворов и газовых струй. Отсутствие галоидов и сульфатов в метаморфических породах говорит о возможном источнике формирования солевого состава подземных вод. Вынос сульфатов и галоидов из метаморфических пород может, очевидно, приводить к образованию их эпигенетических месторождений.

## ГЕОМОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Геоморфологическая обстановка, в первую очередь современный и погребенный рельефы поверхности Земли, их происхождение и развитие, существенно влияет на гидрогеологические условия того или иного региона, на распределение, питание, накопление и отток термальных вод. Поэтому для выяснения наиболее общих закономерностей рельефообразования и его влияния на термальные воды выделяют крупные морфогенетические типы рельефа, имеющие свой характерный облик и гидрогеологические особенности.

Своеобразие морфогенного типа определяется сходностью геологического строения и условий развития рельефа в выделенном районе или участке (общие структурные и литологические особенности, устойчивость по отношению к агентам выветривания, климатические условия, генезис, возраст). Степень расчлененности рельефа в пределах одного морфологического типа оказывает большое влияние на интенсивность дренирования водоносных горизонтов, связанных с эрозионной сетью, а следовательно и на ионно-солевой состав и минерализацию подземных вод.

Геоморфологическая обстановка делится в основном на отрицательные и положительные формы рельефа, которые часто генетически связаны с пикативными и дизъюнктивными геологическими структурами. Отрицательные формы рельефа (бассейны морей, долины рек и их притоков, провалы, пещеры, каналы карстового происхождения и т. п.) определяют уровень разгрузки термальных вод, повышая или понижая их пьезометрический уровень и тем самым увеличивая или уменьшая глубину зон выщелачивания, растворения, окисления, опреснения и засоления. Глубина и само наличие этих зон зависят также от продолжительности и скорости эрозии рельефа и других физико-химических процессов.

Выходы естественных родников по морскому побережью могут указывать на разгрузку термальных вод и рассолов в пределах склонов дна отдельных морей в виде локальных потоков. Глубокие термальные воды разгружаются иногда непосредственно через морское дно (Каспийское, Черное, Красное, Белое, Северное и другие моря).

Разгрузка термальных вод, обогащенных редкими и рассеянными элементами и газами, приурочивается часто и к другим пониженным участкам, например, погребенным формам рельефа (долины рек, озерные впадины и др.), которые служат или резервуарами или дренами подземных вод и определяют направление их стока. Глубокому дренированию термальных вод, рассолов, нефтей и газов способствует приуроченность многих указанных геоморфологических элементов к крупным тектоническим разломам, выводящим на поверхность флюид или его составные части с больших глубин. Разгружаясь, глубокие воды и рассолы могут отлагать соляные осадки, иногда замещающие окружающие породы.

По работам А. И. Силина-Бекчурина (1949) известны исключительные случаи появления термальных рассолов хлоридного натриево-кальциевого состава среди пресных речных вод в долинах Волги, Камы и других рек. Значительных размеров разгрузка глубинных минерализованных вод и нефти в речной аллювий наблюдается в Пенсильванском нефтеносном бассейне (США).

Положительные формы рельефа (горы, нагорья, предгорья, отдельные платообразные возвышенности и др.) характеризуются значительной трещиноватостью и большой проницаемостью пород. Циркулирующие в них воды чаще имеют слабую минерализацию и преимущественно гидрокарбонатный или сульфатный состав.

Своеобразными геоморфологическими образованиями, располагающимися вдоль склонов гор, являются конусы выноса, в которых аккумулируются мощные ресурсы подземных вод. В пределах конуса выноса различают три зоны: поглощения или питания, циркуляции и разгрузки.

Огромные массы пресных гидрокарбонатных вод, стекающих с гор, поглощаются верхней крупнообломочной частью конуса. В нижней части конуса происходит частичная разгрузка циркулирующих здесь вод в виде многочисленных родников. За время циркуляции в отложениях конуса заметно повышается степень минерализации подземных вод, однако сохраняется их характер (Посохов, 1966).

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

В земной коре химические элементы, в том числе редкие и рассеянные, непрерывно мигрируют, что связано в основном с гидродинамическими условиями мобильных и раскрывающихся геологических структур. Наиболее ярко проявляется миграция термальных вод различного химического состава в условиях геосинклиналей в период выделения из вулканов и фумарол значительных количеств глубинных водных растворов, паров и газов. Вода при этом не обязательно в это время должна быть магматического происхождения; в большинстве случаев она является продуктом ассимиляции пород и заключенных в них свободных, связанных и других вод.

Для структур этого типа весьма характерна активная проработка вулканогенно-осадочных и осадочных пород термальными водами, способствующая миграции многих химических элементов. Движение водных растворов и флюидов к верхним частям земной коры происходит избирательно, преимущественно по вертикальным и наклонным тектоническим трещинам и ослабленным контактным зонам. Подъем их обуславливается гидродинамическим и газовым напором, которые в естественных выходах восходящих вод и в буровых скважинах связаны в основном с двумя процессами: а) с уменьшением парциального давления, в связи с чем при восходящем движении выделяется газ, ранее растворенный в воде, и б) с подтеканием к тектоническим нарушениям или к забоям скважин свободных сухих газов из залежей или горных пород с локальным скоплением в них газов. Все остальные силы: капиллярные, вакуумные, диффузионные и другие — это силы подчиненные.

На отдельных участках областей недавно угасшего вулканизма также наблюдается преимущественно вертикальная миграция термальных вод. Здесь сохраняется гидродинамический режим, который при благоприятных геологоструктурных, литологических и гидрогеохимических условиях приводит к формированию месторождений термальных вод, обогащенных бором, фтором, литием и другими ценными элементами.

Особые гидродинамические условия характерны для межгорных впадин и предгорных краевых прогибов с имеющимися в их пределах куполовидными и брахиантиклинальными поднятиями. Эти структурные поднятия на фоне общего погружения межгорных впадин и предгорных прогибов занимают особое место как наиболее ярко выраженные участки подземного дренажа и размещения крупных газонефтяных и водных месторождений, где напорные термальные воды и рассолы поднимаются по водоносным горизонтам из тектонических депрессий. В более глубоких горизонтах лучшие условия проточности часто обуславливают формирование термальных вод малой или средней минерализации под рассолами.

Дренаж глубинных термальных вод в пределах межгорных впадин и предгорных краевых прогибов обуславливается следующими основными факторами: а) интенсивной тектонической нарушенностью горных пород, определяющей вертикальную миграцию термальных вод, нефти и газа; б) гидродинамическим напором глубинных вод, гидравлически связанных с водами областей питания, в) давлением газов, г) упругими силами и пр.

В платформенных условиях миграция затруднена, вследствие чего возможности формирования месторождений термальных вод с большими эксплуатационными запасами и высокими содержаниями ценных элементов (йод, бор, литий и др.) даже при благоприятных фашиально-литологи-





тов щелочные термальные воды, в которых величина pH колеблется в пределах 8,5—10, а кальция, магния и других двухвалентных металлов совсем нет или гораздо меньше, чем в хлоридных натриево-кальциевых водах. Присутствие в водном растворе этих металлов существенно влияет на концентрацию отдельных элементов. Так, концентрация бора меньше в тех растворах, в которых какой-либо из указанных ионов или все вместе взяты содержатся в значительных количествах.

Естественно, соосаждение бора, радия, магния из термальных вод происходит при участии гидроокиси железа, марганца, карбонатов кальция и др. Бор осаждается карбонатами кальция из водной среды вследствие близости ионных радиусов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{BO}_3^{2-}$ . Осаждение из раствора магния и образование осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  происходит только в сильно щелочных водах, pH которых превышает 10,5. В разбавленных растворах миграционная

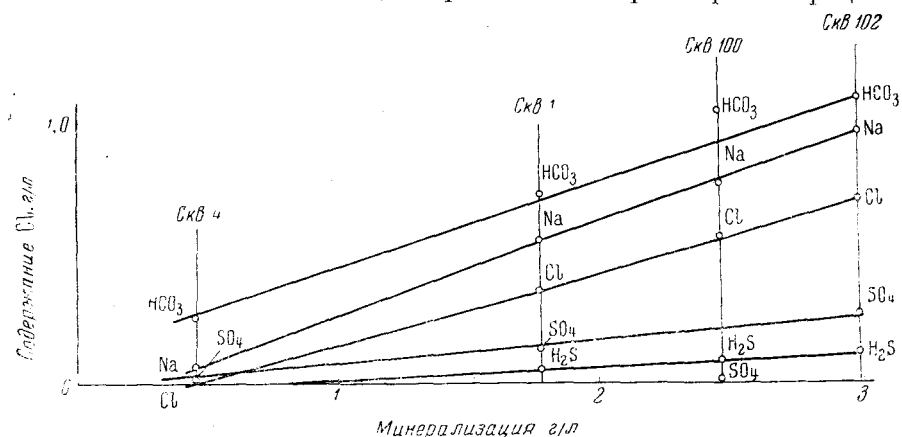


Рис. 3. График смешения ионного состава подземных вод

способность элементов повышается. Рассеяние химических элементов (бор, йод, фтор и др.), разубоживающее высококонцентрированные термальные воды, происходит в результате 1) смешения и разбавления потока высококонцентрированных вод водами небольшой солености и с низким содержанием ценных элементов и 2) процессов диффузии.

Смешение вод в подземной гидросфере — один из наиболее быстро протекающих процессов, в котором одновременно могут участвовать большие массы воды. Его иногда неверно называют метаморфизацией вод. Для выяснения пропорции смеси и состава смешивающихся вод А. Н. Огильви (1925) предложил известный графо-аналитический метод (рис. 3).

Опыты Л. С. Балашова (1961) показали, что вывод А. Н. Огильви о строгом подчинении смешения вод уравнению прямой справедлив лишь в ограниченных пределах даже для случаев, когда одним из компонентов смешения является слабominерализованная вода. Отклонение этой зависимости от прямолинейной объясняется садкой соли из смешивающихся растворов (Посохов, 1966).

Резкое выпадение осадков происходит при смешении вод, насыщенных солями-антагонистами:  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ . В результате реакций  $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \underset{\text{осадок}}{\text{CaCO}_3} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  и  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 +$

$+ 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \underset{\text{осадок}}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  формируются новые воды, не похожие на исходные.

Содержание хлоридов натрия в водах, сформировавшихся таким путем, иногда достигает 99% экв. (Барс, 1958). Смешение вод часто сопровождается выпадением карбонатов кальция и магния, гипса, кремнезема. С этим явлением могут быть связаны вторичная карбонатизация и загипсованность песчаников.

Рассеяние бора, йода, фтора и других микроэлементов наиболее ярко проявляется при погружении подземных вод в зону весьма затрудненного водообмена, где происходит нивелирование концентрации микроэлементов в общей массе потока межпластовых вод за счет процессов, связанных в основном со смешением вод и диффузией растворенных солей. Иные геохимические процессы: соосаждение микроэлементов и выпадение их в осадок, естественная сорбция микроэлементов окружающими породами также имеют здесь место, однако масштаб их не установлен.

Рассмотренные выше процессы имеют в подземной гидросфере широкое развитие и, по-видимому, в значительной степени определяют относительно низкие и равномерные содержания микроэлементов в природных водах артезианских бассейнов платформенного типа с весьма замедленным водообменом, где сток вод затруднен.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Термодинамическая обстановка подземной гидросферы определяет переход многих химических элементов из твердой фазы в жидкую и газообразную. Термодинамическую обстановку создают температура и давление, влияние которых на физико-химические свойства воды и пара в известном смысле противоположны.

### Температура

Работами советских и зарубежных ученых установлено, что образующаяся в недрах Земли тепловая энергия проявляется на земной поверхности в виде лав «огнедышащих» вулканов, струй раскаленных газов и паров — фумарол, периодически действующих фонтанов горячих вод — гейзеров и термальных источников.

Природу этой тепловой энергии можно объяснить наличием глубинных (подкорковых) источников тепла, генетически связанных, по-видимому, с радиоактивным распадом. Эти источники создают общий тепловой фон земной коры и участвуют в формировании теплового потока. Тепловое поле определяется плотностью рассеяния радиоактивных элементов и теплопроводностью среды. Как известно, был проведен ряд балансовых подсчетов, сопоставляющих известную плотность радиоактивных источников, значение коэффициентов теплопроводности горных пород и наблюдаемое значение геотермического градиента. Эти расчеты носили глобальный характер и не учитывали региональные особенности тектонического строения среды. Только в последнее время намечено проведение ряда новых энергетических балансовых расчетов применительно к различным тектоническим зонам.

Однако наличием только подкоркового тепла нельзя объяснить локальный характер распределения геотермических полей, встречаемых в верхних частях литосферы. Природа этих полей связана с местными очагами тепла. Наиболее существенные источники, создающие локальные геотермические поля, это тепло радиоактивных процессов и химических реакций. Первые осуществляются вследствие повышенных концентраций радиоактивных веществ в кластических горных породах и особенно в глинах; вторые — есть результат активных химических реакций, идущих с выделением тепла. Наиболее ярко проявляются эти процессы при наличии в литосфере реагирующих органических веществ (битумов, каменного угля), сульфидных минералов, отложений солей и др.

На общий баланс тепла и формирование местных тепловых полей при химических реакциях заметное влияние оказывают также переходы веществ из одного агрегатного состояния в другое, поскольку такие переходы связаны с поглощением или выделением энергии. Например, растворение газов в воде всегда сопровождается выделением тепла. Газовые залежи и нефтяные пласты, содержащие газ, при соответствующих усло-

виях, в результате дроссельного процесса, становятся аномалиями относительно пониженных температур. Соляные отложения вследствие эндотермического процесса растворения солей в воде выделяются на термограммах также аномалиями пониженных температур (Дьяконов, 1966). Все остальные источники тепла — механический, гравитационный и ряд других, по-видимому, существенного значения для верхней части земной коры не имеют.

Анализ условий конкретных районов показывает, что геотермический градиент, характеризующий изменение температуры по глубине  $dt/dh$ , величина непостоянная (Поляк, 1966). Работы ряда исследователей (Prestwich, 1885; Гутенберг, 1963; Ван-Остранд, 1949; Дьяконов, 1958; Красковский, 1941; Поляк, 1966, и др.) выявили его изменчивость как по площади, так и по глубине и показали ошибочность распространенного представления о среднем геотермическом градиенте. При изучении большого числа термограмм было установлено (Поляк, 1966), что «скорость» нарастания температуры с глубиной может увеличиваться (температурные кривые будут выпуклыми), уменьшаться (вогнутые кривые) и оставаться неизменной (прямые линии).

Анализ вертикальных вариаций геотермического градиента привел Б. Г. Поляка (1966) к выводу, что преимущественная встречаемость кривых вогнутого типа при термометрических измерениях на обширных площадях Восточной Европы и Северной Америки в основном объясняется таким региональным явлением, как конвективный перенос тепла подземными водами осадочной толщи. Значение среднего геотермического градиента варьирует по площади и по глубине в зависимости от региональных геологических обстановок, литологического состава пород и их теплофизических свойств, гидродинамических условий и других обстоятельств. Вблизи поверхности величина геотермического градиента в разных структурно-геологических обстановках изменяется от  $0,8—1,2^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  (в районах докембрийских кристаллических щитов и выступов) до  $100—150^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  (вблизи действующих вулканов). О температурах в глубинных зонах земной коры можно судить, экстраполируя данные о положении расплавленных очагов под вулканами, а также на основании экспериментальных исследований (например, изучая пределы устойчивости некоторых цеолитов). По современным представлениям, в нижних частях литосферы температурный градиент составляет около  $1,0—1,5^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ . Температура литосферы, по данным В. И. Кононова (1965), изменяется от минус  $93^{\circ}\text{C}$  (минимальная температура, зафиксированная на поверхности Земли) до плюс  $600—700^{\circ}\text{C}$  у границы мантии. Лишь на отдельных локальных участках существуют термические аномалии, возникшие при внедрении магматических масс, где максимальные температуры достигают  $1000—1200^{\circ}\text{C}$ .

Обширность и повсеместность развития термальных вод в земной коре свидетельствуют о воздействии на них региональных геотермических полей, обусловленных общим геотермическим градиентом. Известно, что магматические очаги и действующие вулканы выполняют роль активаторов термогеохимических процессов при наложении их на прилегающие водовмещающие комплексы вулканогенно-осадочных образований.

В многокилометровой толще земной коры наиболее распространены не верхние пресные охлажденные воды, а воды термальные и в различной степени минерализованные. Именно они и составляют основную массу вод подземной гидросферы. Верхние же охлажденные подземные воды образуют на них лишь небольшую пленку мощностью в среднем около  $200\text{ м}$ .

Температура подземных вод оказывает большое влияние, с одной стороны, на растворимость минералов, а с другой — на распределение летучих элементов (радон, бор, фтор, йод и др.) между жидкой и газообразной фазами. Вопрос о влиянии температуры на растворимость минералов

изучен в настоящее время еще недостаточно. Однако имеющиеся экспериментальные данные позволяют в общих чертах уже сейчас осветить некоторые особенности влияния температуры на изменение свойств воды как растворителя.

Температура определяет фазовые переходы воды, течение биохимических процессов, скорости химических реакций и пр. Для биохимических процессов характерным порогом является  $50^{\circ}\text{C}$  — начало свертывания белков, хотя жизнедеятельность некоторых видов бактерий возможна и при больших температурах.

Изменение температуры сказывается на плотности и вязкости воды. Плотность при значительном возрастании температуры в изобарических условиях заметно уменьшается. Так, например, при постоянном давлении

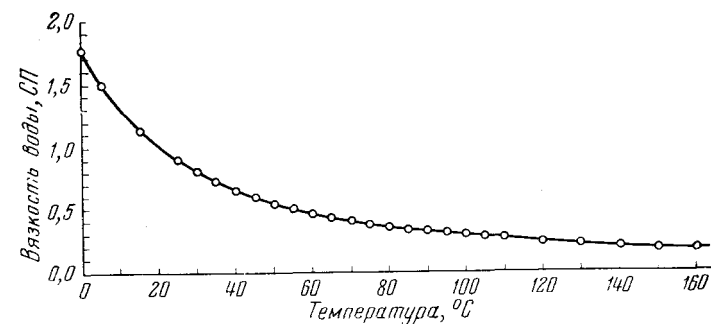


Рис. 4. Изменение вязкости СП воды в зависимости от температуры (по Торну и Роджеру)

$200\text{ атм}$  увеличение температуры от  $0$  до  $350^{\circ}\text{C}$  вызывает изменение плотности дистиллированной воды соответственно от  $1,0095$  до  $0,5985\text{ г/см}^3$ . Переход воды из жидкого состояния в газообразное всегда сопровождается значительным уменьшением плотности. Плотность водяного пара в изобарических условиях также уменьшается с ростом температуры (например, от  $0,00057$  при  $100^{\circ}\text{C}$  до  $0,00027\text{ г/см}^3$  при  $500^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1\text{ кг/см}^2$ ).

Одновременно с плотностью изменяется и вязкость воды. Единица вязкости — сантипуаз — определена при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении воды до  $0^{\circ}\text{C}$  вязкость ее достигает  $1,789$  сантипуаз, а при нагревании до  $100^{\circ}\text{C}$  уменьшается до  $0,284$  сантипуаз (рис. 4).

Вязкость подземных вод с увеличением их минерализации от  $1$  до  $30\text{ г/л}$  возрастает по закону прямой линии, а при более высоких концентрациях — по параболической кривой. При этом, как отмечал А. И. Силин-Бекчурин (1949), вязкость рассолов зависит не только от количества растворенных солей, но и от их состава. Так, если в рассолах преобладают соли  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ , то вязкость нарастает быстрее, чем в рассолах, содержащих преимущественно  $\text{NaCl}$ , что, по мнению В. И. Кононова (1965), объясняется различным воздействием катионов на тепловое движение молекул воды.

С температурными условиями тесно связаны степень подвижности подземных вод и проницаемость пород. В результате повышения температуры с глубиной происходит освобождение физически связанной воды, увеличение пористости горных пород и скорости диффузии молекул и ионов и др. Повышение температуры оказывает большее влияние на электропроводность, а также на растворяющую и фильтрационную способность подземных вод.

Существуют три характерные температурные точки, соответствующие моменту перехода чистой воды из жидкого в твердое —  $0^{\circ}\text{C}$ , парообразное —  $100^{\circ}\text{C}$  и газовое —  $374^{\circ}\text{C}$  состояние. Известно, что все растворы имеют более высокую критическую температуру по сравнению с критической температурой чистой воды. При надкритических условиях свой-

ства воды и пара сближаются, а сжатый надкритический флюид ведет себя во многих отношениях как обычная жидкость (Тернер, Ферхуген, 1951).

Изучение дифракции рентгеновских лучей в водной среде помогло установить (Franck, 1961), что в надкритической области возможно существование ассоциаций, характерных как для газа, так и для жидкости. Лишь выше температуры 650°С (независимо от давления, существующего в земной коре) химически чистая вода не может находиться в жидком состоянии (Штернберг, 1962). Для минеральных растворов этот предел несколько выше — около 700°С.

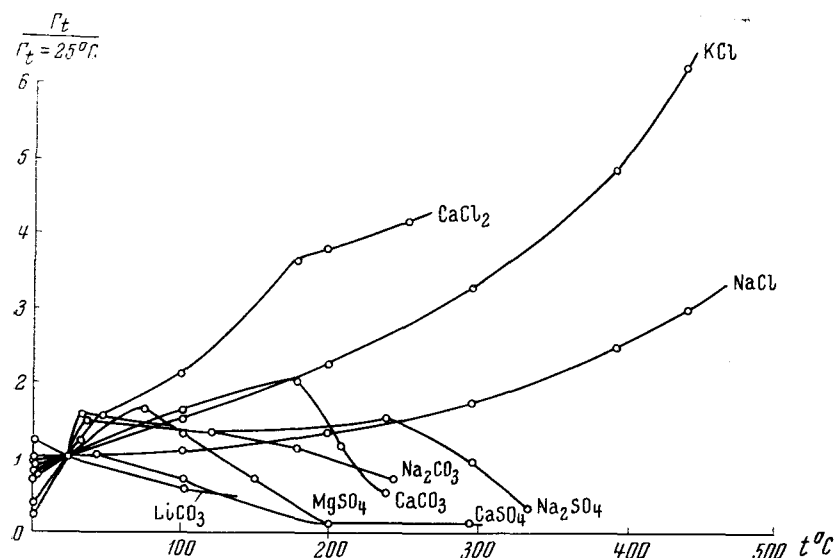


Рис. 5. Влияние температуры на растворимость солей (по справочным данным)  
 $\Gamma_t$  — растворимость солей при данной температуре;  $\Gamma_{t=25^\circ\text{C}}$  — растворимость солей при температуре 25°С

Экспериментальные данные показывают, что при возрастании температуры растворимость для большинства солей увеличивается, для меньшинства — уменьшается. Некоторые наиболее распространенные в природных водах соли Я. Б. Смирнов (цит. по В. И. Кононову, 1965) делит по степени их растворимости на три группы (рис. 5).

К первой, характеризующейся резким увеличением растворимости с повышением температуры, относятся хлориды. Растворимость галита, например, при повышении температуры от 25 до 450°С увеличивается в три, а сильвина — более чем в шесть раз. Растворение этих соединений в перегретом паре при температуре более 500°С осложняется процессом их химического взаимодействия с паром (типа гидролиза), продукты которого обычно обладают отличной от исходных веществ растворимостью:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$ .

Ко второй группе относятся сульфаты и карбонаты. Значения их растворимости с повышением температуры сначала возрастают, а затем, пройдя определенный для каждой соли максимум, начинают уменьшаться и при 200—350°С становятся в несколько раз меньшими, чем при температуре 25°С.

К третьей группе, характеризующейся уменьшением растворимости с повышением температуры, относятся карбонаты лития, магния и кальция. Известно, что растворимость  $\text{MgCO}_3$  даже в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , с увеличением температуры от 13 до 100°С падает с 28,4 г/л до 0. Аналогично изменяется и растворимость карбоната кальция.

С повышением температуры увеличивается степень диссоциации воды, поскольку процесс ее распада на ионы водорода и гидроксидов идет с поглощением тепла:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- - 13600 \text{ кал/моль}$ . Это вызывает возрастание активности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , входящих в состав минералов водоносных пород. В условиях повышенных температур гидролизу подвергаются не только простые соли, но и силикаты щелочей, а также их алюминаты, карбонаты и хлориды. Все эти соединения обладают, по мнению В. А. Николаева (1953), значительно более высокой растворимостью в водной среде, в надкритической области, чем породообразующие силикаты и кремнезем.

Экспериментально установлено, что сильно сжатый водяной пар при надкритических температурах может растворять твердые вещества, такие, как щелочные соли, двуокись кремния и другие окислы и гидроксиды в заметных количествах. Растворимость (мг/л) некоторых соединений в водяном паре (при  $t = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 100$  бар) приводится Е. И. Франком (Franck, 1961):  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,8$ ,  $\text{CaSO}_4 - 20$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 90$ ,  $\text{CaCO}_3 - 120$ ,  $\text{SiO}_2 - 2600$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 4300$ .

При контакте твердых неорганических веществ с перегретым водяным паром растворимость определяется не только его плотностью, но и свойствами вещества. В частности, она зависит от энергии кристаллической решетки, являющейся функцией температуры.

Имеющиеся данные (Токарев и Щербаков, 1956; Красинцева, 1960; Щербаков, 1961, и др.) показывают, что температура — это один из наиболее важных факторов, влияющих на обогащение подземных вод рассеянными элементами, в том числе бором, йодом, бромом, мышьяком, ураном, радием и др. Поэтому горячие воды в большинстве случаев более насыщены ценными химическими элементами, чем менее горячие, и при благоприятных технико-экономических показателях могут быть использованы как минеральное сырье.

Из рассеянных элементов особого внимания заслуживает бор как наиболее характерный индикатор термодинамической обстановки. В последние годы установлено (Красинцева, 1960; Щербаков, 1961, и др.), что температура подземных вод существенно

влияет, с одной стороны, на растворимость борсодержащих минералов, тем самым, на поступление бора в водный раствор, а с другой — на переход бора из жидкой фазы в газовую. Так, многие водорастворимые соединения бора даже при температуре 15—20°С становятся летучими. Образование летучих компонентов обусловлено высокой поляризацией иона  $\text{B}^{3+}$  и незначительной величиной его радиуса. В природных условиях летучие соединения бора будут накапливаться в большей степени в положительных частях структур (куполы, брахиантиклинали) и в меньшей — на их крыльях и в межкупольных участках. В местах, где температура ниже 15—20°С, растворимые бораты, находясь в нелетучем состоянии, независимо от структур постоянно будут выноситься водой к местным или региональным базисам разгрузки. Поэтому, при прочих равных условиях, концентрация бора в одном и том же водоносном горизонте на разных его участках может оказаться различной.

Возможность выделения бора из осадочных пород в виде летучих соединений доказана экспериментально. Путем пропускания водяного пара (при  $t = 200^\circ\text{C}$ ) из осадочной породы можно выделить до 80% со-

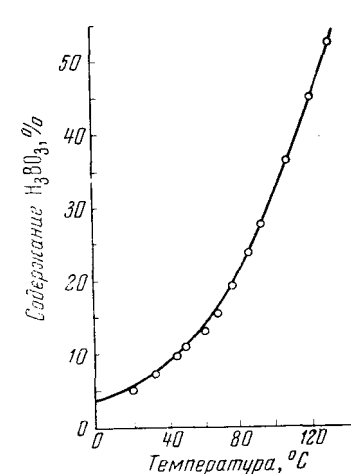


Рис. 6. Растворимость борной кислоты в воде в зависимости от температуры

держась в ней бора в виде растворенных соединений (Красинцева, 1960). Этим, по-видимому, объясняется высокая боросодержательность термальных вод в районах, сложенных осадочными породами.

Высокие концентрации бора (до 780 мг/л) отмечены многими исследователями (Хлопин, 1919; Уайт, 1958; Мутто, Китодзумэ, 1958, и др.) в термальных водах Ирана (источники Исти-Су), Японии (источник, о. Хоккайдо), США (Сальфер-Банк), Италии (Тосканские источники) и др. Известно также, что миграция бора с водяным паром в виде борной кислоты (рис. 6) происходит при извержении вулканов. В течение длительного времени после ослабления или затухания деятельности вулкана выделяются газы и пары воды высокой температуры, часто обогащенные бором. То же отмечается и в отношении фтора, брома, йода и серы, которые благодаря высокой температуре вулканических газов (до 700°С) и летучести мигрируют вместе с бором на некоторой стадии их совместной геохимической истории. Так, например, в сфере воздействия современных вулканических проявлений на горных породах термальные источники (Осама, Япония) содержат на 1 л воды: фтора до 35,4, йода до 51, мышьяка до 103 мг.

### Давление

С глубиной в земной коре происходит увеличение давления горных пород пропорционально мощности толщ и их объемному весу. Обычно считают, что средняя плотность пород верхней части литосферы равна 2,79, поэтому на 1 км давление возрастает на 270 атм. Если принять среднюю плотность воды равной единице, то на глубине 1 км гидростатическое давление будет достигать 100 атм.

В зависимости от изменения термодинамических условий свободные и связанные воды, находящиеся в закрытых порах пород, непрерывно переходят одни в другие, изменяя состав и свойства пород. При этом часть вод из таких пор может диффундировать. В этом случае между давлением вод и вмещающих пород вновь установится геостатическое равновесие. Вне влияния тепловых очагов на глубине нескольких километров давление воды, так же как и ориентировочное давление пород, приблизительно равно всестороннему давлению нагрузки вышележащей толщи.

Влияние давления на растворяющую способность воды для тех или иных соединений сказывается по-разному (рис. 7). У некоторых веществ, например,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , она изменяется мало с давлением, тогда как у других —  $CdJ_2$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  — резко падает или, наоборот, возрастает (Берч, Шерер, Спайсер, 1949).

Большое значение давление имеет для карбонатов кальция и двухвалентных металлов, растворимость которых при переходе в гидрокарбонаты резко повышается (Поваренных, 1958). С увеличением давления на 100 атм растворимость солей возрастает следующим образом (в %):  $CaCO_3$  на 7,5;  $CaSO_4$  на 7,7;  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  на 5,7;  $CaF_2$  на 3,3 (Гибсон, 1938 г.).

Эволюция солевого состава подземных вод определяется их движением из глубины к поверхности, следовательно, из зон высоких значений парциального давления углекислоты к зонам низких его значений. При резком падении давления соли выпадают в осадок, что приводит к уменьшению минерализации и изменению солевого состава. Обычно такие изменения создаются вблизи поверхности, когда самоизливающиеся воды теряют углекислоту в атмосферу и образуются карбонаты кальция или магния (травертины и др.), часто обогащенные двухвалентными металлами.

В глубинных условиях потеря углекислоты из водных растворов может происходить вследствие поступления ее в трещины боковых пород (Щербаков, 1966).

Парциальное давление в водоносных горизонтах (или комплексах) — это фактор, существенно влияющий на миграцию и концентрацию фтора, бора и йода в природных газах. Давление в породах проявляется не столько своим непосредственным влиянием на растворимость фтор-, бор- и йодсодержащих пород и минералов, сколько способностью удерживать в водных растворах определенное количество летучих соединений. Высокое парциальное давление препятствует процессу выделения летучих соединений. Сильно пониженное давление, наоборот, вызывает быстрое выделение летучих компонентов (F, B, J, CO<sub>2</sub> и др.). В некоторых случаях через

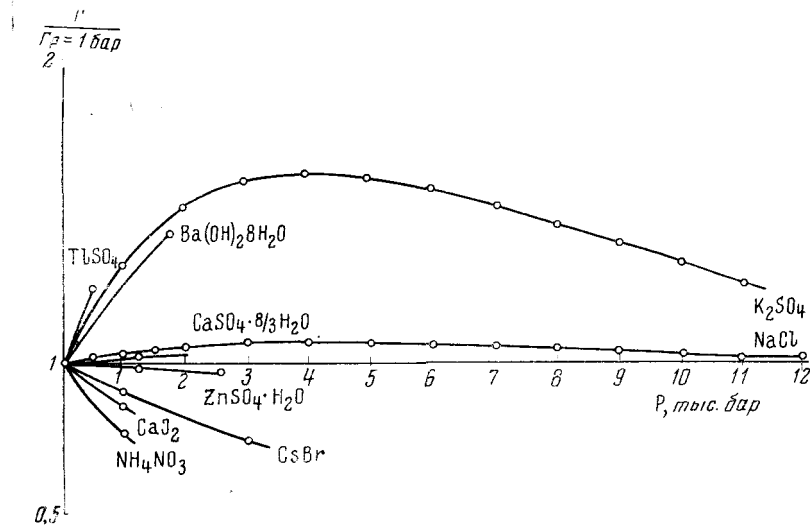


рис. 7. Влияние давления на растворимость солей при  $t = 25^\circ$  (по данным Ф. Берча, Дж. Шерера и Г. Спайсера)

$G$  — растворимость солей при данном давлении;  $G_p = 1 \text{ бар}$  — растворимость солей при давлении 1 бар

глубокие тектонические разломы происходит разгрузка подземных вод, что часто ведет к падению общего и парциального давления газов.

В связи с этим может осуществляться переход перегретых водных растворов в парообразное состояние. Эти горячие пары, содержащие летучие соединения микрокомпонентов, могут дополнительно обогащаться последними при их миграции через толщу осадочных или вулканогенно-осадочных пород.

Известно также, что при давлении свыше 200—300 атм в газовую шапку нефтяных залежей происходит испарение жидких углеводородов, часто обогащенных бором, йодом и фтором (так называемое обратное испарение), в результате чего меняется состав нефтей, а в газовой шапке увеличивается содержание этих элементов.

### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Одним из главных факторов, определяющих поведение химических элементов в природных водах, является геохимическая обстановка. Показателями ее служат концентрация водородных ионов pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh, состав и количество растворенных в природных водах активных газов (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>), присутствие реагирующего органического вещества и др.



## Концентрация водородных ионов (рН)

Огромную роль в миграции химических элементов в природных водах играет величина концентрации водородных ионов рН, варьирующая в широких пределах: от нейтральной (при рН 6,5—7,5) до сильнокислой (рН 1—3) и сильнощелочной (рН 9—14) реакции. Эта величина зависит от содержания свободной углекислоты и соотношения ее с карбонатами и гидрокарбонатами, которые в водных растворах дают щелочную реакцию, а свободная углекислота, растворяясь в воде, наоборот, подкисляет ее и понижает рН. Установлено, что в присутствии углекислоты, а следовательно, при пониженном рН подземные воды обладают большой растворяющей силой.

Воды с низким рН образуются также при окислении органического вещества, часто обогащенного бором, бромом, йодом и другими элементами, что способствует резкому переходу их в водный раствор. Низкие рН подземных вод, особенно вод газонефтяных месторождений, часто указывают на содержание в породах органических веществ и на развитие связанных с ними окислительных и других процессов.

Величина рН — это крайне важный показатель, характеризующий ту или иную реакцию воды. Эта реакция определяет интенсивность взаимодействия воды с водоносными породами и в значительной мере устойчивость в водном растворе многих элементов минерализации и форму, в которой они находятся. Величина рН характеризует степень диссоциации ряда слабых кислот (угольной, фосфорной, кремневой, сероводородной и др., табл. 2).

Таблица 2

Соотношение между некоторыми слабыми кислотами в природных водах при различных значениях рН

Кислота	Значения рН						
	5	6	7	8	9	10	11
Угольная $H_2CO_3 + CO_{2\text{свобод}}$	96,62	74,08	22,22	2,76	0,27	0,02	—
$HCO_3^-$	3,33	25,92	77,74	96,72	94,62	64,94	15,46
$CO_3^{2-}$	—	—	0,04	0,52	5,10	35,04	84,54
Фосфорная $H_3PO_4$	0,10	—	—	—	—	—	—
$H_2PO_4^-$	97,99	0,01	33,90	4,88	0,51	0,05	—
$HPO_4^{2-}$	1,91	83,67	66,10	95,12	99,45	99,54	96,53
$PO_4^{3-}$	—	16,32	—	—	0,04	0,36	3,47
Кремневая $H_2SiO_3$	100,0	100,0	99,98	99,79	97,90	82,23	30,68
$HSiO_3^-$	—	—	0,02	0,21	2,10	17,63	65,95
$SiO_3^{2-}$	—	—	—	—	—	0,09	3,35

К быстро реагирующим химическим элементам относятся железо и алюминий, накапливающиеся в значительных концентрациях только в водах с очень низким рН (ниже 4), и кремний, содержание которого преобладает над содержаниями других элементов в термальных водах с высоким рН. Установлено, что в кислой среде при значении рН 2,3 железо осаждается в виде гидрата окиси, при рН 5,5 (в среде, лишенной кислоты) в виде  $Fe(OH)_2$  и при рН, приближающемся к 7 (с большим

содержанием в растворе  $CO_2$ ), — в виде  $FeCO_3$ . Глинозем мигрирует в растворах в кислой среде (рН 4) в виде углекислого алюминия, а в очень щелочной среде (рН 11) — в виде алюминатов. Кремний хорошо подвижен и переносится в растворах при рН 5—8. В присутствии электролитов кремнезем легко переходит в соли и коагулирует. Из последних образуются опал, халцедон и вторичный кварц.

Как показали исследования Г. К. Годе и М. Г. Валяшко, концентрация водородных ионов рН определяет форму существования бора в водном растворе и является одним из ведущих факторов при его миграции в подземных водах. Зависимость форм существования бора в водном растворе от величины рН следующая: при рН 1—6 — борная кислота, 7—11 — тетрабораты, пента-, гекса- и другие полибораты, 12—14 — метабораты.

Как видно из приведенных данных, все сложные бораты укладываются в пределах изменения рН между 7 и 11. В области рН природных вод (7—9) наиболее распространенной формой является тетраборат  $B_4O_7$ . Однако миграция высоких концентраций бора чаще всего происходит в кислых водах (рН от 1 до 5), где формой нахождения служит хорошо растворимая борная кислота, и в щелочных водах (рН от 8 до 11), в которых преобладают тетрабораты и почти отсутствуют ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Таким образом, миграция многих химических элементов и выпадение их из водного раствора зависят от концентрации ионов водорода. По Ловрингу, 1954 г., гидролиз солей металлов идет при следующих значениях рН:

Ион	рН	Ион	рН	Ион	рН
$Mg^{2+}$	10,5	$Co^{2+}$	6,8	$UO_2^{2+}$	4,2
$Mn^{2+}$	8,5—8,8	$Ni^{2+}$	6,7	$Al^{3+}$	4,1
$Ag^+$	7,5—8,0	$Cd^{2+}$	6,7	$Hg^+$	3,0
$Hg^{2+}$	7,3	$Fe^{2+}$	5,5	$Th^{4+}$	3,5
$Zn^{2+}$	5,3—6,8	$Cu^{2+}$	5,3	$Sn^{2+}$	2,0
$Pb^{2+}$	6,8	$Cr^{3+}$	5,3	$Fe^{3+}$	2,0

Ряд элементов минерализации природных вод могут образовывать с органическими и неорганическими соединениями комплексные ионы. В связи с тем, что эти ионы не входят в произведение растворимости соединений, являющееся контролем их содержания, присутствие комплексообразователей может существенно изменять приведенные константы. Например, при нахождении меди в термальных водах с рН более 7 в виде простых ионов ее содержание не превышает тысячных долей миллиграммов на литр; при нахождении меди в этих же водах в виде комплексных ионов с органическим веществом содержания ее могут достигать десятых долей миллиграммов на литр (Бродский, 1964). К наиболее распространенным комплексообразователям в подземных водах относятся органическое вещество, гидрокарбонат- и хлор-ионы.

Уменьшение содержания ряда элементов может происходить в результате сорбционных процессов в породах и во вновь образующихся коллоидно-глинистых осадках. Этому процессу благоприятствует сравнительно высокое значение рН подземных вод, близкое к 7, поскольку гидролиз большинства тяжелых металлов наступает ниже этого значения.

## Окислительно-восстановительный потенциал (Еh)

Окислительно-восстановительный потенциал позволяет судить о том, в каком состоянии (окисления или восстановления) находятся минеральные и органические вещества, входящие в состав природных вод. В химии окислением называется отдача электронов, а восстановлением — их приобретение, причем окисление одного элемента, отдающего электроны, обязательно сопровождается восстановлением другого, приобретающего электроны. Поэтому и говорят об окислительно-восстановительных реакциях.

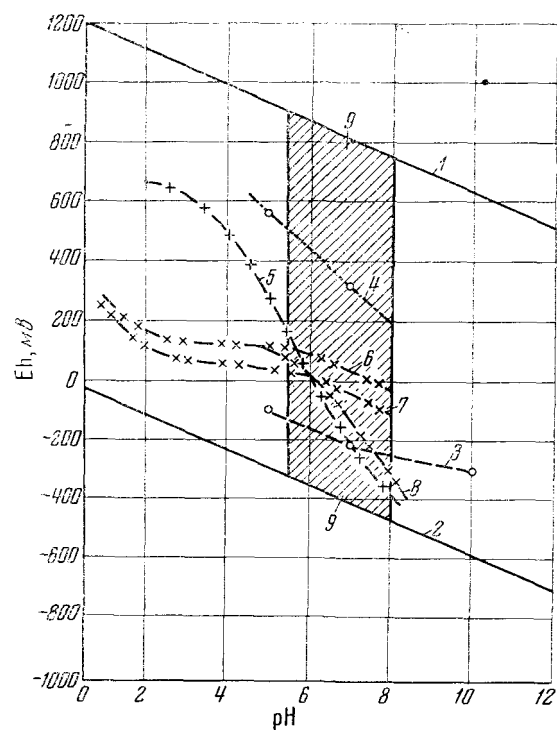


Рис. 8. Значение  $Eh$  некоторых потенциалдающих систем в зависимости от величины рН (по Т. П. Поповой)

1 —  $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e$ , расчетные данные; 2 —  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ , то же; 3 —  $S^{2-} \rightleftharpoons S_{me} + 2e$ , концентрация  $\Sigma H_2S = 32 \text{ мг/л}$ ; 4 —  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + 2e$ , расчетные данные, концентрация  $Mn^{2+} = 0,55 \text{ мг/л}$ ; 5 —  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ , экспериментальные данные П. А. Крюкова и Г. П. Авсеева, исходная концентрация  $Fe = 5 \cdot 10^{-3} \text{ мол/л}$ ; 6 —  $U^4 + 2H_2O \rightleftharpoons U^{2+} + 4H^+ + 4e$ , экспериментальные данные Т. П. Поповой, хлоридный раствор; 7 — то же, сульфатный раствор; 8 — то же, карбонатный раствор; 9 — область значений рН, обычных для природных вод

Способность к окислению и восстановлению характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом атомов и ионов, измеряемым в вольтах, относительно какой-либо стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой приравнивается к нулю. Такой реакцией принято считать переход водорода из газообразного состояния в состояние иона ( $H_2 \rightarrow 2e = 2H^+$ ).

Физическая величина окислительно-восстановительной системы определяется электрометрическим методом, путем измерения потенциала, погруженного в раствор индифферентного электрода (золото, платина). Потенциал характеризует интенсивность электрической работы, затрачиваемой на окисление или восстановление некоторого количества вещества, и выражается уравнением Нернста:

$$Eh = E_0 + \frac{0,0581}{n} \lg \frac{O_x}{R_{ed}}, \quad \text{при } t = 20^\circ \text{C},$$

где  $Eh$  — величина окислительно-восстановительного потенциала среды;  $E_0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал, при котором концентрации окислительной и восстановительной частей равны между собой;  $O_x$  — концентрация окислительной формы соединения;  $R_{ed}$  — концентрация восстановительной формы соединения;  $n$  — количество электронов.

Величина 0,0581 при повышении температуры на  $1^\circ$  соответственно изменяется на 0,0002.

В. В. Щербина (1939, 1956) указывает на активное участие в окислительно-восстановительных реакциях следующих химических элементов с переменной валентностью: H, C, O, P, Si, Fe, Mn, Cr, Ti, Co, Ni, Cu, Se, Mo, W, Pb, Bi, Ag, Pd, Sn, Sb, Te, Ge, Ce, Re, Pt, Au и др.

Величины  $Eh$ , необходимые для изменения валентности элементов, приведены в табл. 3. Эти величины вычислены для определенных температур ( $25^\circ \text{C}$ ), щелочно-кислых (обычно рН 1 или 14) и концентрированных условий. Так как в природе концентрации растворов, величины рН и

Таблица 3

Окислительно-восстановительные потенциалы

Электродная реакция	Значения $Eh$	Электродная реакция	Значения $Eh$
Для условий сильнокислой среды			
$K - e = K^+$	-2,922	$Au - 3e = Au^{3+}$	+1,42
$Ca - 2e = Ca^{2+}$	-2,87	$Sn^{2+} - 2e = Sn^{4+}$	+0,15
$Na - e = Na^+$	-2,712	$Cu^+ - e = Cu^{2+}$	+0,167
$Mg - 2e = Mg^{2+}$	-2,34	$UO_2 - 2e = UO_2^{2+}$	+0,33
$Al - 3e = Al^{3+}$	-1,67	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	+0,777
$Mn - 2e = Mn^{2+}$	-1,05	$Mn^{2+} - 2e + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+$	+1,28
$Cr - 3e = Cr^{3+}$	-0,71	$2Cr^{3+} - 3e + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+1,36
$Fe - 2e = Fe^{2+}$	-0,44	$Pb^{2+} - 2e + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$	+1,456
$Co - 2e = Co^{2+}$	-0,277	$Co^{2+} - e = Co^{3+}$	+1,84
$Ni - 2e = Ni^{2+}$	-0,250	Для условий сильнощелочной среды	
$St - 2e = St^{2+}$	-0,136	$Mg + 2OH^- - 2e = Mg(OH)_2$	-2,67
$Pb - 2e = Pb^{2+}$	-0,126	$Mn + 2OH^- - 2e = Mn(OH)_2$	-1,47
$Fe - 3e = Fe^{3+}$	-0,036	$Fe + 2OH^- - 2e = Fe(OH)_2$	-0,877
$H_2 - 2e = 2H^+$	0,000	$Cu + 2OH^- - 2e = Cu(OH)_2$	-0,224
$Cu - 2e = Cu^{2+}$	+0,3448	$Fe(OH)_2 + OH^- - e = Fe(OH)_3$	-0,56
$Ag - e = Ag^+$	+0,7995	$Cr(OH)_3 + 5OH^- - 3e = CrO_4^{2-} + 4H_2O$	-0,120
$Pt - 2e = Pt^{2+}$	+1,2	$Co(OH)_2 + OH^- - e = Co(OH)_3$	+0,20

температуры бывают различными, то могут меняться и величины окислительно-восстановительного потенциала, определяющие окисление или восстановление элементов (рис. 8). Присутствие комплексообразователей и микрофлоры также оказывает большое влияние на величину  $Eh$ .

Любая из окислительно-восстановительных пар, приведенных в табл. 3, служит окислителем по отношению к вышерасположенным и восстановителем по отношению к нижерасположенным. Чем больше разность потенциалов, тем интенсивнее протекает реакция. Из табл. 3 также следует, что в щелочной среде реакции окисления протекают легче, чем в кислой, т. е. при более низкой величине  $Eh$  (Перельман, 1965). Так, например, чтобы двухвалентный кобальт перевести в трехвалентный в кислых условиях, необходим более высокий потенциал, чем в щелочной среде. Аналогично окисление  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  в аридных условиях будет протекать в менее окисленной среде, чем в районах гумидного климата.

Наиболее распространенный химический элемент земной коры — железо. Вследствие того, что железо встречается в разных степенях окисления и в ряду окислительно-восстановительных реакций занимает некоторое среднее положение, оно стало индикатором окислительной и восстановительной среды в геохимических процессах. Ярким показателем

смены окислительно-восстановительной среды является переход  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , так как с ним связано изменение окраски пород и почв (Перельман, 1961). Соединения  $Fe^{3+}$  имеют красную и бурю окраску, а соединения  $Fe^{2+}$  — зеленоватую, сизую.

Процессы окисления и восстановления в кислой и щелочной средах широко протекают не только в приповерхностной части земной коры, но и в ее глубинных зонах, особенно там, где имеются благоприятные условия для миграции термальных вод. В этих условиях характерны реакции эпигенеза, метаморфизма и др.

### Газовый состав

Из большого количества существующих в природе газов в подземных водах присутствуют лишь немногие. Это главным образом кислород, углекислота, сероводород, водород, метан, тяжелые углеводороды, азот и благородные газы. Геохимическая роль этих газов в земной коре различна.

Кислород  $O_2$  находится в природных водах в виде растворенных молекул. В основном он имеет атмосферное происхождение и содержится в пределах от 0 до 15 мг/л. Кислород атмосферы, растворяясь в подземных водах, нередко вместе с ними проникает по трещинам и порам горных пород на десятки, а местами сотни и тысячи метров (Германов, 1955).

Однако в региональном плане содержание растворенного кислорода в подземной гидросфере постепенно убывает с глубиной, так как он расходуется на окислительные реакции, соответственно — уменьшается кислородный потенциал. Поэтому можно говорить о нижней границе присутствия в подземных водах кислорода — о кислородной поверхности, выше которой будут происходить преимущественно процессы окисления, а ниже — процессы восстановления.

Кислород, растворенный в воде, является окислителем для всех веществ, обладающих переменной валентностью и находящихся в растворе. Примером геохимической активности растворенного кислорода может служить способность кислородсодержащих вод переводить закисные соединения, в первую очередь железо, марганец, медь, в окисные и разлагать сероводород, а также окислять органическое вещество.

Кислородный потенциал оказывает большое влияние также на последовательность осаждения тех или иных соединений из раствора. Наличие в водах даже небольших количеств свободного кислорода говорит о некотором постоянном его избытке, обеспечивающем окисление большинства находящихся в водах химических элементов.

Сероводород может присутствовать в природной воде в трех формах: в виде молекулярно-растворенного газа  $H_2S$ , в виде ионов  $HS^-$  гидросульфид и в виде  $S^{2-}$  сульфид. Сероводородная кислота диссоциирует:  $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ ;  $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$ .

Соотношение между содержаниями отдельных форм сероводорода, рассчитанное на основании констант диссоциации при различных величинах pH воды, приводится в табл. 4.

Распространение в подземных водах гидросульфидов  $HS^-$  изучено плохо. Часто в воде определяется лишь общий сероводород, т. е. сумма восстановленных форм серы как ионов, так и растворенных газов.

Сероводород накапливается в подземных водах главным образом в результате процессов восстановления сульфатов углеводородами в присутствии десульфидирующих бактерий или при наличии высоких температур и давлений (термометаморфизм).

Содержание в водах сероводорода колеблется в большинстве случаев от 1—2 до 50 мг/л и только в водах отдельных газонефтяных месторождений наблюдаются огромные скопления сероводорода, до 1000—2000 мг/л (Краснокамск, Туймазы, Бугуруслан, Ишимбай, Андижан и др.). Решающим фактором, определяющим возможность накопления сероводорода

в подземных водах, является вещественный состав горных пород. Клас- тические породы, особенно обогащенные глинистым материалом и содержащие соединения железа, менее благоприятны для накопления сероводорода в водах, чем, например, карбонатные, так как в них сероводород в значительной мере расходуется на образование пирита.

Таблица 4

Соотношения форм производных  $H_2S$  в воде в зависимости от pH (в моль %)

Производные $H_2S$	Значения pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$H_2S$	99,91	99,1	91,66	52,35	9,81	1,09	0,11
$HS^-$	0,09	0,90	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89
$S^{2-}$	—	—	—	—	—	—	0,002

Система  $H_2S - H_2O$  обозначает наиболее низкое значение потенциала, которое может существовать в подземных водах. Сероводород, растворенный в водах, служит восстановителем для всех рудообразующих элементов, обладающих переменной валентностью и находящихся в растворе. Широкое распространение сероводорода в подземных водах заставляет считать его наиболее сильным восстановителем. Тяжелые металлы с сероводородом образуют малорастворимые сульфиды.

Водород  $H_2$  накапливается в подземных водах при разложении органических веществ. Свободный водород часто содержится в вулканических газах. Известно, что атомарный водород в газообразном состоянии значительно активнее молекулярного. Так, атомарный водород уже при обычных условиях соединяется с серой, фосфором, мышьяком и другими элементами, восстанавливает окислы многих металлов (Cu, Pb, Ag и др.) из их солей и вступает в другие химические реакции, на которые при тех же условиях совершенно не способен обычный молекулярный водород.

Метан  $CH_4$  и тяжелые углеводороды накапливаются в подземных водах в результате биохимических процессов при разложении органического вещества, главным образом в газонефтяных и угольных провинциях, а также в местах распространения болот и торфяных озер. Содержание метана в подземных водах достигает 50 см<sup>3</sup>/л.

Сами по себе метан и тяжелые углеводороды на миграцию микроэлементов влияния не оказывают, хотя и характерны для восстановительной обстановки. Однако присутствие сульфатов и сульфатредуцирующих бактерий способствует образованию в водах сероводорода, являющегося одним из основных осадителей металлов.

Азот  $N_2$  и благородные газы (гелий, неон, аргон, криптон и ксенон) в подземных водах могут быть атмосферного, биогенного и радиогенного происхождения. Как инертные газы они на миграцию микроэлементов никакого влияния не оказывают.

Изменение азота восстановительно-биогенной среды до азота воздушного происхождения находит свое отражение в изменениях аргонового коэффициента ( $a = \frac{Ar \cdot 100}{N_2} \cdot 1,18$ ) от долей до целой единицы; чем ближе его значение к единице, тем больше в газовой фазе вод воздушного азота. При наличии в водовмещающих породах радиоактивного распада значение данного коэффициента возрастает до 3 (иногда выше).

## ТИПЫ ПРИРОДНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

Впервые необходимость выделения различных геохимических обстановок при изучении условий миграции химических элементов с переменной валентностью в подземных водах была рекомендована в работе А. В. Щербакова (1956а), сделавшего первую попытку установить критерий для различных геохимических сред и поведение в них химических элементов и их соединений в количественных показателях (табл. 5). В дальнейшем этот вопрос более детально рассмотрен А. Н. Токаревым и А. В. Щербаковым (1956), А. И. Германовым (1959 г.), Т. П. Поповой (1961 г.) и др.

Многолетние гидрогеохимические исследования показали, что в настоящее время достаточно обоснованы, т. е. с количественными показателями, можно выделить в общем виде следующие геохимические обстановки (Щербаков, 1961, 1962).

В горно-складчатых областях, сложенных преимущественно магматическими, вулканогенно-осадочными и осадочно-метаморфическими породами, без регионального распространения основных восстановителей (сероводорода и реагирующего органического вещества): а) окислительную, состоящую из исключительно окислительной, резко окислительной и слабоокислительной; б) переходную (преобладает); в) восстановительную, состоящую из слабовосстановительной (бессероводородной) и умеренно восстановительной (умеренно сероводородной).

В тектонических депрессиях (краевые прогибы, межгорные впадины и др.), сложенных преимущественно мощными толщами нормально осадочных пород с региональным распространением основных восстановителей (сероводорода, водорода, реагирующего органического вещества): а) окислительную, состоящую из резко окислительной и слабоокислительной; б) переходную (кислородно-сероводородную); в) восстановительную, состоящую из нормально восстановительной (бессероводородной), умеренно восстановительной и исключительно восстановительной (сероводородно-водородной).

В областях кристаллических щитов и выступов, сложенных магматическими и осадочно-метаморфическими породами: а) окислительную, состоящую из резко окислительной и слабо окислительной; б) переходную (кислородно-сероводородную) и в) восстановительную, состоящую из слабовосстановительной (бессероводородной) и умеренно восстановительной (умеренно сероводородной).

Эти природные геохимические обстановки, в зависимости от геологической истории изучаемого района, иногда сочетаются очень сложно, и на отдельных участках может наблюдаться вклинивание вод одной геохимической обстановки в воды другой. В условиях сильной дренированности и промытости геологической структуры окислительная геохимическая обстановка часто распространяется на значительную глубину и, наоборот, в условиях гумидного климата, при высоком стоянии грунтовых вод и интенсивном течении анаэробных процессов, размеры ее уменьшаются до минимума; часто она отсутствует полностью или принимает расплывчатые формы; в этом случае наибольшее распространение имеет восстановительная обстановка.

Геохимические обстановки без основных восстановителей (сероводорода и реагирующего органического вещества) имеют региональное распространение и характерны главным образом для горно-складчатых областей, а также для отдельных участков, расположенных выше местного базиса эрозии. В верхних частях таких областей, районов и участков выделяется окислительная (кислородная) обстановка. Ниже по тектоническому разлому в горно-складчатых областях или по разрезу в пределах платформ и межгорных впадин содержание кислорода постепенно снижается вследствие расщепления на окисление сульфидов и органического вещества; окислительная обстановка становится близкой к нейтральной

Таблица 5

Термогеохимические критерии природной окислительно-восстановительной обстановки в подземной гидросфере

структурные	Главные типы структурно-гидрогеологических обстановок		Геохимическая обстановка	Геохимические критерии								Термодинамические критерии		
	геологические	гидрогеологические		Еh, мг	pH	Cl, мг/л	O <sub>2</sub> , мг/л	H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup> , мг/л	Н <sub>2</sub> , мг/л	Fe <sup>++</sup> , мг/л	Mn <sup>++</sup> , мг/л	температура, °С	давление, кг/см <sup>2</sup>	
Горно-складчатые области	Области, сложенные преимущественно магматическими, вулканогенно-осадочными и осадочно-метаморфическими породами без основных восстановителей (сероводорода и реагирующего органического вещества). Сероводородные и водородные геохимические обстановки встречаются локально и связаны с наличием тектонических разломов и действующих (или давно угасших) вулканов.	Распределение преимущественного редокс-состояния	Окислительная исключительно окислительная резко окислительная слабоокислительная  Переходная кислородно-сероводородная бессероводородная Восстановительная  Умеренно восстановительная (H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> и др.) H <sub>2</sub> -преимущественно хемогенного происхождения	> +1000	3	Много	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	100—700 и более	1—30
				От +1000 до +250	3—8,0	Нет	3,5—14	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
Платформы и межгорные впадины	Области, сложенные преимущественно осадочными породами. Сероводородные и водородные геохимические обстановки встречаются локально и связаны с наличием тектонических разломов и действующих (или давно угасших) вулканов.	Распределение преимущественного редокс-состояния	Умеренно восстановительная (H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> и др.) H <sub>2</sub> -преимущественно хемогенного происхождения	От +250 до +100	5—8,5	То же	3,5	3,5—14	3,5	3,5	3,5	3,5	0—25	120
				От +100 до 0	3,5—8,5	3,5	1,0	40,0	Может быть	25,0	0,5	0,5	До 100 и более	200
Платформы и межгорные впадины	Области, сложенные преимущественно осадочными породами. Сероводородные и водородные геохимические обстановки встречаются локально и связаны с наличием тектонических разломов и действующих (или давно угасших) вулканов.	Распределение преимущественного редокс-состояния	Умеренно восстановительная (H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> и др.) H <sub>2</sub> -преимущественно хемогенного происхождения	От 0 до -100	5,9	3	Нет	10,0—50,0	Есть	Мало или нет	Мало или нет	Мало или нет	150	300



Таблица 5 (окончание)

структурные	главнейшие типы структурно-гидрогеологических обстановок		геохимическая обстановка	геохимические критерии								термодинамические критерии	
	геологические	гидрогеологические		Еh, мв	pH	Cl, мг/л	O <sub>2</sub> , мг/л	H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup> , мг/л	H <sub>2</sub> , мг/л	Fe <sup>2+</sup> , мг/л	Mn <sup>2+</sup> , мг/л	температура, °C	давление, кг/см <sup>2</sup>
Платформенные ландшафты, краевые прогибы, межгорные впадины	Области, сложенные преимущественно мощными толщами нормально осадочных пород с наличием осадочных восстановителей (сероводорода и восстановителей органического вещества). Водонасыщенные породы в окислительной обстановке часто крайне обильны органическим веществом, которое усевает окисляться до CO <sub>2</sub> главным образом за счет растворенного в воде кислорода	Апретанские бассейны	Окислительная резко окислительная слабоокислительная	> +250 От +250 до +100	3-8,0 5-8,5	*	3,5-14 3,5	Нет То же	Нет То же	Нет То же	Нет То же	20 85	100 300
Кристаллические пещеры, массивы и впадины	Области, сложенные преимущественно магматическими, метаморфическими и осадочнометаморфическими породами	Бассейны прерывистого распространения в южных районах	Переходная кислородно-сероводородная бескислородная	От +100 до 0	5,5-8,5	*	1,0	Может быть	25,0	5	150	500	
			Восстановительная умеренно восстановительная с H <sub>2</sub> S, органической или хемогенного происхождения	От 0 до -150	5-9	*	Нет	Есть	Мало или нет	Мало или нет	100	3-0	
			резко восстановительная с H <sub>2</sub> S биогенного происхождения	От -150 до -350	4,5-11	*	*	То же	Нет	Нет	75	250	
			слабо восстановительная (без H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> )	От 0 до -100	2,5-7,5	*	*	*	Нет	0,3-75,0	0-150	10-50	
			исключительно восстановительная с H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> и H <sub>2</sub> термометаморфического происхождения	От -350 и ниже	7,5	*	*	Много	Нет	Нет	150	500	
			окислительная резко окислительная	От +750 до +250	3,8	Нет	3,5	Нет	Нет	Нет	20	100	
			слабоокислительная	От +250 до +150	5-8,5	То же	3,5	То же	Мало или нет	То же	35	200	
			Переходная кислородно-сероводородная, бескислородная	От +150 до 0	5,5-8,5	*	1,0	Следы	Нет	0,5	5-45	2,0	

(бескислородной), характеризующейся отсутствием в подземных водах как ярко выраженных окислителей, так и ярко выраженных восстановителей. В случае стабильности геотектонического режима в такой нейтральной обстановке в масштабе геологического времени могут идти как окислительные, так и восстановительные процессы. В первом случае в водах Eh будет иметь низкие положительные значения; во втором — величина потенциала резко снизится до отрицательных значений.

Сероводородная и кислородно-сероводородная (восстановительная и окислительно-восстановительная) обстановки свойственны подземным водам и вмещающим их породам, локально связанным с сульфидными месторождениями и тектоническими разломами, в которых разгружаются термальные гидросульфидные воды, а также с районами действующих или недавно угасших вулканов.

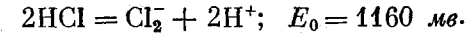
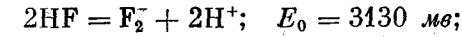
Геохимические обстановки в породах и подземных водах с наличием основных восстановителей (сероводорода, водорода и реагирующего органического вещества) имеют широкое распространение и характерны главным образом для краевых предгорных и межгорных впадин и платформенных плит, перекрытых мощными толщами нормально осадочных пород, содержащих скопления нефти, газа, каменных углей или рассеянных сульфидов. В верхней части (выше местного или регионального базиса эрозии) выделяется, как это отмечено выше, окислительная обстановка с содержанием кислорода в водах более 0,1—0,2 мг/л. Ниже по пласту она сменяется окислительно-восстановительной обстановкой, характеризующейся неустойчивым гидрохимическим и геохимическим режимом с переменным содержанием в водах кислорода и сероводорода. Наконец, нижележащая восстановительная обстановка характеризуется отсутствием в воде кислорода и присутствием восстановителей (сероводорода или водорода, или реагирующего органического вещества).

#### КРИТЕРИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ

В природных водах земной коры с окислительной обстановкой могут присутствовать свободный фтор, хлор, кислород и в зависимости от pH среды ряд элементов в высшей форме своей валентности: Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, As<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>, U<sup>6+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и т. д.

В областях современного вулканизма в близких к поверхности перегретых водах в отдельных случаях имеет место весьма высокий окислительно-восстановительный потенциал (Еh порядка +1000 мв и выше при pH < 1). По-видимому, частично это связано с проникновением кислорода воздуха и подтверждается появлением серной кислоты в результате окисления сероводорода, выделяющегося из вулканических газов. Другим, наиболее интенсивным, источником окисления, вероятно, служат газообразные фтор и хлор, присутствующие в вулканических эманациях.

Известно, что газообразные фтор и хлор — самые сильные окислители. Степень окисления этих элементов в газообразном состоянии по шкале окислительно-восстановительного потенциала определяется следующими реакциями (Мезон, 1951):



Из современных вулканических очагов вместе с парами воды в воздух выходят газообразные фтор, хлор, гелий, свободная борная кислота, сера и другие продукты. Пары и газы вулканогенного происхождения во многих районах могут служить важным источником борного, серного, хлорного и фторного сырья.

Исключительно окислительная обстановка в перегретых водах с pH < 3 характеризуется величинами Eh > +1000 мв. Для нее характерно присутствие в паровых струях HF и HCl.

Вне областей современного вулканизма важнейший окислитель — свободный кислород, содержание которого в природных водах колеблется от 0,1 до 15 мг/л. В горных породах с окислительной средой сохраняются обычно гидроокислы железа и марганца, карбонаты меди, свинца, цинка, силикаты урана и т. д. Водовмещающие породы крайне бедны органическим веществом, которое успевает окислиться до  $\text{CO}_2$  главным образом за счет растворенного в воде кислорода.

Воды окислительной обстановки преимущественно умеренно минерализованные, гидрокарбонатные, реже сульфатные с рН от 2 до 9 (чаще

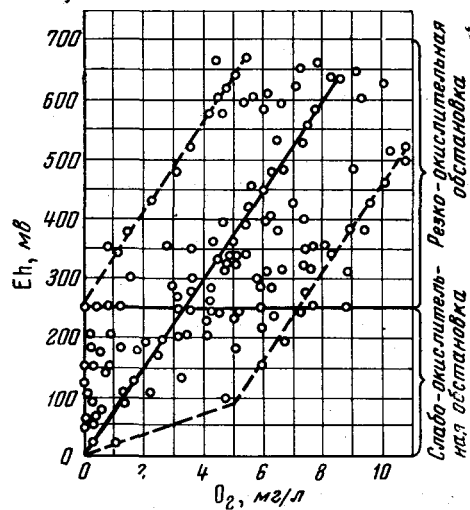


Рис. 9. Зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$  от содержания кислорода в подземных водах кристаллических пород дорифейской складчатости

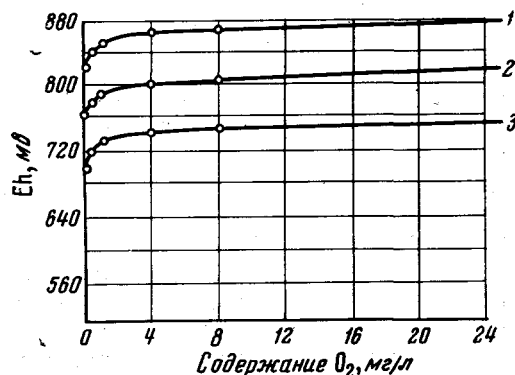


Рис. 10. Значения  $Eh$ , обусловленного реакцией:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$  при содержании  $\text{O}_2$ , обычном для природных вод (по Т. П. Поповой)  
1 — рН = 6; 2 — рН = 7; 3 — рН = 8

6—8). В состав растворенных газов входят:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и благородные газы. Характерно отсутствие сероводорода.

По данным многолетних исследований (Щербаков, 1956, 1962), установлено, что в подземных водах величина окислительно-восстановительного потенциала изменяется от увеличения или уменьшения содержания свободного кислорода (зависимость прямо пропорциональная, рис. 9). В природных условиях эта зависимость часто нарушается изменением рН (рис. 10), потенциалзадающими химическими элементами и реагирующим органическим веществом, широко распространенным в подземных водах, особенно в газонефтеносных районах. Вследствие этого кривая зависимости  $Eh$  от содержания  $\text{O}_2$  может иметь несколько иной вид (рис. 11). Однако во всех случаях за нижнюю границу резко окислительной среды, т. е. интенсивного окисления водовмещающих пород и минералов (железа, урана и др.), можно принять следующие показатели:  $Eh \approx +250$  мв, при рН = 5,5—8,5; среднее содержание в воде свободного кислорода около 3,5 мг/л. Верхняя граница резко окислительной среды условно определяется следующими показателями:  $Eh \sim +1000$  мв, при рН < 3 и максимальном содержании свободного кислорода около 15 мг/л.

Слабоокислительная среда вод с рН = 5,5—8,5 ограничивается величинами  $Eh \sim$  от +250 до +100 мв. В этой среде усредненное содержание свободного кислорода колеблется примерно от 3,5 до 0,1 мг/л.

Необходимо иметь в виду, что отсутствие или очень малое количество кислорода в водах не обязательно должно указывать на их глубокую циркуляцию. Очень часто в нижней части зоны окисления, а также в пере-

Рис. 11. Зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$  от содержания кислорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости

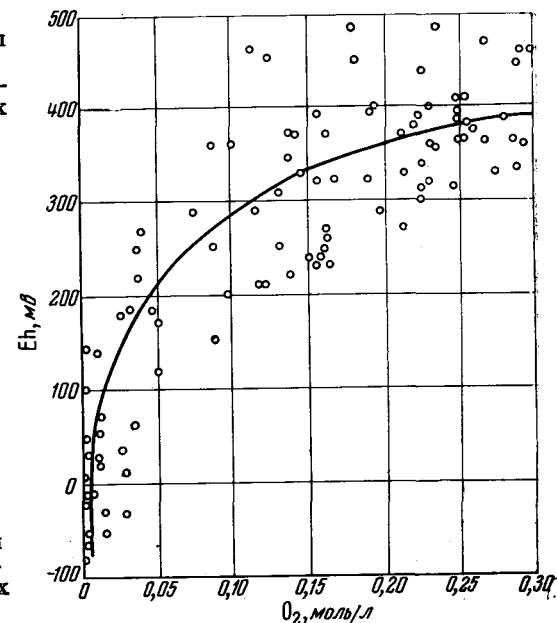
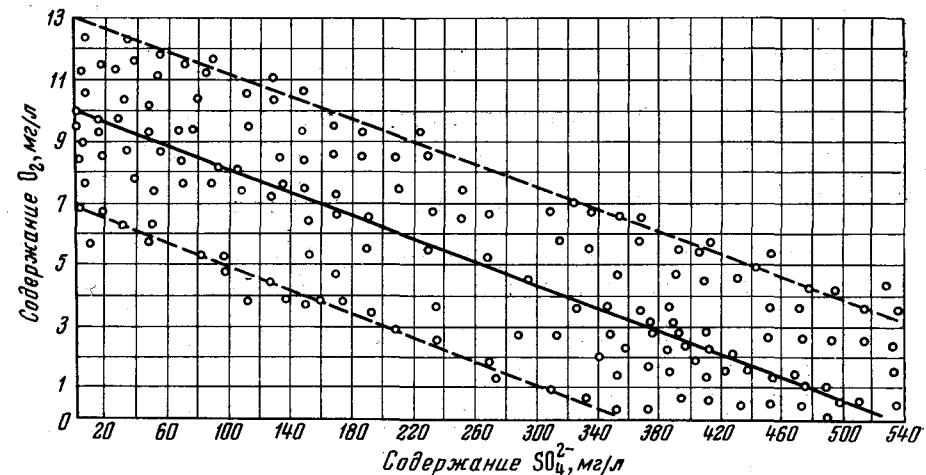


Рис. 12. Зависимость содержания кислорода от содержания сульфат-иона в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости



ходной зоне, характеризующихся положительными окислительно-восстановительными потенциалами ( $Eh \sim$  от +100 до 0 мв), локальное отсутствие кислорода в водах объясняется расходом его на окисление сульфидов (повышенная сульфатность вод, рис. 12) или на окисление гумусовых соединений (повышенная окисляемость вод, рис. 13). В этих случаях отсутствие кислорода в водах иногда сопровождается высокими содержаниями меди (до 11 мг/л) и урана (до  $n \cdot 10^{-3}$  г/л) и др.

#### КРИТЕРИИ ПЕРЕХОДНОЙ СРЕДЫ

В переходной (кислородно-сероводородной) обстановке, с появлением в подземных водах сероводорода, происходит смена окислительных условий восстановительными. Однако при незначительных концентрациях его в воде (до 10 мг/л) окислительные способности воды местами преобладают, и она характеризуется положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала от +100 до 0 мв при рН = 5,5—8,0 и содержаниями свободного кислорода менее 1 мг/л, обычно 0,1—0,4 мг/л.

Таким образом, переходная геохимическая обстановка характеризуется неустойчивым геохимическим режимом с переменным содержанием в воде

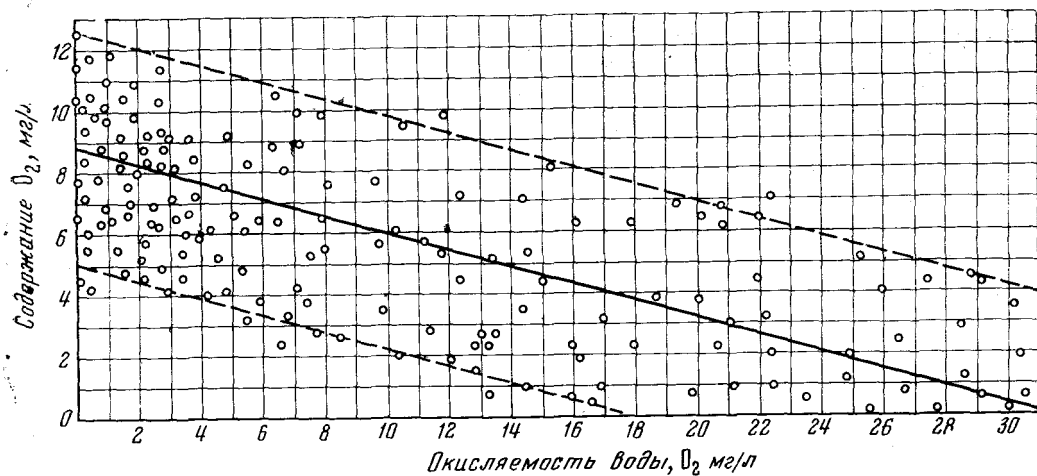


Рис. 13. Зависимость содержания кислорода от величины окисляемости подземных вод в осадочных породах альпийской складчатости

кислорода и сероводорода, и с этой обстановкой связаны многие геохимические явления, приводящие как к разрушению, так и формированию сульфидной и урановой минерализации.

В условиях кислородно-сероводородной обстановки местами, так же, как и в окислительной, происходит окисление и выщелачивание сульфидных и урановых руд, сопровождающееся дезинтеграцией их вещественного состава и образованием окислов и карбонатов металлов (малахит, гётит, остаточные урановые черни и т. д.). Однако в этой же обстановке могут происходить и процессы восстановления меди, железа, урана и других металлов с образованием регенерированных урановых черней и сульфидных минералов зоны цементации. Зона цементации имеет четкие границы в условиях аридного и умеренного климата и принимает расплывчатые формы во влажном гумидном климате. Металлы в подземных водах находятся как в форме комплексных карбонатов, так и гидроокисей.

#### КРИТЕРИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ

В восстановительной обстановке подземные воды содержат соединения металлов с низкими степенями валентности:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $U^{4+}$  и часто сероводород и водород в различных концентрациях. График зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$  от содержания сероводорода в подземных водах (рис. 14), составленный по данным многих исследователей, показывает, что при увеличении содержания сероводорода в подземных водах значение  $Eh$  уменьшается. Из этого же графика видно, что условной границе между переходной (окислительно-сероводородной) и восстановительной (умеренно) обстановками, отвечающей величине  $Eh \sim 0$  мв, соответствует содержание в подземных водах сероводорода в количестве 7–10 мг/л. Следовательно, в переходной (окислительно-восстановительной) среде может присутствовать не только кислород, но и сероводород (до 10 мг/л).

Выше указывалось, что восстановительная обстановка в тектонических депрессиях делится на четыре подтипа: слабовосстановительный, умеренно восстановительный, резко восстановительный и исключительно восстановительный. Такое подразделение вытекает из существующих геохимических закономерностей поведения железа, марганца, урана и других элементов с переменной валентностью в водах, обогащенных сероводородом, и бессероводородных, а также из различных условий термодинамического режима в земной коре.

В слабовосстановительной среде в водах полностью отсутствуют свободный кислород и сероводород; однако окислительно-восстановительный

потенциал воды имеет отрицательное значение (от 0 до –100 мв). Эта закономерность установлена А. В. Щербаковым (1956) и Гаррелсом (1960), которые указывают, что значение  $Eh$  в лишенных кислорода грунтовых водах в зоне насыщения пор пород обычно колеблется от нуля до небольших отрицательных величин.

В этих условиях в водах могут мигрировать в больших количествах следующие элементы:  $Fe^{2+}$  (до 4000 мг/л),  $Mn^{2+}$  (до 2000),  $Pb^{2+}$  (до 30),  $U^{4+}$  (до  $n \cdot 10^{-4}$  г/л) и др. Слабовосстановительная среда в подземных водах и вмещающих их породах без основных восстановителей (сероводорода, водорода и реагирующего органического вещества) имеет региональное распространение и характерна для межгорных впадин, предгорных краевых прогибов и платформенных чехлов, особенно представленных галогенными фациями.

По концентрации сероводорода в подземных водах следует выделять умеренно восстановительную и резко восстановительную среды (рис. 14). Границей между этими природными геохимическими средами служит зона с содержанием в водах общего сероводорода ( $H_2S + HS^-$ ), равным 50 мг/л. Этой концентрации сероводорода в водах при pH от 5,5 до 8,5 соответствует величина  $Eh \cong -150$  мв. Другой границе умеренно восстановительной среды, отделяющей ее от переходной (кислородно-сероводородной) или слабо восстановительной (бессероводородной), часто соответствуют для вод с pH = 5,5–8,5 значения  $Eh$  от 0 до –10 мв. В условиях умеренно восстановительной среды, где содержание общего сероводорода ( $H_2S + HS^-$ ) всегда меньше 50 мг/л, такие элементы, как железо, марганец, свинец, медь, ванадий, мышьяк, кобальт, уран и другие, еще могут мигрировать в термальных водах в виде катионов или органических комплексов в значительном количестве. Эти же элементы в резко восстановительной среде, при повышенном содержании сероводорода (более 50 мг), дают труднорастворимые в воде соединения сульфидов, урановой черни и настурана, выпадающие в осадок.

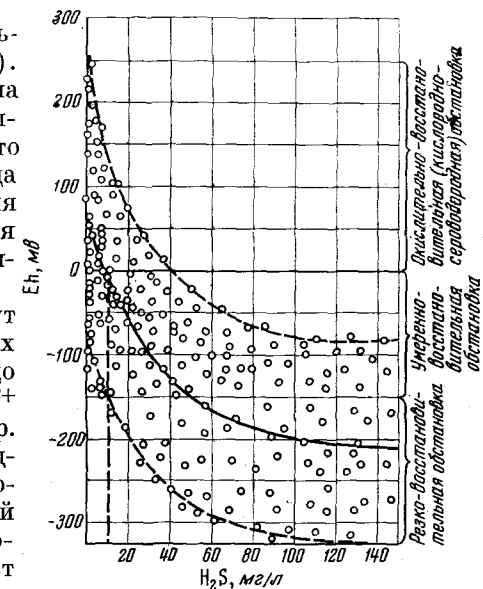


Рис. 14. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$  от содержания сероводорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости

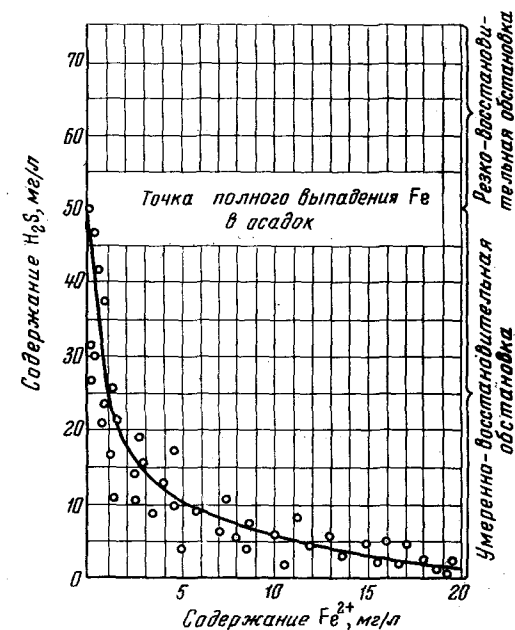


Рис. 15. Зависимость содержания железа  $Fe^{2+}$  от количества сероводорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости

Эта закономерность для  $Fe^{2+}$  иллюстрируется графиком (рис. 15).

Известно также, что резко восстановительные процессы, переводящие уран в четырехвалентную форму, ванадий — в трехвалентную, медь — в одновалентную, а серебро и золото — даже в самородное состояние, содействуют концентрации элементов в горных породах.

Наблюдения показывают, что смена окислительных условий слабостановительными и, часто, умеренно и резко восстановительными происходит особенно отчетливо в краевых частях газонефтяных провинций. Здесь в подземных водах идет образование сероводорода за счет процессов, в которых участвуют нефти, углеводородные газы и реагирующие органические вещества. При этом на коротком расстоянии происходит резкий спад окислительно-восстановительного потенциала водной среды, величина которого принимает, как правило, уже отрицательное значение (примерно от минус 10 до минус 350 мв, при  $pH \cong 5-8$ ).

Активное взаимодействие углеводов с сульфатами, создающее в пределах газонефтяных геологических структур резко восстановительную среду, исключительно благоприятно для развития микрофлоры, способной редуцировать углеводороды и органические соединения с образованием сероводорода, а двухвалентные металлы ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sb^{2+}$  и др.) переводить в сульфиды этих металлов. В особенно резкой форме процесс разрушения углеводородов выражен в областях предгорий, где обстановка для миграции подземных вод весьма благоприятна. От степени динамичности воды в этих условиях зависит привнос веществ (сульфатов, углеводов, реагирующей органики), необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов. Однако сероводородные среды имеют чаще всего локальное распространение и характерны не для закрытых нефтяных структур, например, типа Урало-Эмбенских (Доссор, Магат, Искине, Косчагыл и др.), а для раскрывающихся структур — грабен сохранившихся и разрушенных нефтяных залежей (Приуралье: Краснокамск, Сарабиколово, Усть-Качка, Ключи, Красноусолье, Чернушка и др.; Кавказ: Сочи, Мацеста, Горячий Ключ, Талги, Сурахань, Шихова Гора и др.). Иногда сероводородные среды отмечаются также в горных областях в местах региональных тектонических разрывов.

Перегретые воды и рассолы в глубоких зонах земной коры могут быть обогащены значительными концентрациями свободного сероводорода и водорода, преимущественно термометаморфического происхождения. При этом за верхнюю границу исключительно восстановительной среды, т. е. наиболее интенсивного восстановления пород, принимаются следующие показатели:  $Eh$  приблизительно равен минус 350 мв при  $pH = 5,5-8,5$ , усредненное содержание общего сероводорода ( $H_2S + HS^-$ ) более 200 мг/л и водорода  $H_2$  более 15 мг/л.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В природных водах в той или иной степени рассеяния присутствуют все 104 элемента периодической системы Д. И. Менделеева. Однако в практике гидрогеохимических исследований определяются далеко не все элементы вследствие неразработанности или малой чувствительности методов определения некоторых из них.

Из большого количества химических элементов, определяемых в водах осадочных, магматических и метаморфических пород, а также в водах рудных месторождений, присутствуют: В, F, Cl, Br, J, Li, C, N, O, Na, Mn, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Ba, Pb, R, U. Часть элементов характеризуется крайне малыми содержаниями и поэтому современными методами анализа обнаруживается лишь в специ-

фических типах природных вод. К таким относятся Bi, Co, In, Te, Nb, W, Cd, Sb, Hg, Ag, Rb и некоторые другие.

Резкое преобладание содержания в природных водах макроэлементов над микроэлементами обуславливается широкой распространенностью в горных породах первых (их высоким кларком), а также лучшей растворимостью и устойчивостью в природных водах.

Макроэлементы минерализации природных вод представлены следующими химическими элементами или их соединениями: C (в виде  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2$ , органического вещества), S (в виде  $SO_4$ ,  $H_2S$ ), Cl (в виде  $Cl^-$ ), N (в виде  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ), Ca (в виде  $Ca^{2+}$ ), Na (в виде  $Na^+$ ), Mg (в виде  $Mg^{2+}$ ), Fe (в виде  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и коллоидов), Al (в виде  $Al^{3+}$  и коллоидов), Si (в виде коллоидов и  $H_2SiO_3$ ).

Для характеристики распространения в водах того или иного элемента используется процент встречаемости, т. е. отношение количества проб, в которых встречен данный элемент, ко всему количеству анализируемых проб. В связи с этим все элементы, обнаруженные в природных водах, можно разбить на четыре группы (по % встречаемости).

Повсеместно встречающиеся, от 80 до 100% — Al, Fe, Mn, Ti, Cu, Si. Часто встречающиеся, от 50 до 80% — Ni, Cr, Pb, Ag, Zn, Ba, P, Mo. Мало встречающиеся, от 20 до 50% — V, Zr, Sn, As, Pb, Sr, Li.

Редко встречающиеся, от 0 до 20% — Co, W, Sb, Bi, Hg, Au, Cd, Be, Nb, Ga, Ge, Re, Se, Te, F, B, Br, J, In, La, Hf, Ta и др.

Остановимся на характеристике наиболее распространенных в природных водах микроэлементов. Вследствие высокого содержания бора, фтора, брома, йода, лития, стронция и других микроэлементов в подземных водах некоторых районов последние могут служить минеральным сырьем. Для некоторых микроэлементов (йод, бром, бор, литий и др.) разработаны или разрабатываются технологические схемы извлечения их из вод. Успешное решение практических задач по использованию микроэлементов промышленностью возможно при условии разработки теоретических основ формирования микроэлементов в подземных водах. Для решения этого вопроса необходимо ясное представление о размещении названных микроэлементов в природе.

Распространенность микроэлементов в земной коре изучена еще недостаточно. Мало достоверных данных о содержании микроэлементов в изверженных, эффузивных и осадочных породах, в наземной и подземной гидросферах. Мало изучено их содержание и в космических телах. Тем не менее имеющийся фактический материал позволяет наметить некоторые основные закономерности распространенности микроэлементов в литосфере и гидросферах.

Величина кларка, как это отмечал А. Е. Ферсман, зависит главным образом от прочности строения ядра атома и в меньшей степени от строения его электронной оболочки. Это выразилось в том, что наиболее распространены элементы с ядрами, построенными по типу  $4q$ , менее распространены построенные по типу  $4q + 3$  и далее в убывающем порядке  $4q + 2$  и  $4q + 1$ .

Например, для первых 28 элементов их распространенность в зависимости от типа строения ядра атома выражается следующими величинами (по А. Е. Ферсману, в весовых %).

$$\begin{array}{ll} 4q - 86,31 & 4q + 2 - 0,05 \\ 4q + 3 - 12,68 & 4q + 1 - 0,01 \end{array}$$

Отдельно стоит водород с массовым числом 1.

Указанная закономерность находит свое отражение и в том, что вместе с возрастанием порядкового номера элемента уменьшается его кларк.



Величина кларка убывает в общем обратно пропорционально седьмой — восьмой степени порядкового номера элемента.

Таким образом, наиболее распространенными являются легкие элементы с низкими и средними атомными весами, а также с малыми и средними порядковыми числами. Отчетливо выделяется ряд элементов, хотя и стоящих в начале периодической системы, но распространенность которых в земной коре значительно меньше, чем элементов, расположенных рядом. К числу таких дефицитных элементов относятся Li, Be, B, Rb, Cs и др. Причина атомной дефицитности этих элементов заключается прежде всего в неустойчивости ядер их атомов.

Геохимические свойства микроэлементов предопределяются их положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Рассмотрим кратко их особенности.

### РАСПРОСТРАНЕНИЕ БОРА

Бор, элемент III группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 5, атомный вес 10,81. Впервые выделен в 1808 г. Неметалл;  $t$  плавления  $2300^{\circ}\text{C}$ , плотность  $2,3 \text{ г/см}^3$ . В обычных условиях бор довольно устойчив. В природе два устойчивых изотопа бора с атомными весами 10 и 11. Соотношение  $\text{B}^{11} : \text{B}^{10} = 81,17 : 18,83 = 4,26$ . В атоме бора пять электронов, из которых три находятся на внешней оболочке (уровень а). Этим объясняется трехвалентность бора в подавляющем числе соединений. Весовой кларк бора для земной коры определялся разными исследователями. В хронологическом порядке величина кларка бора изменялась следующим образом: по Фогту, 1898 г. — 0,0011; по Кларку, 1924 г. — 0,001, по В. И. Вернадскому, 1927—1930 гг. — 0,01, по А. Е. Ферсману, 1932 г. — 0,005, по А. П. Виноградову, 1957 г. — 0,05. Сейчас исследователи стремятся прежде всего установить распространенность тех или иных элементов в различных типах горных пород, а уже исходя из площадей развития и мощности пород уточнить данные и о среднем составе земной коры в целом. Такой подход к выяснению кларков, предложенный

Таблица 6

Содержание бора в различных типах интрузивных пород (по А. П. Виноградову)

В ультраосновных породах	В основных породах	В средних породах	В кислых породах	Исследователи
—	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Гольдшмидт, 1932
$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Сахама, 1945
—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	Ландергрэн, 1945
—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	Вассерштейн, 1951
—	$3 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$	Лундбергарт, 1946
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Ноккольдс, 1948—1954

А. П. Виноградовым, имеет целый ряд преимуществ и, в частности, позволяет геологам выделять металлоносные провинции и решать вопросы генетической связи оруденения с интрузиями.

Изучением распространенности бора в различных типах изверженных пород занимались многие исследователи. Эти данные суммированы в последней сводке А. П. Виноградова (табл. 6).

Количество определений по отдельным типам пород весьма различно. Особенно мало данных по ультраосновным, средним и осадочным породам. В последние годы получен новый материал, частично восполняющий этот пробел (табл. 7).

Таблица 7

Дополнительные сведения о содержании бора в интрузивных породах

В ультраосновных породах	В основных породах	В средних породах	В кислых породах	Исследователи
$6 \cdot 10^{-5}$ (10)	$1,8 \cdot 10^{-4}$ (8)	—	—	В. В. Мельницкий
$9 \cdot 10^{-4}$ (1)	$9 \cdot 10^{-4}$ (3)	$7,8 \cdot 10^{-4}$ (10)	—	Р. В. Гетлинг и Е. Н. Савинова, 1959
$3 \cdot 10^{-4}$ (5)	$3 \cdot 10^{-4}$ (5)	$4,5 \cdot 10^{-4}$ (8)	$3 \cdot 10^{-4}$ (6)	В. Л. Барсуков и Е. Н. Савинова
—	$7 \cdot 10^{-4}$ (2)	$7 \cdot 10^{-4}$ (2)	$1 \cdot 10^{-3}$ (37)	О. Д. Ставров и В. Г. Хитров, 1960
—	—	$6 \cdot 10^{-4}$ (1)	—	А. Н. Лисицин и В. Г. Хитров, 1962
—	—	$14 \cdot 10^{-4}$ (2)	$2 \cdot 10^{-3}$ (2)	В. А. Дунаев

Можно отметить, что наименьшее содержание бора наблюдается в основных породах; чем более кислым становится состав пород, тем содержание бора в них возрастает.

Объединение изверженных пород в группы (см. табл. 6 и 7) не всегда приводит к правильному отображению содержания элементов в отдельных типах пород, входящих в эту группу. Например, в группу ультраосновных пород объединены дуниты, перидотиты и пироксениты, которые существенно отличаются друг от друга по содержанию бора.

В дунитах содержится  $n \cdot 10^{-4}\%$  бора, в перидотитах —  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}\%$ , а в пироксенитах устанавливают даже  $3 \cdot 10^{-3}\%$ . В группу основных пород включены габбро и амфиболиты, содержания бора в которых отличаются также на целый порядок. В габбро —  $7 \cdot 10^{-4}\%$ , а в амфиболитах —  $6 \cdot 10^{-3}\%$  и т. д.

Таблица 8

Распределение бора в минералах изверженных пород (по Н. В. Белову)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание бора в минерале, %	Количество бора, приходящее на минерал при расчете на 1 г породы, %	Количество бора, приходящее на шестую на данный минерал, %	Сумма количества бора в пересчете на 1 г породы, %	Содержание бора в породе, %
Среднезернистый биотитовый гранодиорит						
Полевые шпаты (из них 10% калиевых) . . . . .	60	0,0016	0,000960	96	—	—
Биотит . . . . .	15	0,0001	0,000015	1,5	0,001	0,0011
Кварц . . . . .	25	0,0001	0,000025	2,5	—	—
Пироксеновый порфирит						
Плагиоклаз (андезин № 38) . . . . .	74	0,0110	0,00815	81,5	0,010	0,0174
Пироксен . . . . .	26	0,0071	0,00185	18,5	—	—
Кристаллический туф роговообманкового порфирита						
Плагиоклаз (андезин № 33) . . . . .	47	0,0083	0,00390	66,5	—	—
Роговая обманка . . . . .	53	0,0037	0,00196	33,5	0,0058	0,005

Формы нахождения бора в изверженных породах изучены еще недостаточно. По имеющемуся материалу можно с уверенностью говорить о двух формах нахождения бора в изверженных породах; изоморфной и акцессорной. Изоморфная форма нахождения бора в изверженных горных породах является преобладающей и главной.

В табл. 8 приведены данные о балансе распределения бора по породообразующим минералам пород разного состава. По ней видно, что концентраторами бора среди породообразующих минералов являются плагиоклаз, пироксен и роговая обманка. Главным носителем бора среди породообразующих минералов служит плагиоклаз. Это, конечно, не исключает того, что при резком изменении количественных соотношений им может оказаться пироксен. В основных же породах в качестве минералов — носителей бора могут выступать наряду с плагиоклазом пироксен и роговая обманка. Довольно часто в гранитоидах наблюдается также акцессорный минерал — турмалин, а иногда он становится даже породообразующим.

Чаще всего появление в гранитоидах акцессорных минералов бора — турмалина и аксинита — связано с постмагматическими процессами альбитизации и грейзенизации.

Известно, что в осадочных породах содержание бора выше, чем в магматических, примерно в десять раз. Особенно богаты бором осадочные породы морского происхождения, поскольку бор и его соединения легко растворимы и накапливаются в морской воде. Характерной особенностью соединений бора является их способность адсорбироваться или соосаждаться с глинистым веществом, с некоторыми соединениями железа, марганца, магния и концентрироваться в организмах животных и растений. По данным Д. П. Сердюченко (1956), общая масса изверженных пород содержит только  $1/50$  часть бора, заключенного в Мировом океане, и  $1/500$ — $1/1000$  часть бора, связанного с толщами пород осадочного происхождения.

Более точные определения содержания бора приведены Г. Хардером (1965): для песчаников — 34 г/т, глинистых сланцев — 100 г/т, известняков (несколько завышено) — 27 г/т.

Содержание бора в аргиллитах превышает кларк примерно в 1,5 раза, в песчаниках и мергелях — более чем в два, а известняках более чем в семь раз. Таким образом, наибольшее количество бора в осадочных породах содержат глины и глинистые сланцы. Среднее содержание бора (в г/т) в осадочных породах, по Г. Хардеру, следующее: глинистые сланцы — 100, песчаники — 35 и известняки — 27. В них, по Г. Хардеру, носителем бора, кроме слюд, являются тонкозернистые иллиты. Далее следуют песчаники и мергели, в которых основным носителем бора служат слюды, а в еще меньших количествах бор содержится в доломитах и известняках.

Процессы метаморфизма благодаря перекристаллизации пород и возникновению в них новых минералов значительно снижают содержание бора в осадочных, а частично и в магматических породах (Хардер, 1965). Особенно много бора освобождается при контактном и региональном термометаморфизме. Этот бор, участвуя в локальном турмалинообразовании, вновь попадает в гидросферу. Месторождения борсодержащих турмалинов, приуроченных к метаморфическим сланцам архейского и протерозойского возрастов, известны в геологической практике. Иногда такие сланцы прослеживаются на значительные расстояния и содержат до 40—50% турмалинов с содержанием бора до 300 г/т.

О происхождении борсодержащего турмалина в сланцах существуют два мнения. Одни исследователи (Сердюченко, 1956; Хардер, 1965) считают, что обогащение турмалина бором произошло за счет метаморфизма древних морских осадков, другие (Барсуков, Егоров, 1957; Курман, 1958) связывают это явление с процессами метасоматоза, когда наблюдается привнос бора гидротермальными растворами.

Из других метаморфических пород относительно большие количества

Таблица 9  
Содержание бора в океанах и морях с различной соленостью\*  
(по М. А. Добржанской, 1949)

Содержания		В Сl	Исследователи
Сl, %	В, мг/л		
Тихий океан			
—	4,32	—	Vogelgrud, 1938 г.
—	4,76	—	То же
—	4,71	—	Moderger, Harding, 1933 г.
Атлантический океан			
—	5,07	25,5	Berestraun, Molereca, 1935 г.
—	4,31	24,1	То же
—	5,06	—	Waltenberg, 1933 г.
—	4,90	—	То же
Японское море			
19,38	4,01	20,7	Н. В. Тагеева, 1934 г.
—	4,41	—	Т. А. Глебович, 1946 г.
Гренландское море			
19,17	5,00	26,5	М. А. Добржанская, 1949 г.
19,20	5,01	26,1	То же
Баренцево море			
17,30	4,08	23,4	Т. А. Глебович, 1946 г.
17,30	4,11	23,7	То же
17,70	3,94	22,2	Н. В. Тагеева, 1934 г.
18,27	4,31	26,3	М. А. Добржанская, 1949 г.
17,05	4,54	26,7	То же
Черное море			
10,09	2,57	25,5	М. А. Добржанская, 1949 г.
2,60	0,74	23,5	То же
10,10	2,43	24,0	Т. А. Глебович, 1946 г.
—	2,23	22,0	
Азовское море			
5,87	1,50	25,5	Т. А. Глебович, 1946 г.
4,22	1,86	44,0	М. А. Добржанская, 1949 г.
3,41	2,53	27,4	То же
Каспийское море			
5,30	3,32	62,6	М. А. Добржанская, 1949 г.
—	3,40	64,0	Н. И. Бруевич, 1937 г.
5,24	3,47	66,2	Т. А. Глебович, 1946 г.
Аральское море			
3,47	2,10	50,5	Т. А. Глебович, 1946 г.

\* Пробы вод на анализ отобраны у поверхности.

Краткая характеристика вод

Место отбора пробы	Температура воды, °С	Н	Содержание,	
			В	Р
Океан . . . . .	15,6	8,4	4,7	0,7
Черное море . . . . .	17,4	8,5	2,5	0,9
Азовское море . . . . .	18,1	8,6	1,8	1,2
Каспийское море (п-ов Челекен) . . . . .	29,0	8,6	3,3	0,5
Аральское море . . . . .	17,4	8,7	1,9	0,13
Оз. Сирлс (штат Калифорния, США) . . . . .	—	—	500,0	—
Восточный Сиваш (Крым) . . . . .	—	9,1	21,6	—
Западный Сиваш (Крым) . . . . .	—	8,9	35,3	—
Саки, автономная р-на (Крым) . . . . .	—	9,2	180,0	—
Онежское озеро . . . . .	11,3	6,9	Следы	0,093
Балхаш . . . . .	17,1	8,7	4,1	1,5
Маньч . . . . .	20,0	7,6	5,6	0,28
Нева (с. Ивановское) . . . . .	11,6	6,1	Следы	0,087
Река Москва (с. Татарово) . . . . .	14,8	7,6	0,071	0,16
Волга (г. Вольск) . . . . .	—	8,9	0,062	0,28
Дон (ст. Аксайская) . . . . .	19,0	8,8	0,017	0,30
Эмба . . . . .	21,0	8,9	2,1	1,4
Река Сагиз . . . . .	27,0	9,2	3,5	2,1

\* Пробы воды на анализ отбирались у поверхности.

Таблица 10  
некоторых морей, озер и рек \*

мг/л				Формула Курлова	Исследователи
Br	J	Li	As		
66,0	0,05	0,1	—	$M_{34,5} \frac{Cl90SO_49}{(Na + K) 78Mg9}$	А. П. Виноградов, 1944
41,6	0,01	0,8	—	$M_{17,8} \frac{Cl90SO_49}{(Na + K) 77Mg18}$	А. В. Щербаков, 19616
21,0	0,009	0,006	—	$M_{10} \frac{Cl69SO_429}{(Na + K) 65Mg28}$	То же
33,0	0,08	0,08	0,02	$M_{13} \frac{Cl60SO_428}{(Na + K) 64Mg27}$	» »
17,2	0,05	0,02	Следы	$M_{6,1} \frac{Cl60SO_438}{(Na + K) 56Mg27}$	» »
1320,0	—	52,0	—	$M_{537} \frac{Cl64SO_421HCO_34}{(Na + K) 81}$	А. Смит, 1954 г.
78,0	—	—	—	$M_{50,6} \frac{Cl91SO_48}{(Na + K) 76Mg18}$	А. М. Поздковский, Е. П. Мелешков, 1957
205,0	—	—	—	$M_{106} \frac{Cl86SO_412}{(Na + K) 64Mg32}$	То же
1520,0	—	—	—	$M_{356} \frac{Cl99}{Mg82Ca11}$	» »
0,873	0,001	Следы	Следы	$M_{0,03} \frac{HCO_364Cl20}{Ca52Mg33}$	О. А. Алекин, 1943
2,30	0,07	0,06	0,005	$M_{2,84} \frac{SO_443Cl32HCO_320}{(Na + K) 66Mg31}$	А. В. Щербаков, 19616
38,52	0,02	—	—	$M_{28,1} \frac{Cl68SO_430}{(Na + K) 50Mg42}$	То же
0,0008	—	—	—	$M_{0,49} \frac{HCO_369Cl17}{Ca87Mg13}$	О. А. Алекин, 1943
—	—	—	—	$M_{0,36} \frac{HCO_394Cl3}{Ca71Mg27}$	То же
—	—	—	—	$M_{0,46} \frac{HCO_354SO_437}{Ca67Mg29}$	» »
0,155	0,017	—	—	$M_{0,57} \frac{HCO_354SO_429}{Ca52Mg38}$	» »
19,5	0,04	0,08	Следы	$M_{13} \frac{Cl59SO_437}{(Na + K) 54Mg40}$	А. В. Щербаков, 19616
21,9	0,03	0,09	—	$M_{17,5} \frac{Cl72SO_424}{(Na + K) 68Mg31}$	То же

бора содержат светлые слюды. По данным К. Ландмарка, слюдистые сланцы Южной Норвегии содержат 130, а гранатовые слюдистые сланцы того же района — 65 г/т бора. Хаслером в серицитово-хлоритовых сланцах Швейцарии установлены содержания бора 528 и 716 г/т.

Сильно метаморфизованные породы содержат бора особенно мало. По Валь-де-Багнесу роговообманковые сланцы из Швейцарии содержат 5 г/т бора. В океанической и морской воде бора содержится от 0,74 до 5,07 мг/л. Эти колебания обусловлены наличием в океанах и морях различных водных масс и течений, характеризующихся широким диапазоном температур, солености и различным происхождением.

Бор концентрируется в морских организмах и особенно в растениях, в которых его накапливается в 100—200 раз больше, чем в морской воде. Основная форма существования бора в морской воде —  $H_3BO_3$ .

Ранее существовал взгляд (Глебович, 1946 и др.) об устойчивости бора и близости соотношения между бором и хлором в морских водах. Несколько позже установлено (Добржанская, 1949), что в морях наблюдаются значительные расхождения как в общем содержании бора, так и в соотношении  $\frac{B}{Cl}$ . При сопоставлении имеющихся данных (табл. 9) видно, что в морях с резко пониженным содержанием хлора (Азовское и Черное) числовые значения  $\frac{B}{Cl}$  выше, чем в воде океанов. Различаются коэффициенты  $\frac{B}{Cl}$  и в водах открытого океана: для вод северных широт, подверженных большому опреснению, величина  $\frac{B}{Cl} \cong 25,0-26,0$ ; для южных, с большей соленостью,  $\frac{B}{Cl} \cong 23,0-24,0$ .

Содержание бора в воде озер в основном колеблется от следов до 5,6 мг/л (оз. Маныч). Исключение представляют некоторые бессточные озера, расположенные в областях с аридным климатом и приуроченные к местам скопления вторичных боратов «гипсовой шляпы». В их рассольных водах содержится бора 500 мг/л и более (табл. 10).

Так, рассолы оз. Сирлс (штат Калифорния, США), по данным А. Смита, содержат на 1 л бора около 500, брома около 1320, лития 52, калия 38 700 мг. Озеро Сирлс представляет собой остаток древнего бассейна, ложе которого служит соленосная толща.

К иному типу относятся озера, состав воды которых зависит от источников питания и климатических условий. Соли, приносимые в озера водами впадающих в них рек, ручьев, родников и подземных потоков, остаются в них, и озера постепенно насыщаются солями. По мере повышения содержания солей в озерах абсолютное количество бора непрерывно увеличивается. При солености рассолов 24% (концентрация, близкая к началу кристаллизации поваренной соли) содержание бора достигает 0,15%. Избыток солей при полном насыщении озер выкристаллизовывается и оседает на дно. Однако озер, находящихся в стадии полного насыщения, существует очень немного. По данным М. Г. Валяшко (Валяшко и др., 1965), бор в процессе концентрирования морской воды, даже при осаждении большинства солей в озерах, не выпадает в осадок, а накапливается в маточных рассолах.

Содержание бора в речных водах подвержено значительным колебаниям в зависимости от химического состава вод и характера размываемых ими пород. Воды рек, размывающих борсодержащие породы (дуниты, перидотиты, пироксениты) горных и предгорных областей, характеризуются несколько повышенным содержанием бора (до 0,05—0,2 мг/л). В водах рек равнинных областей с умеренным климатом содержание бора колеблется от следов до 0,071 мг/л (р. Москва).

Реки южных и юго-восточных областей СССР, находящиеся в аридных климатических условиях, обладают высокой минерализацией

(до 17,5 г/л) и повышенным содержанием бора (до 3,5 г/л — р. Сагиз). Не имея выхода в море, отдельные реки южных и юго-восточных областей засоляют конечные водоемы, что ведет к повышению минерализации и содержания бора в грунтовых водах и засолению почво-грунтов прилегающих площадей.

В почвенных водах областей с гумидным климатом бора мало (от следов до 0,04 мг/л), а в водах областей с аридным климатом содержание бора нередко повышается до 10 г/л (табл. 11).

Таблица 11  
Содержание бора в почвенных водах

Местоположение и название водопункта	Характеристика климата	Тип почвы	Температура воды, °С	pH	Содержание B, мг/л
Восточный Маныч, с. Пролетарское, скважина, глубина 0,6 м	Сухой	Солонец	14,7	8,3	3,6
Село Зимовники, Арало-Каспийский район, шурф, глубина 0,15 м	То же » »	Солончак	15,2	8,9	1,8
		То же	16,9	9,1	10,87
Кольский полуостров, Хибин, шурф, глубина 0,18 м	Умеренно теплый	Подзолистый	8,4	8,0	Следы
Урал, Полевской завод, скважина, глубина 0,15 м	То же	Подзолистый, на глинах	11,4	—	3,8
Приазовье, с. Кулешовка, шурф, глубина 0,2 м	» »	Чернозем	13,2	6,7	2,6

Имеются отдельные указания на относительно повышенное (до 5,6 мг/л) содержание бора в водах почв, залегающих на обломочном материале серпентинитов вдоль горных областей, что обусловлено высоким содержанием бора в этих породах (до 0,1—0,3%).

Таблица 12  
Содержание бора в грунтовых водах

Водопункт	Характеристика климата	Водоносные породы	Возраст	Температура, °С	pH	Содержание, мг/л
Скважина, глубина 11 м	Сухой	Гипсы	P <sub>1</sub>	18,0	8,3	0,9
Родник	То же	Гипсы, галенит (скопление боратов)	P <sub>1</sub>	17,5	—	108,7
Скважина, глубина 4,3 м	» »		Q	13,0	8,9	60,1
Родник	Умеренно теплый	Граниты	A	13,0	7,8	0,07
Колодец, глубина 6,5 м	То же	Кварциты	P	11,8	7,9	0,6
Колодец, глубина 9,8 м	» »	Гнейсы	A	14,0	8,2	0,5

Обычно незначительное количество бора содержится и в грунтовых водах (табл. 12). Исключение составляют соленые грунтовые воды аридных областей и воды, приуроченные к скоплениям боратов.



В значительных количествах бор содержится в термальных водах газонефтяных месторождений. Особенно высокие содержания (до 300—500 мг/л — Западная Туркмения, Предкавказье) связаны с хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми (содовыми) водами, распространенными в пределах межгорных впадин и краевых прогибов. К этой группе боросодержащих вод следует отнести и воды грязевых сопок областей погружения горно-складчатых систем. Содержание бора в водах грязевых сопок составляет от 30 до 1630 мг/л (Керченский полуостров, Булгановская сопка № 3). Однако воды грязевых сопок, вследствие небольшого их дебита, вряд ли могут представлять серьезный практический интерес. Обогащены бором (до 3—6 г/л) также хлоридные кальциевые и хлоридные магниевые рассольные воды, связанные с наличием во вмещающих их породах крупных залежей поваренной и калийной солей.

В водах газонефтяных месторождений платформенного типа содержание бора несколько понижено и колеблется от 1 до 125 мг/л. Термальные воды часто связаны с современным вулканизмом и отличаются значительным содержанием ряда микроэлементов и высоким содержанием бора (до 1—3,5 г/л). Такие воды обнаружены в Италии, США, Индонезии, Исландии. Однако восходящие термы и парогидротермы магматических образований могут совсем не иметь бора или содержать его в небольшом количестве (1—3 мг/л). Это можно объяснить тем, что в магматических породах бор входит в ортосиликаты и алюмоборосиликаты, где он находится в решетке минералов и не растворим в водах.

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ БРОМА

Бром, элемент VII группы периодической системы Менделеева, относится к подгруппе галогенов; периодический номер 35, атомный вес 79,909. Открыт в 1826 г. Неметалл. При обычной температуре тяжелая, едкая, красно-коричневая жидкость; плотность 3,10 г/см<sup>3</sup> (при 25° С), *t* плавления 7,2, *t* кипения 58,8° С. Химически весьма активен, соединяется с металлами на холоде с образованием бромидов, с кислородом дает непрочные соединения. В парообразном состоянии молекулы брома двухвалентны. По данным А. Е. Ферсмана (1939), распространенность брома в земной коре составляет 0,01%. Вследствие хорошей растворимости соединения брома почти не встречаются в природе в твердом виде (за исключением бромистого серебра). Бром получают из его соединений с металлами, встречающихся в месторождениях калийных солей, из соляных озер, морской воды и т. д.

Таблица 13

Содержание фтора, хлора, брома и йода в различных средах

Среда	Содержание, %				Отношение Cl к Br
	по Корренсу	по А. П. Виноградову			
		F	Cl	Br	
Кристаллические породы . . . . .	—	2,5·10 <sup>-2</sup>	1,8·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	200
Осадочные породы (глины) . . . . .	1·10 <sup>-2</sup>	1,6·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	—
Морская вода . . . . .	1,4·10 <sup>-3</sup>	—	6,5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	300
Атмосфера . . . . .	—	n·10 <sup>-6</sup>	n·10 <sup>-7</sup>	n·10 <sup>-7</sup>	10
Атмосферные осадки . . . . .	—	9·10 <sup>-5</sup>	4,5·10 <sup>-7</sup>	8,5·10 <sup>-8</sup>	200—300
Реки . . . . .	0,26·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2,0·10 <sup>-7</sup>	n·10 <sup>-7</sup>	Около 1000
Растения суши . . . . .	—	3·10 <sup>-1</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	—

По А. П. Виноградову (1950), в почвах тундр содержится брома 2,2·10<sup>-3</sup>%, в черноземных почвах 1,95·10<sup>-4</sup>—9·10<sup>-4</sup>%, в каштановых 1·10<sup>-4</sup>—6,2·10<sup>-4</sup>%, в серых и бурых лесных почвах—0,0—6,6·10<sup>-5</sup>% и подзолистых сероземах—2,7·10<sup>-5</sup>—2,48·10<sup>-4</sup>%. Кристаллические породы содержат брома около 1,8·10<sup>-4</sup>%, осадочные (глины)—6·10<sup>-6</sup>% (табл. 13).

Более детально распространение брома в речных водах СССР, по Г. С. Коновалову, характеризуется следующими данными:

Место отбора пробы	Вг, мг/л
Колыма (г. Среднеколымск) . . . . .	0,0055
Камчатка (г. Усть-Камчатск) . . . . .	0,0064
Амур (г. Комсомольск-на-Амуре) . . . . .	0,0097
Северная Двина (г. Усть-Пинега) . . . . .	0,0182
Сыр-Дарья (г. Казалинск) . . . . .	0,057
Волга (г. Волгоград) . . . . .	0,028
Кура (г. Сальяны) . . . . .	0,146
Дон (ст. Аксай) . . . . .	0,112
Южный Буг (г. Вознесенск) . . . . .	0,131

Из этих данных видно, что среднее содержание брома в водах различных рек составляет от 0,0055 до 0,146 мг/л. В рапе соляных озер содержание брома достигает 0,1—8,5%, т. е. в десятки раз больше, чем в морской воде. В подземных водах осадочных отложений содержание брома колеблется в широких пределах от следов до 4,9 г/л и более. Отмечено, что по мере увеличения общей минерализации подземных вод увеличивается и содержание брома, особенно в водных рассолах, связанных с галогенными фациями вмещающих их образований.

Таким образом, геохимия брома не связана с глубинными процессами, происходящими при кристаллизации магмы. В изверженных породах мы не встречаем скоплений брома в виде минералов, он рассеян в них только в следах (n·10<sup>-4</sup>%). Бром накапливается в водных растворах океана (количество брома в гидросфере составляет 3/4 всего количества его в земной коре, хотя гидросфера соответствует только 6,91% земной коры) и в осадочных соляных озерах. Однако при процессах галогенеза он выделяется только на последних стадиях кристаллизации и не в виде самостоятельных минералов, а в качестве изоморфной примеси в калийных и магниевых солях хлора (KCl, KMgCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЙОДА

Йод, элемент VII группы периодической системы Менделеева из подгруппы галогенов; порядковый номер 53, атомный вес 126,9044. Открыт в 1811 г. В природе встречается главным образом в виде солей натрия, калия и магния. При обычной температуре — это кристаллы темно-серого цвета с металлическим блеском; плотность 4,94 г/см<sup>3</sup>, *t* плавления — 113,5° С, *t* кипения — 184,35° С. Йод легко переходит из твердого состояния непосредственно в пар (фиолетового цвета), мало растворим в воде, химически активен; непосредственно соединяется с водородом (образует газообразный йодистый водород). Добывается из подземных вод, из золы морских водорослей и пр.

Весовой кларк йода в пределах литосферы, по данным А. Е. Ферсмана, составляет 1·10<sup>-4</sup>%. Йод подобно бромю не дает скоплений в виде минералов. Значительные концентрации йода заключены в окислительных формах: в йодноватокислом калии и натрии, образование которых связано с процессами пустынного выветривания, ведущими к накоплению их вместе с нитратами и гипсами (месторождения в Чили). Йод, как известно, типичный элемент рассеяния, поэтому обычно он присутствует в виде сле-

Распределение йода между жидкой и твердой фазами ила  
(по А. П. Виноградову)

Море	Глубина, м	Фракция 0,01, %	Влажность, %	Ж в иле, мг/кг	Ж в отжатом иле, мг/кг	Ж в иловой воде, мг/кг	% перехода в воду
Каспийское . . .	90,0	84,04	69,22	67,8	59,5	1,1	1,62
То же	216,0	75,09	63,5	74,0	73,1	1,10	1,35
» »	300,0	91,27	77,4		48,0	0,6	1,33
Охотское . . . .	—	78,07	52,7	9,99	8,6	0,6	6,00
То же . . . . .	—	67,62	62,7	21,4	21,0	2,0	12,15
Баренцево . . .	300,0	48,42	47,7	297,0	183,0	110,0	60,41

К настоящему времени накопилось большое количество определений содержания йода в природных водах. Приуроченность подземных вод с высокими концентрациями йода к газовым и нефтяным месторождениям указывает на генетическую связь этого типа вод с битумами, но, к сожалению, в литературе имеется мало данных по этому вопросу. Приведем данные о содержании йода и других галогенов в битумах в виде органических соединений (табл. 17).

Приведенные в табл. 17 цифры свидетельствуют о повышенных содержаниях йода, брома и хлора; в частности, количество йода будет составлять от 1 до 28 мг на 1 кг породы. Эти величины значительно превышают обычное содержание йода в осадочных породах. Надо принять во внима-

Таблица 17

Содержание йода и других галогенов в виде органических соединений в битумах  
(по С. Н. Максимовой)

Место отбора пробы	Порода	Битумы в породе, %	Содержание, мг/кг			
			Ж	Br	Cl	Ж в породе (пересчет)
Остров Артем	Пески битуминозные . . . . .	1,58	60	340	480	1,0
Тамань	То же . . . . .	5,68	90	580	520	5,0
Ромны	Глинистые известняки . . . . .	4,00	Следы	480	220	—
Губанинская штольня	Пески нефтеносные . . . . .	8,12	350	Следы	640	28,0
То же	Пески глинистые	3,63	110	—	260	4,0

ние, что в данных образцах был определен только йод органический без йодидов.

В накоплении йода в подземных водах осадочных отложений выявлены определенные закономерности. Прежде всего высокие концентрации йода (25—120 мг/л) связаны только с термальными водами. Активное взаимодействие термальных вод и йодосодержащих пород, битумов и органических веществ, рассеянных в породах, приводит к обогащению подземных вод йодом.

В процессе формирования нефтяных месторождений йод, освобождающийся из органических остатков, должен перейти в водную фазу, при-

дов во всех горных породах, как изверженного, так и осадочного происхождения (табл. 14).

В морской воде накопления йода не происходит — его концентрация в этих условиях равна  $5 \cdot 10^{-6}$ %, в то время как обычно содержание его в изверженных горных породах составляет  $n \cdot 10^{-5}$ %. В остаточных соляных озерах йод не накапливается, несмотря на высокие концентрации здесь брома. Отсутствуют большие концентрации йода в сальвинах —  $6 \cdot 10^{-6}$ %.

Таблица 14

Содержание йода в горных породах (по Фелленбергу)

Наименование пород	Йод, мг/кг	Исследователи	Наименование пород	Йод, мг/кг	Исследователи
Интрузивные			Осадочные		
Диориты . . . . .	0,29	Стоклаза, 1927 г.	Щебень, гравий . .	0,97	Фелленберг, 1926 г.
Сиениты . . . . .	0,43	То же	Пески мелкие . . .	1,09	То же
Граниты . . . . .	0,44	Фелленберг, 1926 г.	Молласы морские	2,30	» »
Гнейсо-граниты . .	0,80	То же	Известняки озерные	0,25	» »
Пегматиты . . . . .	0,35	» »	Сланцы эффингенские . . . . .	5,40	» »
Излившиеся			Сланцы эффингенские с окаменелостями . . . . .	9,20	» »
Базальты . . . . .	0,98	Стоклаза, 1927 г.	Доломиты . . . . .	1,00	» »
Диабазы . . . . .	0,43	То же	Гипсы . . . . .	0,25	» »
Фонолитовые трахиты . . . . .	0,84	» »	Ангидриты . . . . .	0,30	» »
Порфиограниты . .	0,38	Фелленберг, 1926 г.			

В природных условиях накопление йода наблюдается в термальных подземных водах, в которых содержание его может достигать 120 мг/л (Восточный рифовый массив в Инчимбаеве). Накопление йода в подземных водах связано с предварительной аккумуляцией его в живых организмах моря. Из работ А. П. Виноградова известно, что некоторые морские растения аккумулируют йод в значительных количествах (до десятых долей %). После их смерти растительные остатки, содержащие йод в виде

Таблица 15

Содержание йода в илах различных морей  
(по А. П. Виноградову)

Море	Содержание йода в сухом иле, мг/кг			Количество образцов	Море	Содержание йода в сухом иле, мг/кг			Количество образцов
	минимум	максимум	среднее			минимум	максимум	среднее	
Каспийское	5,6	109,3	42,6	8	Карское . . .	1,0	62,5	33,2	5
Азовское . . .	7,8	16,6	12,6	4	Баренцево . .	30,1	297,0	126,6	13
Черное . . . .	18,5	73,0	40,4	3	Японское . .	10,1	21,4	15,7	2

детрита, захороняются в морских илах, которые, по данным А. П. Виноградова, содержат от 1,0 до 297,0 мг/кг йода (табл. 15).

В морских илах в анаэробных условиях происходят различные биохимические процессы, в результате которых иловый раствор метаморфизуется, причем значительная часть йода переходит в жидкую фазу (табл. 16).

нимая во внимание резко восстановительные условия, создающиеся в глубоких зонах земной коры; в этих условиях йод может присутствовать только в виде йодидов, хорошо растворимых в термальных водах, а не в виде свободного йода, растворенного в нефти.

### РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФТОРА И МЫШЬЯКА

Фтор, элемент VII группы периодической системы Д. И. Менделеева, относится к галогенам, порядковый номер 9; атомный вес 19,0, плотность 1,11;  $t$  плавления 2,18°;  $t$  кипения 188°.

Среднее содержание фтора в земной коре изменяется от 0,01 до 0,1%. Основная его масса расплывлена по различным горным породам. Из отдельных форм его скопления наиболее важен минерал флюорит —  $\text{CaF}_2$ , который и служит исходным продуктом для получения других соединений фтора. Флюорит содержит 51,33% фтора, и присутствие этого минерала даже в небольших количествах может быть причиной высокого содержания фтора в породе (Корренс, 1958).

Широко распространенным во всех изверженных породах апатиту и слюдам принадлежит основная роль носителей фтора. Чистый фтор-apatит в соответствии с формулой  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  должен содержать 3,77% фтора, в слюдах его содержания подвержены значительным колебаниям. Например, в биотите, флогопите и особенно в лещадолите могут быть более высокие содержания фтора, чем в мусковите. По данным Батлера, биотит и мусковит из Базахана (район Лизард, Корнуэлл) содержат соответственно 1,96 и 0,4% фтора.

В современных глубоководных отложениях среднее содержание фтора —  $4,3 \cdot 10^{-2}\%$ . В абиссальной красной глине из центральной части Атлантического океана на глубине 5729 м установлено содержание фтора  $6,7 \cdot 10^{-2}\%$ . В 36 образцах палеозойских глинистых сланцев содержится  $7,6 \cdot 10^{-2}\%$  фтора. Определения фтора в сланцах дали подобные же результаты (среднее из девяти определений равно  $7,5 \cdot 10^{-2}\%$ ).

Известняки, по данным К. Корренса (1958), в большинстве случаев относительно бедны фтором. В них существенная часть фтора связана с глинистыми материалами или с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Приведем несколько примеров: среднее содержание фтора по 16 образцам меловых известняков —  $2,7 \cdot 10^{-2}\%$ ; по 45 образцам юрских известняков —  $5,5 \cdot 10^{-2}\%$ ; по 32 образцам девонских известняков —  $2,1 \cdot 10^{-2}\%$ .

В солях фтор присутствует главным образом в ангидрите, с которым он осаждается при выпаривании (Корренс, 1958). В ангидрите из соляных отложений цехштейна Корренс установил  $1,3 \cdot 10^{-2}$  и  $8,9 \cdot 10^{-2}\%$  фтора. В гипсе было определено  $1,3 \cdot 10^{-2}$  и  $8,7 \cdot 10^{-2}\%$  фтора. Сами соляные породы содержали  $5,7 \cdot 10^{-3}\%$  фтора, тогда как галит, отделенный от нерастворимого остатка, содержал фтора лишь  $7 \cdot 10^{-4}\%$ .

Из метаморфических пород должны быть упомянуты богатые фтором грейзены, в которых встречаются топаз и флюорит, и скарновые образования с амфиболитами. В осредненной пробе из 24 образцов грейзенов Корренс определил 2,04% фтора. В грейзенах из Цинвальда (Рудные горы, Саксония) он установил 4,45% фтора. Содержание фтора в почвах колеблется от 0,001 до 0,707% (табл. 18).

Из табл. 18 видно, что среднее содержание фтора в почвах составляет около 0,02%, т. е. ниже, чем среднее содержание фтора в литосфере. Этот факт А. П. Виноградов (1950) объясняет тем, что фтор извлекается из почв при разрушении фторсодержащих пород и минералов и что этот процесс несколько преобладает над привнесом его в почву из атмосферы. Вымыванию фтора способствуют щелочные почвенные воды.

В морской воде, по Уотенбергу (Wattenberg, 1944 г.), содержится 1,4 мг/л фтора. Томич (Tomich, 1951 г.) в питьевых речных и озерных водах Монтенегро установил от 0,035 до 0,12 мг/л фтора.

Таблица 18

Содержание фтора в почвах разных стран  
(по А. П. Виноградову)

Страна	Число определений	Содержание, %	
		минимум — максимум	среднее
СССР	46	0,003—0,0032	0,020
США	16	0,01—0,15	0,025
То же	16	0,008—0,034	0,015
» »	137	0,001—0,707	0,029
Новая Зеландия	23	0,0068—0,054	0,020

По данным С. А. Брусилковского и В. И. Дворова (1967), вода р. Сулы, дренирующей воды фосфоритовых месторождений, содержит фтор в количестве 0,44 мг/л, тогда как в соседних реках бассейна Днестра и в самом Днестре содержание фтора составляет около 0,20 мг/л. Вода Волги в районе Саратова содержит фтора 0,28 мг/л, хотя выше и ниже по реке концентрации его не превышают 0,15 мг/л.

Наиболее высокие концентрации фтора соответствуют водам рек, находящихся в сфере воздействия современных вулканических проявлений. Савара в воде р. Юкава (Япония) определил 12, а ниже ее слияния с рекой Шибукуро-Гава — 5 мг/л фтора.

Мозе и Экнер (Möse, Exner, 1952 г.) нашли, что из 140 проб питьевой воды в Штирии свыше 75% имели содержания фтора ниже 0,1 мг/л и лишь в одной его содержание превышало 0,8 мг/л. В грунтовых водах, развитых в кристаллических, терригенных и карбонатных породах различных районов США, средние концентрации фтора составляют 0,11 мг/л. Однако если породы водовмещающего комплекса содержат фосфорит и флюорит, концентрация фтора в водах значительно возрастает (Брусилковский, Дворов, 1967). Так, для грунтовых вод, омывающих фосфоритовые месторождения, содержание фтора составляет 0,5—4,0 мг/л. По данным Р. Д. Габовича, в 14 скважинах вблизи фосфоритовых месторождений Полтавской и Харьковской областей обнаружен фтор в количестве 1—4 мг/л. В Центральном Казахстане грунтовые воды, развитые в трещиноватой зоне пород, содержащих кварц-флюоритовые жилы, значительно обогащены фтором (до 7,5 мг/л).

В термальных водах нефтяных районов также наблюдается повышенное содержание фтора (порядка 10 мг/л и более). Особенно богаты фтором воды областей вулканической деятельности. Сугавара в воде источника Осама из группы горячих источников Сакуниши (Япония) определил от 32,1 до 55,4 мг/л фтора.

Форма миграции фтора в природных водах зависит от pH среды. В щелочной обстановке фтор присутствует в водных растворах в виде иона  $\text{F}^-$ , в то время как при  $\text{pH} < 7$  он может образовывать ряд устойчивых комплексов с Th, V,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Так как четыре первых элемента присутствуют в природных водах в незначительных количествах, основными комплексообразователями фтора следует считать  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Из ряда фтористых комплексов типа  $\text{MF}^+$  наиболее устойчивы координационно насыщенные по фтору положительно заряженные ионы  $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{FeF}_2^+$ ,  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$  при  $\text{pH} > 7$ . В щелочной среде эти ионы разрушаются при воздействии  $\text{OH}^-$  и образовании соответствующих более прочных гидроксидов (Брусилковский, Дворов, 1967).

Мышьяк, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 33, атомный вес 74, 9216; существует в нескольких алло-

тропических формах. Из них наиболее устойчив серый мышьяк — серостальные кристаллы с металлическим блеском, плотность  $5,72 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $817^\circ \text{С}$  (при  $36 \text{ атм}$ ); при нагревании выше  $615^\circ$  возгоняется. Горит на воздухе с образованием мышьяковистого ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$ . В природе встречается главным образом в соединении с серой и металлами.

Содержание мышьяка в земной коре  $5 \cdot 10^{-4}$  весовых %. В виде примеси он встречается в магматических горных породах, главным образом в основных. В сульфидных месторождениях встречается в виде сульфидов (арсенопирит —  $\text{FeAsS}$ , реалгар —  $\text{AsS}$ , аурипигмент —  $\text{As}_2\text{S}_2$ ), сульфосолей (энаргит —  $\text{CuAsS}$  и прустит —  $\text{AgAsS}$ ) и арсенатов (миметезит —  $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$ , скородит —  $\text{Fe} \cdot [\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и слюдки. В природных соединениях мышьяк трех- и пентавалентен. В водные растворы переходит в основном при окислении и растворении минералов мышьяка и крайне незначительно при выветривании силикатов.

Повышение содержания мышьяка в подземных водах наблюдается при окислении арсенопирита и других его сульфидов. В грунтовых водах кристаллических пород содержание мышьяка менее  $0,01 \text{ мг/л}$ , и только в грунтовых водах мышьяковых месторождений оно доходит до  $2 \text{ мг/л}$  (при рН, близких к 7). Особенно высокие содержания мышьяка наблюдаются в водах отдельных районов Тихоокеанского и Средиземноморского борозных поясов (до  $60—100 \text{ мг/л}$ ).

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Литий, элемент I группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 3, атомный вес 6,939, относится к щелочным металлам. Открыт в 1817 г. Серебристо-белый металл, плотность  $0,534 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $179^\circ \text{С}$ , легко режется ножом. Химически весьма активен, взаимодействует с водой и кислотами, выделяя из них водород. В соединениях одновалентен.

Содержание лития в земной коре в среднем, по данным А. П. Виноградова, около  $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ , в различных породах оно колеблется от  $5 \cdot 10^{-5}$  (ультраосновные породы) до  $6 \cdot 10^{-3}\%$  (глинистые разности осадочных пород).

Минералы, содержащие литий, слагают в основном магматические породы, много литиевых минералов в пегматитах, где он содержится в сотых и десятых долях процента. Кларковое содержание лития в гранитах, по Штроку —  $0,004\%$ . В осадочных породах литиевых минералов значительно меньше; это преимущественно терригенные породы, в которых литиевые минералы представлены различными слюдами. Карбонатные осадочные породы и залежи солей лишены литиевых минералов, поскольку образование этих минералов возможно на самых поздних стадиях кристаллизации морской рапы.

Подавляющая часть лития в осадочных породах находится в рассеянном состоянии: сорбированный литий встречается преимущественно в глинистых толщах; изоморфный литий — в солях. В различных литологических разностях осадочных пород содержание лития неодинаково. Высокое его содержание характерно для органического вещества. Так, в золе нефтей и каменных углей содержится  $0,075$  и  $0,02\%$  лития.

Содержание лития в природных водах разнообразно, по данным К. Е. Питъевой, оно изменяется от долей до  $100—200 \text{ мг/л}$ . Минимальными содержаниями лития, как правило, характеризуются воды поверхностных водоемов рек, ручьев, пресных озер (порядка  $0,5 \text{ мг/л}$ ). К ним близки содержания его в грунтовых водах. Несколько повышено количество лития (до  $3—5 \text{ мг/л}$ ) в водах минеральных источников. Еще больше лития (до  $20—40 \text{ мг/л}$ ) содержится в водах соленых и рассольных озер. Глубокие соленые и рассольные подземные воды содержат лития от  $1—2$  до  $100 \text{ мг/л}$ , иногда и больше.

По данным Л. В. Славяновой (1963), содержание лития в подземных водах Волго-Уральской области колеблется в среднем от  $5$  до  $15 \text{ мг/л}$ , достигая в водах нижнепермских отложений  $30 \text{ мг/л}$ .

Рубидий, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 37, атомный вес  $85,47$ , относится к щелочным металлам. Открыт в 1861 г. Очень легкий, серебристо-белый металл, плотность  $1,53 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $39^\circ \text{С}$ ,  $t$  кипения около  $700^\circ \text{С}$ . Химически весьма активен, с водой и кислотами взаимодействует со взрывом. Природный изотоп  $\text{Rb}^{87}$  радиоактивен. Кларковое содержание рубидия в земной коре  $3 \cdot 10^{-2}\%$ , в кислых породах  $4 \cdot 10^{-2}$ , в средних породах  $7 \cdot 10^{-3}\%$ , в основных  $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Содержание рубидия в осадочных породах: среднее  $4 \cdot 10^{-2}$ , в песчаниках  $2,73 \cdot 10^{-2}$ , в почвах  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . В виде примеси присутствует в слюдах и полевых шпатах. Собственные минералы рубидия и цезия крайне редки и они обычно входят в состав литиевых минералов так же, как и литий, сопутствуя редкометальному оруденению. В природных соединениях находятся в одновалентной форме. В водные растворы переходят при выветривании силикатов. В морской воде концентрация рубидия доходит до  $0,0001 \text{ мг/л}$ , где он находится в форме  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

Цезий, элемент I группы периодической системы Менделеева, относится к щелочным металлам, порядковый номер 55, атомный вес  $132,905$ . Открыт в 1860 г. Серебристый, очень мягкий металл. Плотность  $1,9 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $28,5^\circ \text{С}$ . В химическом отношении наиболее активный металл. При обычной температуре самовоспламеняется на воздухе, воду разлагает со взрывом. Кларковое содержание в земной коре  $7 \cdot 10^{-4}\%$ , среднее содержание в осадочных породах  $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ . В морской воде концентрация цезия около  $0,0005 \text{ мг/л}$ ; в подземных водах — около  $0,0689 \text{ мг/л}$ ; в этих условиях он мигрирует в форме  $\text{Cs}^+$ .

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Стронций, химический элемент II группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 38, атомный вес  $87,62$ , относится к щелочно-земельным металлам. Открыт в 1792 г. Серебристо-белый металл, очень легкий, плотность  $2,63 \text{ г/см}^3$ , ковкий и пластичный,  $t$  плавления  $770 \pm 10^\circ \text{С}$ . Химически весьма активен. На воздухе окисляется при обычной температуре, энергично разлагает воду. Во всех соединениях двухвалентен.

Подобно литию и бору, стронций входит в минералы эндогенных и осадочных пород. В магматических породах стронциевые минералы довольно распространены, особенно в пегматитовых образованиях. Характерна приуроченность стронциевых минералов к гипсово-ангидритовым толщам; стронций в условиях осаждения гипса и ангидрита из морских концентрированных вод соединяется с сульфатом ( $\text{SrSO}_4$  — целестин). Высокие содержания стронция ( $0,25\%$ ) отмечены в некоторых карбонатных толщах Русской платформы, что, по-видимому, связано с образованием карбонатов стронция в морской воде и их осаждением. Стронций присутствует в осадочных породах и в рассеянном состоянии; в этом случае он приурочен к глинистым разностям.

Распространен широко стронций и в органическом веществе. Я. В. Самойлов установил наличие стронция в организмах и растениях морей, указывая на значительную роль последних в извлечении стронция из морской воды. Наиболее высоким содержанием стронция отличаются ангидриты, гипсы, доломиты, известняки, мергели.

Распределение стронция в природных водах неравномерное. Его небольшие количества — от сотых долей до нескольких миллиграммов в литре содержатся в атмосферных осадках, речных водах, водах пресных озер, в грунтовых водах гумидных областей. Повышенное содержание стронция установлено в лечебных термальных водах, в соленых и рассоль-

ных подземных водах. Например, по данным К. Е. Питьевой, в соленых и рассольных подземных водах палеозойских отложений определено 36—1740 мг/л стронция.

Барий, химический элемент II группы периодической системы Менделеева, щелочно-земельный металл, порядковый номер 56, атомный вес 137,34. Получен в 1808 г. Мягкий блестящий металл;  $t$  плавления около  $710^{\circ}\text{C}$ ; плотность  $3,76\text{ г/см}^3$ . Химически активен, окисляется на воздухе, образуя окись BaO или перекись BaO<sub>2</sub>; при взаимодействии с водой выделяет из нее водород и образует сильное соединение Ba(OH)<sub>2</sub> — едкий барий. Барий входит в состав некоторых минералов (например барита).

Содержание бария в морской воде небольшое (около 0,03 мг/л), форма миграции — Ba<sup>2+</sup>; BaSO<sub>4</sub>. В подземных водах концентрация бария колеблется от следов до 50—70 мг/л (Западная Туркмения).

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МЕДИ, ЦИНКА, ВОЛЬФРАМА И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Железо, элемент VIII группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 26, атомный вес 55,847. Серебристо-белый вязкий и ковкий металл,  $t$  плавления  $1539^{\circ}\text{C}$ , плотность  $7,87\text{ г/см}^3$ . Практически железо находится во всех горных породах (содержание  $6 \cdot 10^{-4}$  весовых %), особенно в тех, которые содержат амфиболы, пироксены, слюды и оливин. Железо есть составная часть различных минералов, главнейшие из которых — магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), лимонит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $n$ H<sub>2</sub>O), сидерит (FeCO<sub>3</sub>), пирит (FeS<sub>2</sub>), халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) и т. д.

В природе железо находится в двух- и трехвалентном состоянии. В водные растворы оно переходит как при выветривании железосодержащих силикатов, так и при растворении и окислении сульфидных и иных минералов железа.

В морской воде концентрация железа доходит до 0,01 мг/л, где оно находится в форме Fe(OH)<sub>2</sub>. Железо в закисной форме (Fe<sup>2+</sup>) наиболее подвижно в нормально восстановительной среде; в подземных термальных водах его концентрация доходит до 2000 мг/л (п-ов Челекен).

Марганец, химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 25, атомный вес 54,938. Впервые выделен в 1774 г. Серебристо-белый хрупкий твердый металл, плотность  $7,43\text{ г/см}^3$ ;  $t$  плавления  $1244^{\circ}\text{C}$ . При обычной температуре на воздухе устойчив. В соединении имеет валентность от +2 до +7. Среднее содержание этого элемента, %: в земной коре —  $9 \cdot 10^{-2}$ ; в кристаллических породах —  $2,2 \cdot 10^{-1}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ ; в осадочных породах — от следов до  $6,7 \cdot 10^{-2}$ . Чаще всего марганец встречается в силикатах и карбонатах и реже в сульфидах, фосфатах, вольфраматах и ниобатах. Кроме того, он образует собственные минералы: перолозит (MnO<sub>2</sub>), псиломелан ( $n \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ); родонит (MnSiO<sub>3</sub>), родохрозит (MnCO<sub>3</sub>), алабандин (MnS), в природе марганец встречается в двух- и четырехвалентной форме.

В водные растворы марганец переходит при выветривании силикатов, растворении и окислении марганцевых и марганецсодержащих осадочных пород. В морской воде его концентрация достигает 0,002, в подземных водах 75 мг/л; форма миграции в природных водах: Mn<sup>2+</sup>; MnSO<sub>4</sub>.

Медь, элемент I группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 29, атомный вес 63,54. Известна с глубокой древности в виде сплавов с оловом и другими металлами. Металл светло-коричневый, очень ковкий и тягучий, плотность  $8,95\text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $1083^{\circ}\text{C}$ . Химически мало активна.

Содержание меди в земной коре —  $7 \cdot 10^{-3}$  весовых %. Встречается в небольших количествах в изверженных горных породах, главным образом в основных. Широко распространена в сульфидных месторождениях, где представлена собственно медными минералами: халькопиритом (CuFeS<sub>2</sub>),

борнитом (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), халькозином (Cu<sub>2</sub>S), ковеллином (CuS), купритом (Cu<sub>2</sub>O), малахитом и другими сульфидами и карбонатами, а также самородной медью. Менее важны арсениды, арсенаты, фосфаты, сульфаты и силикаты меди. В природных соединениях встречается в одно- и двухвалентной форме. В водные растворы в основном переходит при окислении и растворении медных минералов и лишь незначительно при выветривании силикатов.

Цинк, элемент II группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 30, атомный вес 65,37. Известен с древности. Синевато-белый металл, плотность  $7,13\text{ г/см}^3$ ;  $t$  плавления  $419,5^{\circ}$ . В соединениях двухвалентен.

Содержание в земной коре  $5 \cdot 10^{-3}$  весовых %. Довольно широко распространен в земной коре, присутствуя как в гранитах, так и в основных горных породах, главным образом в магнезиальных, магнезиально-железистых, железистых силикатах и магнетите.

Главнейшие минералы сульфидных месторождений, содержащие цинк: сфалерит (ZnS), смитсонит (ZnCO<sub>3</sub>), каламин (Zn<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] · [OH]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) и др. В природных условиях цинк представлен в виде двухвалентных соединений.

В водные растворы цинк переходит при окислении и растворении цинксодержащих минералов и при выветривании силикатов.

Кобальт, химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 27, атомный вес 58,9332. Впервые выделен в 1735 г. Белый металл с красноватым оттенком, ковкий и тягучий; плотность  $8,8\text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $1493^{\circ}\text{C}$ . На воздухе при обычной температуре не окисляется.

Содержание его в земной коре —  $3 \cdot 10^{-3}$  весовых %. В виде примеси встречается в магматических горных породах, главным образом в основных, входя в состав биотита, магнетита, магнезиальных, магнезиально-железистых и железистых силикатов. В сульфидных месторождениях встречается в виде кобальтсмитсонита — (Zn, Fe, Co)CO<sub>3</sub>, кобальтина (CoAsS), смальтина (CoAs<sub>3</sub><sup>-2</sup>) и других сульфидов, арсенидов и сульфосолей. В природных соединениях двухвалентен. В водные растворы переходит в основном при окислении и растворении минералов кобальта.

Хром, химический элемент VI группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 24, атомный вес 51,996. Открыт в 1797 г. Серовато-белый, очень твердый металл, плотность  $7,14\text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $1910^{\circ}\text{C}$ . На воздухе при обычной температуре изменяется, легко реагирует с разбавленными кислотами. В соединениях двух-, трех- и шестивалентен. Важнейшее природное соединение — хромистый железняк.

Содержание хрома в земной коре  $2 \cdot 10^{-2}$  весовых %. Широко распространен в железо-магниевого породах (перидотит, дунит, авгит, биотит и т. п.). Встречается также в виде хромита (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), пиоктита и других минералов. В природе находится в трех- и шестивалентных соединениях. В водные растворы переходит при выветривании силикатов, а также хромсодержащих минералов.

Кадмий, элемент II группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 48, атомный вес 112,40. Открыт в 1817 г. Серебристо-белый ковкий металл; плотность  $8,65\text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $321^{\circ}\text{C}$ . Растворим в кислотах.

Содержание в земной коре  $5 \cdot 10^{-5}$  весовых %. В виде примеси встречается в цинковых рудах. Собственно кадмиевые минералы редки: гринокит (CdS), отавит (CdCO<sub>3</sub>) и т. д. В природных соединениях двухвалентен. В водные растворы переходит только при окислении и растворении минералов цинка и кадмия.

Кремний, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 14, атомный вес 28,086. Неметалл, плотность  $2,33\text{ г/см}^3$ ,



$t$  плавления  $1423^{\circ}\text{C}$ . При повышенной температуре соединяется с кислородом, хлором и др.; в соединениях четырехвалентен. Земная кора содержит кремния  $27,6\%$ ; распространен в виде многочисленных силикатных пород и кремнезема.

Титан, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 22, атомный вес 47,90. Открыт в 1791 г. Металл сероватого цвета, существует в двух состояниях — аморфном и кристаллическом. Плотность кристаллического титана  $4,5 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления около  $1668^{\circ}\text{C}$ . Очень твердый, в чистом виде пластичен.

Титан весьма распространен в природе (содержание в земной коре  $6 \cdot 10^{-1}$  весовых %). Он присутствует в кислых и щелочных изверженных, а также в метаморфических и осадочных породах, имеющих более или менее силикатный состав. Основные минералы титана — рутил ( $\text{TiO}_2$ ), титанит ( $\text{CaTiSiO}_6$ ). Титан входит также в состав других минералов и в небольших количествах, находится во многих магнезиально-железистых силикатах, пироксенах и роговых обманках, биотите, гранатах, магнетите. Благодаря устойчивости своих соединений он может концентрироваться в остаточных продуктах разложения многих пород. В природе находится в четырехвалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов.

Золото, элемент I группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 79, атомный вес 196,967. Ярко-желтый ковкий металл, плотность  $19,32 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $1063^{\circ}\text{C}$ . Химически мало активен.

Содержание его в земной коре —  $10^{-7}$  весовых %. В виде примеси встречается в кварцсодержащих породах. В рудных месторождениях встречается в самородном виде в кварцевых жилах, россыпях, золотоносных пиритах, реже в виде теллуридов. В природных соединениях золото двухвалентно. В водные растворы переходит с трудом.

Серебро, элемент I группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 47, атомный вес 107,870. Известно с глубокой древности. Красивый белый металл, плотность  $10,5 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $960,5^{\circ}\text{C}$ . Серебро пластично, хорошо воспринимает полировку, стойко на воздухе. Из всех металлов обладает наивысшей тепло- и электропроводностью и наивысшей отражательной способностью. Потемнение серебряных изделий объясняется образованием сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  под влиянием сероводорода, содержащегося в воздухе. В природе встречается в самородном виде и в соединениях  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$  и др. В водные растворы в основном переходит при окислении и растворении минералов серебра.

Ванадий, химический элемент V группы периодической системы Менделеева. Порядковый номер 23, атомный вес 50,94. Открыт в 1801 г. Серебристо-белый металл; плотность  $6,11 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $1900^{\circ}\text{C}$ . На воздухе при обычной температуре не изменяется; при высоких температурах легко соединяется с кислородом, азотом и другими элементами. Стоек к действию кислот (кроме азотной).

Свинец, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 82, атомный вес 207,19. Синевато-серый металл, плотность  $11,34 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $327,4^{\circ}\text{C}$ .

Содержание его в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-3}$  весовых %. Встречается в значительных количествах в магматических породах (полевые шпаты и слюды). Основные минералы сульфидных месторождений, содержащие свинец, это галенит  $\text{PbS}$  и продукты его окисления: церуссит ( $\text{PbCO}_3$ ) и алаомзит ( $\text{PbSiO}_3$ ); кроме того, встречаются окислы, сульфаты, сульфосоли, фосфаты, арсенаты, ванадаты и молибдаты свинца. В природных соединениях встречается в двухвалентной форме. В водные растворы в основном переходит при окислении и растворении свинцовых минералов и лишь незначительно при выветривании силикатов.

Олово, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 50, атомный вес 118,69. Серебристо-белый металл,  $t$  плавления

$231,9^{\circ}$ . Известны две модификации олова: белое и серое. При обычных условиях олово устойчиво к химическим воздействиям. В разбавленных кислотах и щелочах медленно растворяется с выделением водорода. Содержание  $4 \cdot 10^{-3}$  весовых %. В виде примеси оно встречается в биотите, турмалине, плагиоклазе, альбите, ортоклазе, кварце, вольфрамите, флюорите, мусковите, магнезиальных, магнезиально-железистых и железистых силикатах. В виде касситерита ( $\text{SnO}_2$ ) встречается в высококремнистых горных породах, гранитах и пегматитах. В природных условиях находится в двух- и четырехвалентной форме.

В водные растворы олово переходит как при окислении и растворении его минералов, так и при выветривании силикатов.

Ртуть, элемент II группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 80, атомный вес 200,59. Известна с древних времен. Жидкий металл, плотность  $13,60 \text{ г/см}^3$ . Содержание ртути в земной коре  $7 \cdot 10^{-6}$  весовых %. В виде примеси встречается в барите и антимоните. В сульфидных месторождениях встречается в виде киновари ( $\text{HgS}$ ), самородной ртути, а также хлоридов, селенидов и теллуридов ртути. В природных соединениях одно- и двухвалентна. В водные растворы переходит только при окислении и растворении ртутьсодержащих минералов.

Молибден, элемент VI группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 42, атомный вес 95,94. Открыт в 1778 г. Серебристый тугоплавкий металл; плотность  $10,2 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $2620^{\circ}\text{C}$ . При обыкновенной температуре на воздухе устойчив.

Среднее содержание его в земной коре —  $3 \cdot 10^{-4}$  весовых %, в кристаллических породах —  $19 \cdot 10^{-4}$  —  $9 \cdot 10^{-5}$  %, в осадочных породах  $2 \cdot 10^{-4}$  весовых %. Распространен молибден в кислых магматических породах. Обычен в гидротермальных и экзогенных месторождениях сульфидов и углей, где он представлен молибденитом  $\text{MoS}_2$  и продуктами его окисления: ферримолибдитом [ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ], повеллитом [ $\text{Ca}(\text{Mo}_3\text{W})\text{O}_4$ ] и вульфенитом ( $\text{PbMoO}_4$ ). Очень часто в сульфидных рудах молибден присутствует в рассеянном виде в минералогически невыраженной форме. В природных условиях двух- и шестивалентен. В водные растворы в основном переходит при окислении и растворении молибденовых минералов и лишь незначительно при выветривании силикатов.

Висмут, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 83, атомный вес 208,98. Признан как самостоятельный элемент в середине 18-го века. Серебристо-красный металл, плотность  $9,8 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $271,3^{\circ}\text{C}$ . При обычной температуре устойчив к действию кислорода, при красном калении окисляется до окиси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нерастворим на холоде в соляной и серной кислотах и щелочах, растворим в азотной кислоте.

Содержание висмута в земной коре  $2 \cdot 10^{-5}$  весовых %. В качестве примеси встречается в виде висмута ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), висмутсодержащего галенита, самородного висмута и т. д. В природных соединениях трехвалентен. В водные растворы переходит только при окислении и растворении минералов висмута.

Сурьма, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 51, атомный вес 121,75. Известна с древности. Блестящий серебристый хрупкий металл, плотность  $6,68 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $630^{\circ}\text{C}$ . Окисляется на воздухе при нагревании.

Содержание сурьмы в земной коре  $4 \cdot 10^{-5}$  весовых %. Как незначительная примесь встречается в кислых магматических породах. В сульфидных месторождениях встречается в виде антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), тетраэдрита ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), буланжерита ( $\text{Pb}_5\text{S}_4\text{S}_{11}$ ) и иных сульфоантимонитов. В природных соединениях трех- и пятивалентна. В водные растворы переходит только при окислении и растворении минералов сурьмы.

Скандий, элемент III группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 21, атомный вес 44,956. Относится к редкоземельным элементам. Открыт в 1879 г. Металл, плотность 2,99 г/см<sup>3</sup>, *t* плавления около 1400° С. Растворяется в кислотах.

Галлий, элемент III группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 31, атомный вес 69,72. Открыт в 1875. Мягкий металл с плотностью 5,91 г/см<sup>3</sup>, *t* плавления 29,8° С, *t* кипения 2230° С. Устойчив в сухом воздухе и в воде, растворяется в кислотах и щелочах.

Содержание галлия в земной коре — 1,5 · 10<sup>-3</sup> весовых %. Минералы, в состав которых галлий входит в качестве основного компонента, неизвестны. Однако он широко распространен в природе и в незначительных концентрациях встречается в кислых магматических породах совместно с алюминием, железом, марганцем, цинком, свинцом и индием, сопутствуя редкометальному оруденению.

В природных условиях находится в трехвалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов.

Вольфрам, элемент VI группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 74, атомный вес 183,85. Открыт в форме окиси в 1781 г. Серебристо-белый металл, *t* плавления около 3410° С, плотность 19,3 г/см<sup>3</sup>. На воздухе окисляется, начиная с 400—500° С. Содержание его в земной коре составляет 1 · 10<sup>-4</sup> весовых %. Как примесь, присутствует в кислых магматических породах. В рудных месторождениях встречается главным образом в виде вольфрамита (Mn,Fe)WO<sub>4</sub>, ферберита (FeWO<sub>4</sub>), шеелита (CaWO<sub>4</sub>) и крайне редко тунгстенита (WS<sub>2</sub>). В природных соединениях шести- и реже четырехвалентен. В водные растворы переходит с трудом при выветривании вольфрамсодержащих пород.

Бериллий, элемент II группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 4, атомный вес 9,012. Открыт в 1798 г. Твердый легкий серебристо-белый металл, *t* плавления 1285° С, плотность 1,85 г/см<sup>3</sup>. При обычной температуре химически стоек, при нагревании окисляется с образованием амфотерного окисла BeO. В кислотах и щелочах растворим с выделением водорода. Входит во многие сплавы, главным образом в медные.

Содержание бериллия в земной коре — 6 · 10<sup>-4</sup> весовых %; это относительно редкий элемент. Встречается главным образом в минералах берилле — Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], эвклазе — Be<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · (OH)<sub>2</sub>, хризоберилле (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), входящих в состав кислых магматических горных пород. Кроме того, бериллий, как примесь, входит в состав многих минералов, сопутствующих редкометальному оруденению.

В природных соединениях присутствует в двухвалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов.

Германий, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 32, атомный вес 72,59. Открыт в 1886 г. Твердый хрупкий серо-белый металл; плотность 5,32 г/см<sup>3</sup>; *t* плавления 936° С. При обыкновенной температуре химически очень устойчив. Содержание его в земной коре — 7 · 10<sup>-4</sup> весовых %. В виде примеси находится в слюдах, полевых шпатах, гранатах, углях. В гидротермальных месторождениях встречается в виде германита. В природных условиях находится в двух- и четырехвалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов углей и окислении сульфидных руд.

Ниобий, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 41, атомный вес 92,906. Открыт в 1801 г. Серый блестящий металл; плотность 8,6 г/см<sup>3</sup>, *t* плавления 2415° С. Содержание ниобия в земной коре 1 · 10<sup>-3</sup> весовых %, широко распространен в кислых магматических породах как в виде собственного минерала — колумбита (Fe, Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, так и в виде изоморфной примеси в других

Таблица 19

Концентрация микроэлементов в природных водах

Микроэлемент	Кларк, весовые %	Концентрация, мг/л		Основные формы нахождения в водах
		в морской воде (по Гольдбергу)	в подземной воде (по А. В. Шербакову)*	
B	3 · 10 <sup>-4</sup>	4,6	6000,0	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> ; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Br	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	65,0	7000,0	Br <sup>-</sup> и др.
J	3 · 10 <sup>-5</sup>	0,06	120,0	J <sup>-</sup> ; JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
F	2,7 · 10 <sup>-3</sup>	1,3	30,0	F <sup>-</sup>
As	5 · 10 <sup>-4</sup>	0,003	560,0	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Li	6,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,2	150,0	Li <sup>+</sup>
Rb	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	0,12	0,01	Rb <sup>+</sup>
Cs	7 · 10 <sup>-4</sup>	0,0005	0,2	Cs <sup>+</sup>
Sr	4 · 10 <sup>-2</sup>	8,0	1000,0	Sr <sup>2+</sup> ; SrSO <sub>4</sub>
Ba	5 · 10 <sup>-2</sup>	0,03	65,0	Ba <sup>2+</sup> ; BaSO <sub>4</sub>
Fe	6 · 10 <sup>-4</sup>	0,01	2000,0	Fe <sup>2+</sup>
Mn	9 · 10 <sup>-2</sup>	0,002	75,0	Mn <sup>2+</sup>
Cu	1 · 10 <sup>-2</sup>	0,003	10,0	Cu <sup>2+</sup>
Zn	5 · 10 <sup>-3</sup>	0,001	35,0	Zn <sup>2+</sup> ; ZnSO <sub>4</sub>
V	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,002	—	—
Co	3 · 10 <sup>-3</sup>	0,0005	0,2	Co <sup>2+</sup> ; CoSO <sub>4</sub>
Ni	8 · 10 <sup>-3</sup>	0,002	13,0	Ni <sup>2+</sup> ; NiSO <sub>4</sub>
Cr	2 · 10 <sup>-2</sup>	0,00005	0,5	Cr <sup>2+</sup>
Cd	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,00011	0,2	Cd <sup>2+</sup> ; CdSO <sub>4</sub>
Al	8,8 · 10 <sup>-2</sup>	0,01	10,5	Коллоид
Si	—	3,0	100,0	—
Ti	6 · 10 <sup>-1</sup>	0,001	0,41	—
Be	6 · 10 <sup>-4</sup>	0,0000006	0,1	—
Au	5 · 10 <sup>-7</sup>	0,000004	0,5	Коллоид
Ag	1 · 10 <sup>-5</sup>	0,0003	0,1	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Pb	1,6 · 10 <sup>-3</sup>	0,0001	35,0	Pb <sup>2+</sup>
Bi	2 · 10 <sup>-5</sup>	0,0002	0,02	—
Hg	7 · 10 <sup>-6</sup>	0,00003	0,21	—
Sn	4 · 10 <sup>-3</sup>	—	0,003	—
Mo	3 · 10 <sup>-4</sup>	0,01	10,0	—
Ga	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,00003	0,04	—
Sb	4 · 10 <sup>-5</sup>	0,0005	0,01	—
Ge	7 · 10 <sup>-4</sup>	0,0004	0,03	—
Se	—	0,004	0,01	—
Nb	1 · 10 <sup>-3</sup>	0,00001	0,05	Не установлено
In	1 · 10 <sup>-5</sup>	0,02	0,02	—
Na	—	0,003	0,01	—
W	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,0001	0,3	—
Tl	3 · 10 <sup>-4</sup>	0,00001	0,05	—
Ra	—	1,0 · 10 <sup>-19</sup>	0,08	—
U	3 · 10 <sup>-4</sup>	0,003	5,0	U <sup>4+</sup> ; UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>

\* Приведены максимальные концентрации

минералах. В природных условиях находится в пятивалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов.

Фосфор, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 15, атомный вес 30,9738. Открыт в 1609 г., плотность  $1,8 \text{ г/см}^3$ , химически очень активен.

Содержание фосфора в земной коре  $—8 \cdot 10^{-2}$  весовых %. Встречается главным образом в виде минерала апатита  $[\text{Ca}_5(\text{Fe}, \text{Cl})(\text{PO}_4)_3]$  и залежей фосфоритов, состоящих из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с рядом различных примесей. Из других фосфорсодержащих минералов наиболее распространены монацит  $[(\text{Cl}, \text{La}, \text{Th}, \text{U}...) \text{PO}_4]$ , пироморфит  $[\text{Pb}(\text{PO}_4)\text{Cl}]$ , вивианит  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  и урановые слюдки. В природных соединениях пятивалентен. В водные растворы переходит главным образом при выветривании магматических горных пород, апатита и фосфоритов.

Таблица 20

Среднее содержание Mn, Cu, Fe, Al, Ba в подземных водах палеозоя юго-восточного склона Русской платформы (по К. Е. Питьевой)

Химический состав подземных вод	Элементы	Содержание в водоносных комплексах, мг/л					
		P <sub>2</sub> kz <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> uf — kz	P <sub>1</sub> kg	P <sub>1</sub> art	C <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> ; C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> ; D <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub> —D <sub>1</sub>
ClNa	Mn	—	4,5—11	—	—	18	—
	Cu	—	5,0—97	—	74	0,0—14	—
	Fe	—	4,2	—	3,4—13,5	4—40	—
	Al	—	119	—	13,5	0,0—32	—
	Ba	—	2,4	—	8,1	0,0—111,6	—
	Mn	—	3,7—20	—	—	—	—
ClNanSO <sub>4</sub>	Cu	—	5,2—10,7	—	—	—	—
	Fe	—	—	—	—	—	—
	Al	—	15—25	—	—	—	—
	Ba	—	9—12	—	—	—	—
	Mn	—	—	—	—	2,8—15	—
ClNanCa	Cu	—	—	0,4—97	74	0,0—13,6	—
	Fe	—	6,7—13,5	11	3,4—13,5	7,7—51,2	—
	Al	—	13,5	—	13,5	0,0—20,5	—
	Ba	—	45,9	26,5	8,1	0,0—186	—
	Mn	—	6,3	—	—	—	5,4—28
	Co	—	—	—	—	—	0,2—11,8
	Fe	—	—	—	—	—	6,0—214,6
ClNaCa	Al	—	—	—	—	—	23—32
	Ba	—	—	—	—	—	12,7—200
	Cu	0,0—18	—	—	—	—	—
	Fe	0,5	—	—	—	—	—
ClMgnNa	Al	0,0—4,0	—	—	—	—	—
	Be	1—7	—	—	—	—	—
	Cu	—	—	0,8—14,4	—	—	—
ClNanMg	Fe	—	—	6,2	—	—	—
	Al	—	—	2,9	—	—	—
ClNaMg	Ba	—	—	Следы	—	—	—

Гафний, элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 72, атомный вес 178,49. Открыт в 1923 г. Серебристо-белый металл; плотность  $13,09 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления  $2222^\circ \text{C}$ . Химически очень близок к цирконю. Содержание его в земной коре составляет  $3,2 \cdot 10^{-4}$  весовых %. Собственных минералов не образует и встречается только в виде примеси в циркониевых рудах. В природные соединения входит в четырехвалентной форме. В водные растворы переходит при выветривании силикатов.

Цирконий, элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 40, атомный вес 91,22. Открыт в 1789 г., металл, плотность  $6,49 \text{ г/см}^3$ ,  $t$  плавления около  $1852^\circ \text{C}$ . В обычных условиях химически мало активен. Содержание циркония в земной коре  $—2 \cdot 10^{-2}$  весовых %. Это один из наиболее устойчивых компонентов, главным образом кислых магматических пород. Присутствует обычно в виде минералов циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ), а также изоморфных примесей в других минералах. В природных соединениях встречается в четырехвалентной форме. В водные растворы цирконий переходит при выветривании силикатов.

Рений (Re), элемент VII группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 75, атомный вес 186,2. Открыт в 1925 г. Серебристо-белый металл, плотность около  $21 \text{ г/см}^3$ ;  $t$  плавления  $3180 \pm 20^\circ \text{C}$ . Содержание рения в земной коре  $—1 \cdot 10^{-7}$  весовых %. Собственных минералов он не образует и встречается только в виде примеси в молибдените и других сульфидах. В природных соединениях рений встречается в двух- и четырехвалентной форме. В водные растворы переходит в основном при окислении и растворении молибденовых минералов.

Индий (In), элемент III группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 49, атомный вес 114,82. Открыт в 1863 г.,  $t$  плавления  $156,4^\circ \text{C}$ ; плотность  $7,31 \text{ г/см}^3$ . Содержание индия в земной коре  $1 \cdot 10^{-3}$  весовых %. Собственные минералы индия в природе неизвестны.

В табл. 19 приведены кларки и концентрации основных микроэлементов в природных водах. Общим для большинства микроэлементов является низкое содержание их в магниевых подземных водах, что довольно хорошо прослеживается по данным табл. 20.

Гидродинамические условия влияют на распределение микроэлементов в подземных водах следующим образом: более подвижные подземные воды содержат их в меньших количествах, чем менее подвижные. Объясняется это тем, что при большей подвижности подземные воды активнее разрушают соединения, в состав которых входят микроэлементы, и выносят их.

## ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В ЗОНАХ ГИПЕРГЕНЕЗА, ЭПИГЕНЕЗА И МЕТАМОРФИЗМА

Формирование ионно-солевого и газового составов подземных вод в зонах гипергенеза, эпигенеза и метаморфизма — одна из важных и сложных проблем гидрогеохимии, связанная с решением многих вопросов развития земной коры, образования рудных и нерудных полезных ископаемых, имеющая большое научное и практическое значение, ибо вода — самое ценное ископаемое. Сложность этой проблемы заключается в многообразии типов подземных вод, их зональном распределении и изменении зональности в литосфере в зависимости от природных факторов. Все это является результатом исторически развивающихся процессов: возникновения вод в толщах горных пород, преобразования их состава под влиянием взаимодействия с породами в зонах различного геотермического режима.

При всем разнообразии природных процессов мы можем наметить главные стадии, через которые после седиментации и диагенеза проходит геохимическое развитие подземных вод. Такими стадиями являются: гипергенез, эпигенез и метаморфизм. Хотя целесообразность выделений этих стадий признается большинством исследователей, но их разграничение, так же, как и вопрос о границе диагенетической, гипергенетической, эпигенетической и метаморфической зон, еще далеко не ясны и дискуссионны. В задачу настоящей работы не входит подробное обсуждение этих вопросов, и они будут затронуты лишь в той мере, в какой это необходимо для рассмотрения явлений, непосредственно связанных с процессами формирования химического состава подземных вод земной коры.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Учение о гипергенезе как о самостоятельной стадии в эволюции горных пород появилось в начале двадцатого века. Термин *гипергенные процессы* впервые предложен в 1922 г. А. Е. Ферсманом (1934) для характеристики процессов, происходящих в верхних частях земной коры в условиях низких температур и давлений. Следует, однако, указать, что учение о процессах, связанных с химическим выветриванием горных пород, трактуемое в настоящее время по существу как синоним гипергенных процессов, заложено еще в трудах М. В. Ломоносова (1763)<sup>1</sup>.

Согласно И. И. Гинзбургу (1957), выветривание представляет собой стадию приспособления коренных горных пород к термодинамическим и физико-химическим условиям земной поверхности и действию биогенных факторов. Корой выветривания называется континентальная геологическая формация, образующаяся в условиях воздействия солнечной энергии, атмосферных и биогенных агентов на коренные породы разного состава, в результате которых возникают на месте прежних новые породы, со своей особой структурой и текстурой, иным минеральным и химическим составом, характерной вертикальной или горизонтальной зональностью и содержащие типичный для кор выветривания комплекс полезных ископаемых.

Основное направление процессов химического выветривания — выщелачивание, растворение и разложение, окисление и гидратация, образование коллоидов. В результате этих процессов возникают новые минеральные индивиды, устойчивые в поверхностных условиях. В. И. Вернадский понятие коры выветривания распространял на всю толщу пород, подвергающуюся воздействию атмосферных и биогенных агентов. И. И. Гинзбург считает неправильным отнесение к коре выветривания аллювиальных, озерных, прибрежно-морских, ледниковых отложений и всех типов лёсса. Принимая приведенное выше определение коры выветривания, с точки зрения И. И. Гинзбурга следует согласиться. Зону выветривания нельзя смешивать с зонами эпигенеза и, тем более, диагенеза.

В общем случае кора выветривания имеет следующее строение. Зона окисления. Здесь наиболее интенсивно развиты процессы выветривания. Из советских авторов наиболее глубоко характеристику процессов окисления в аспекте образования рудных месторождений дали С. С. Смирнов и В. Г. Мелков.

В работе С. С. Смирнова (1936) сведен богатейший материал по минералогии гипергенных образований. Он с предельной ясностью объяснил геохимические превращения, которые претерпевают первичные сульфидные руды в зоне выветривания при активном участии природных вод. На основании своих исследований С. С. Смирнов разработал критерии, позволяющие по окисленным поверхностным выходам рудных тел судить о природе и примерном составе первичных руд. В числе таких критериев он отличает: остаточные сульфиды, руководящие минералы зоны окисления, характер «железной шляпы», текстуру и структуру окисленных руд и пр.

В работе В. Г. Мелкова (1957) изложены общие закономерности поведения урана в зоне окисления гидротермальных и осадочных месторождений. Ему принадлежит также заслуга уточнения схемы минералогического состава урановых рудных тел в зоне гипергенеза. Он доказал, что в этой зоне урановые минералы большей частью встречаются в виде сульфатов, карбонатов, а также гидроокислов, арсенатов и фосфатов. Настуран и уранинит, как правило, отсутствуют.

Зона цементации (инфильтрационные коры выветривания, зоны вторичного сульфидного обогащения и др.). В этой зоне процессы регенерирования и аккумуляции преобладают над процессами окисления и разрушения. Воды, насыщенные рядом компонентов (например  $\text{CaCO}_3$ ), теряют их, повышая свою минерализацию за счет компонентов, по отношению к которым они были недонасыщены. Конечно, при этом следует учитывать реакции обменного разложения, катионного обмена, адсорбции и другие, играющие, очевидно, не меньшую роль, нежели фактор насыщения. Следовательно, уже в зоне цементации идут процессы, свойственные эпигенезу. Поэтому в общем случае зону цементации можно считать переходной между зонами гипергенеза и эпигенеза.

О нижней границе зоны гипергенеза. Для выделения нижней границы зоны гипергенеза ясных и однозначных критериев в литературе пока нет. Иногда в работах даже одного и того же исследователя находим противоречивые высказывания. Так, например, Л. Б. Рухин (1956, стр. 164)

<sup>1</sup> В списке литературы см. М. В. Ломоносов, 1949.

пишет: «Глубина, на которую распространяется влияние химического выветривания, определяется в числе прочих факторов уровнем застойных грунтовых вод. Расположенные еще ниже застойные подземные воды, как правило, уже не обладают свободным кислородом и не являются активными окислителями, поэтому уровень подземных вод можно считать нижней границей зоны окисления. Уровнем подземных вод определяется также положение карстовых явлений. Ниже этого уровня наблюдаются уже явления регрессивного эпигенеза». В другой работе он пишет: «Условно нижнюю границу зоны выветривания можно провести там, где начинаются энергичные процессы окисления и распространяются коллоидные растворы» (Рухин, 1956, стр. 146, 147). Из приведенных цитат видно, что при разграничении регрессивного эпигенеза и выветривания названный исследователь в одном случае предлагает принять не то «уровень застойных грунтовых вод», не то просто «уровень подземных вод», в другом же случае в качестве критерия им используется «начало энергичных процессов окисления». Этот пример приведен лишь для иллюстрации отсутствия единой точки зрения по данному вопросу.

А. И. Германов (1955 г.) установил наличие свободного кислорода в водах на глубине до 1500 м, указав при этом на его узколокальное распространение и на исключительные условия проявления. Нижняя граница зоны выветривания им не определена.

Д. С. Соколов (1962), отмечая неопределенность и дискуссионность вопроса о положении нижней границы зоны выветривания, указывал, что в настоящее время можно говорить лишь о двух более или менее определенных критериях, использование которых могло бы привести к достижению договоренности о разграничении понятий регрессивного эпигенеза и выветривания. Такими критериями может быть либо нижняя граница зоны окисления, либо нижняя граница зоны аэрации (т. е. уровень подземных вод). Как известно, именно эти границы многими исследователями и рассматриваются в качестве нижней границы зоны выветривания.

Наиболее конкретно и утвердительно по этому вопросу высказывается Ф. А. Макаренко (1947, 1961). Он считает, что зона выветривания или зона современного гипергенеза земной коры определяется уровнем местных базисов дренирования (речного вреза и др.), ниже которых интенсивность возобновления и геохимического влияния подземных вод на геологическую среду иная.

От систем глубокого стока эта зона отличается местным и прерывистым питанием, нисходящим движением вод, повышенной их динамичностью и ярко выраженным гипергенным характером геохимического развития. Обычно скорость и возобновляемость вод этой зоны в сотни и тысячи раз выше скорости более глубоких вод. При этом воды рек составляют, как правило, более 99% всей величины подземного питания (Макаренко, 1947).

Однако есть примеры, когда уровни местных и даже региональных базисов дренирования не служат нижней границей зоны активных гипергенных процессов. Известно, что в зависимости от геологоструктурного положения и подвижности отдельных участков земной коры нижняя зона застойного водного режима на каком-то отрезке времени может оказаться выше уровня моря.

В иных случаях, вследствие геологоструктурных особенностей, территории зоны интенсивного и значительного водообмена часто погружаются на многие сотни метров, иногда порядка 3000 м и более ниже поверхности земли. Направление движения подземных вод в данном случае определяется тектонической структурой и расположением очагов разгрузки, которые нередко весьма удалены от областей питания. Имеются материалы по Атлантическому и Индийскому океанам, Средиземному и Черному морям, Предкавказью, Иртышскому, Сырдарьинскому и другим артезианским бассейнам, показывающие, что не только уровень моря, но даже

глубины в 1500 м и более ниже этого уровня не являются иногда границами, определяющими достаточно интенсивную миграцию подземных вод. Разгрузка напорных вод, характеризующихся окислительной средой, может происходить как в субмаринных, так и в континентальных условиях. Для подтверждения данного положения приведем несколько примеров, заимствованных из опубликованных работ:

1. В толще морских осадков под поверхностью дна Атлантического океана на расстоянии 100 км от берега в районе шельфа п-ва Флориды при бурении глубоких скважин обнаружены пресные воды (Мангейм, 1966 г.). Считают, что водоносные горизонты осадочной толщи дна служат продолжением водоносных пластов суши и могут выходить на поверхность склонов дна океана. Пресные воды субмаринных источников Флориды, разгружающиеся в 9 км от берега, поступают в таком количестве, что в спокойную погоду на этом участке заметна выпуклость уровня моря (Davis, 1930 г.).

2. Пресные подводные источники неоднократно отмечались на фоне соленых морских вод. Известно, что у восточного берега Африки, между о. Занзибаром и Мозамбиком, пресные воды выходят на дне моря на глубине 1735—1771 м; у Вальпарайсо (Чили) имеются субмаринные источники пресных вод в 13 км от берега на глубине 1844 м (Тутковский, 1899); на островах Бахрейн в Персидском заливе нет пресных вод, и их обитатели пользуются источниками со дна моря, ныряя и набирая воду в кожаные бутылки (Кастере, 1956 г.). Аналогичные примеры известны для Средиземного и Черного морей, на дне которых местами разгружаются пресные источники под большим напором. Такие примеры отражают лишь случаи очень крупных субмаринных очагов разгрузки, наличие которых легко устанавливается по пресному характеру вод. Можно лишь предполагать, какое громадное количество подземных вод с окислительным потенциалом разгружается в субмаринных условиях через те очаги, обнаружить которые крайне трудно из-за небольших размеров (Соколов, 1962).

3. На Кавказе формируется глубокий сток пресных и слабоминерализованных вод, идущих по зонам нарушений и по падению пород на крыльях структуры в стороны бассейнов Черного и Каспийского морей, с одной стороны, и в тектонические депрессии Предкавказья и Закавказья, с другой; по-видимому, эти моря являются основными областями, куда, начиная с неогена, направляется подземный сток (Игнатович, 1948). Наиболее интенсивная миграция пресных вод наблюдается в Терско-Кумском, Баку-Шалларском и других артезианских бассейнах. Эти воды в континентальных условиях вскрыты многими скважинами на глубине нескольких сотен метров ниже уровня моря. Содержание растворенного кислорода в них колеблется в пределах 0,1—5 мг/л.

4. В Омской впадине (во внутренней, наиболее глубокой части Иртышского артезианского бассейна) мезозойские водоносные горизонты вмещают солоноватые и пресные щелочные воды, газифицируемые азотом с примесью углекислоты. Кислород в составе указанных вод (населенные пункты Убинская, Баган, Карасук), самоизливающихся с глубин 1000—1200 м, определен в количестве 0,25—1,22 мг/л (Гуревич, 1958 г.). Это позволяет предполагать, что кислородная граница находится здесь на глубинах, значительно превышающих 1200 м.

5. Сырдарьинский артезианский бассейн, по данным Я. Б. Смирнова (1966), характеризуется повсеместным присутствием растворенного кислорода в зоне термальных вод, вскрытых на глубинах 1100—2436 м в песчаниках и песчано-галечниковых отложениях мела. Температура этих вод на выходе — 48—80°С, минерализация — 0,75—1,0 г/л, содержание растворенного кислорода колеблется в пределах от 0,3 до 4 мг/л.

Проводя границу между зонами гипергенеза и эпигенеза по присутствию растворенного кислорода, Я. Б. Смирнов (1966) относит большую —



нижнюю часть осадочного чехла Сырдарьинского бассейна к зоне окисления, мощность которой в отдельных частях составляет 3000 м, возможно — и более. В толще третичных пород, захваченных процессами эпигенеза и представленных плотными глинами с прослоями песков и песчаников мощностью до 1000 м, преобладает восстановительная обстановка, несмотря на то, что ниже развита мощная окислительная зона.

В связи с глубоким проникновением в земную кору вод, обогащенных кислородом, встает вопрос о глубине распространения агентов выветривания и о границе между зонами гипергенеза и эпигенеза. Границей между этими зонами можно считать нижний предел распространения биогенных и атмосферных агентов (Вернадский, 1936; Гинзбург, 1957 и др.), основным из которых служит кислород. При этом можно утверждать, что однозначно современной нижней граница зоны гипергенеза определяется распространением кислорода в природных водах. Особенности его распространения свидетельствуют о различной мощности зоны гипергенеза в зависимости от конкретных структурно-гидрогеохимических условий. Так как воды зоны интенсивного обмена характеризуются наличием растворенного кислорода, для определения мощности зоны гипергенеза могут применяться общие гидрогеологические закономерности (учение о гидродинамической и гидрогеохимической зональности). В условиях прямой гидродинамической зональности при небольшой мощности зоны интенсивного водообмена процессы окисления характеризуются неглубоким развитием, обычно не более 200—300 м от поверхности. В качестве примера можно привести большинство платформенных артезианских бассейнов СССР (Московский, Днепровский и др.). В горно-складчатых областях, где зона интенсивного водообмена имеет нередко очень большие мощности, соответственно возрастает и мощность современной зоны гипергенеза.

Сложные гидрогеологические условия горно-складчатых областей обуславливают проникновение на большую глубину вод с окислительным потенциалом и определяют положение зоны гипергенного минералообразования. Окислительные процессы проникают на большие глубины в областях питания артезианских бассейнов. При этом особенно глубоко окислительные процессы проникают в зонах тектонических нарушений. Значительную мощность зона гипергенеза имеет в предгорных областях и межгорных впадинах, особенно на участках, прилегающих к областям питания соответствующих артезианских бассейнов.

При обратной гидродинамической и гидрохимической зональности в благоприятных геохимических условиях (например, Сырдарьинский артезианский бассейн) зона гипергенеза имеет большую мощность (до 2—3 км). В этом случае может наблюдаться инверсия зон литогенеза: залежание зоны гипергенеза ниже зоны эпигенеза. Этим зонам в водовмещающих породах соответствует и определенный комплекс гипергенных и эпигенетических минералов.

Кроме прямых определений растворенного кислорода в водах, для установления нижней границы зоны современного гипергенеза можно пользоваться определением окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$ , поскольку при его значениях, равных 0,5—0,06 рН, кислород в природных водах не обнаруживается. Это эмпирическое уравнение представляет собой количественную характеристику границы между зонами гипергенеза и эпигенеза и одновременно указывает и примерно определяет нижний предел устойчивости гипергенных минералов на диаграммах  $Eh$ —рН. Использование значений окислительно-восстановительного потенциала в качестве критерия для выделения указанных зон предпочтительно не только из-за большей информации о конкретной геохимической обстановке, но и вследствие существенной точности метода определения. Накопившийся фактический материал показывает, что содержание растворенного в водах кислорода и окислительный потенциал однозначно опреде-

ляют границу между зонами окислительного и восстановительного минералообразования в природных условиях и могут с успехом применяться при полевых исследованиях (Щербаков, 1956а).

Следовательно, зоной активного окислительного выветривания или современной зоной гипергенеза можно называть ту верхнюю часть литосферы, которая связана с окислительной средой подземных вод благодаря интенсивному или значительному их обмену с поверхностью. Геохимические особенности этой зоны определяются уровнями дренирования подземных вод.

В целом для континентов общим и самым низким базисом дренирования вод являются максимальные глубины мирового океана (Макеев, 1948); поверхность океана — это второй такой базис дренирования, поскольку выше него подземный сток имеет меньше препятствий. В горно-складчатых областях общим региональным базисом дренирования служат предгорные и межгорные равнины, а в пределах тех и других следующими крупными базисами дренирования выступают речные эрозионные врезы (крупные реки, их притоки различных порядков).

Эту схему, естественно, нельзя принимать абстрактно, не учитывая геологоструктурных условий, а также широтной и вертикальной климатической зональности. Однако климатическая зональность не нарушает вертикальной зональности, определяемой базисами дренирования вод, лишь дифференцирует ее в зависимости от геологической, гидрохимической и географической обстановки.

Следует также иметь в виду, что при современном высоком уровне развития техники и огромном объеме глубокого бурения естественный дренаж может осложняться за счет искусственных дрен — шахт и буровых скважин, достигающих в настоящее время 4—5 км и существенно изменяющих режим подземных вод.

#### ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВОД И ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Зона гипергенеза вследствие особой роли протекающих в ней процессов окисления характеризуется большим разнообразием химических типов подземных вод. Это связано с большой мобильностью химической и биохимической среды и неустойчивостью химических равновесий, находящихся постоянно под воздействием колебаний температуры и давления.

В платформенных условиях широко распространены гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды. Переходные между ними — гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-хлоридные типы вод. Среди хлоридных вод и рассолов преобладают хлоридные натриевые с отношением  $Na : Cl > 1$ .

В складчатых областях встречаются те же основные типы вод, но здесь могут формироваться также углекислые и азотные гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-хлоридные воды или воды смешанного химического и газового составов.

По условиям геотермического режима подземные воды можно разделить на воды четырех зон (рис. 16): а) низких температур (менее 20°С) и давлений (менее 100 атм); б) умеренных температур (20—75°С) и давлений (100—200 атм); в) повышенных температур (75—100°С) и давлений (от 200 до 500 атм) и г) высоких температур (более 100°С) и давлений (более 500 атм).

## Состав низкотемпературных вод кристаллических щитов и выступов древнего фундамента

В историческом прошлом подземные воды кристаллических щитов и выступов по химическому составу во многих случаях довольно резко отличались от современных. В отдельные геологические времена, когда эти территории занимали более низкое гипсометрическое положение, подземные воды испытывали существенное влияние морей. В результате в ряде случаев подземные воды кристаллических щитов по составу приближались к соленым морским водам. В дальнейшем по мере подъема кристаллических щитов влияние морей на подземные воды постепенно сокращалось, и в период, предшествовавший современному, подземные воды приобрели геохимические черты, близкие к тем, которые имеют в настоящее время. Решающую роль при этом сыграла интенсивность передвижения подземных вод, которая обуславливалась, с одной стороны, избыточным увлажнением и трещиноватостью пород, способствующими проникновению атмосферных вод в земную кору, с другой — наличием огромного количества дрен (долин рек и ручьев), формирующих активный круговорот воды с окислительным потенциалом.

К настоящему времени в пределах верхней части щитов произошло почти полное вытеснение морских вод и в значительной степени удаление из пород элементов морского происхождения. Поэтому современные воды этой территории в значительной степени пресные или слабоминерализованные. Однако в зависимости от вещественного состава водовмещающих пород химические типы подземных вод могут быть неодинаковы.

Подземные воды кристаллических щитов и выступов древнего фундамента в зонах низких температур и активного водообмена наиболее четко прослеживаются в западной части Русской платформы, где они имеют широкое региональное распространение в пределах крупных положительных структур дорифейского кристаллического фундамента, включая в большей или меньшей степени их склоны — Балтийский и Украинский щиты, Тиман, Белорусскую и Воронежскую антеклизы и некоторые другие тектонические области.

Для этих территорий характерно постепенное повышение минерализации вод (от 0,2 до 100 г/л) и степени метаморфизации их состава по мере погружения кристаллического фундамента под осадочный чехол (рис. 18). Пресные воды здесь залегают выше базиса эрозии и отличаются активным водообменом, который объясняется высоким гипсометрическим положением областей питания, хорошей проницаемостью и проницаемостью горных пород, наличием регионального водоупора и области разгрузки. Они четко прослеживаются в пределах щитов (Балтийского и Украинского) и антеклиз (Белорусской и Воронежской), где породы архея и протерозоя выходят на поверхность или залегают неглубоко под чехлом хорошо промытых осадочных отложений.

Химический состав пресных вод разнообразен (табл. 21). Преобладают гидрокарбонатные натриевые или кальциевые воды, а также воды смешанные (гидрокарбонатно-хлоридные, сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные и др.) с переменным катионным составом. Рассмотрим кратко условия их распространения.

На территории Балтийского щита пресные воды приурочены к трещинам гранитно-гнейсовых и осадочно-метаморфических комплексов нижнего протерозоя и архея и имеют преобладающий гидрокарбонатный натриевый состав и минерализацию 0,2—1,0 г/л. Гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды здесь встречаются реже; их распространение характерно для береговой полосы северных морей.

В ряде случаев в местах оруденений встречаются пресные воды смешанного состава, преимущественно сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные. Среди катионов могут последовательно преобладать или меняться местами кальций, магний, натрий, железо, алюминий и другие элементы.

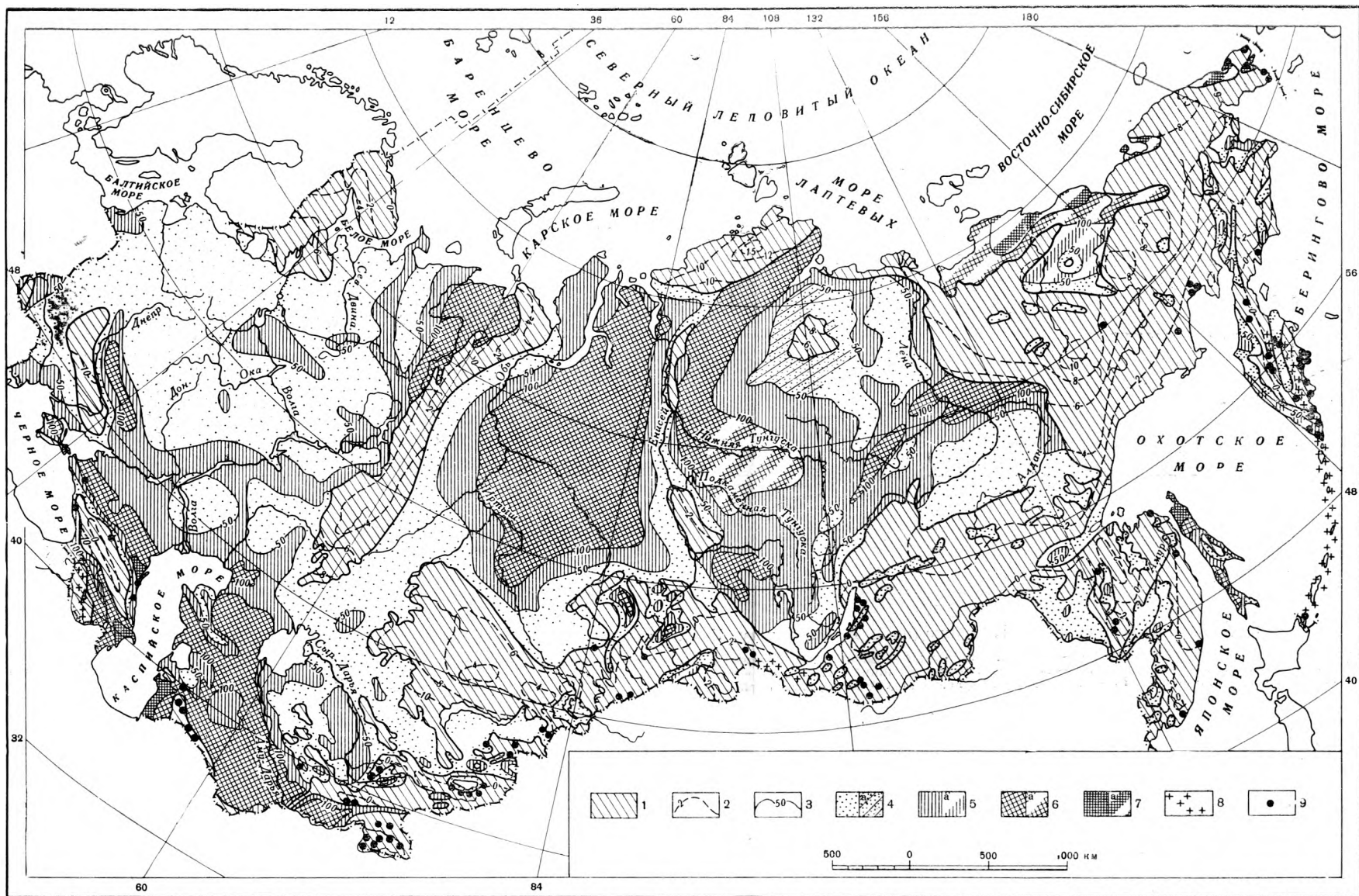


Рис. 16. Распределение температуры по кровле складчатого основания территории СССР (по Ф. А. Макаренко, В. А. Покровскому, Б. Г. Полякову и др.)

1 — горно-складчатые области и кристаллические массивы; 2 — изотермы «нейтрального слоя» в горно-складчатых областях и кристаллических массивах; 3 — геоизотермы по кровле фундамента платформ, плит и крупных предгорных и межгорных прогибов; 4—7 — температурные зоны по кровле фундамента, °С; 4 — менее 50; 5—50—100; 6—100—200; 7 — более 200 (с индексом *a* предполагаемые); 8 — районы современного и четвертичного вулканизма; 9 — крупные группы термальных источников и парогидротерм

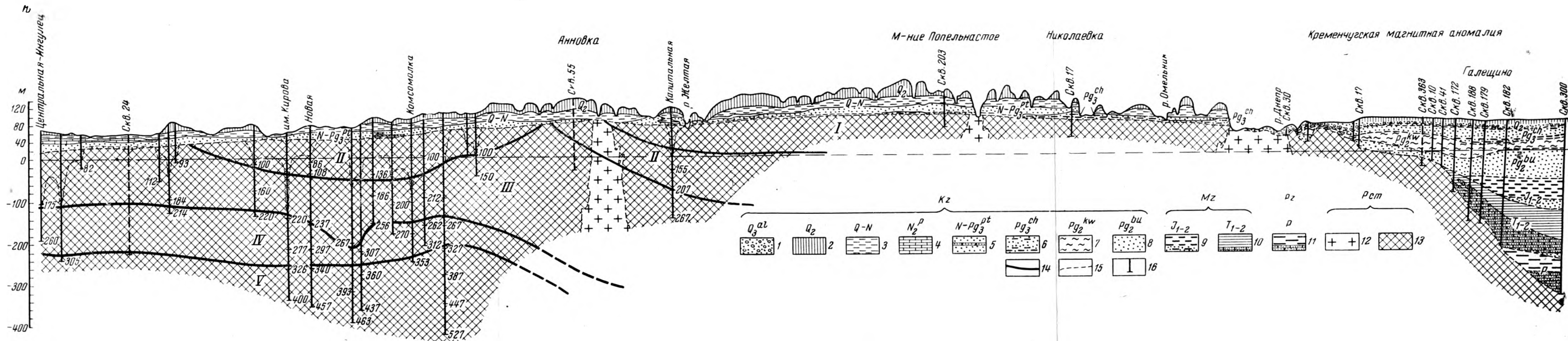


Рис. 17. Гидрогеохимический профиль по линии Ингулец — Анновка — Попельнастое — Галещино (по А. В. Щербакову, И. Л. Князевой, 1957 г.)

1 — аллювиальные отложения; 2 — лёссовидные суглинки; 3 — глины красно-бурые и суглинки; 4 — известняки; 5 — пески с прослоями песчаников; 6 — пески глинистые; 7 — мергели; 8 — пески; 9 — глины с прослоями песков; 10 — пестроцветные глины и песчаники; 11 — глины и песчаники; 12 — граниты; 13 — осадочно-метаморфические породы криворожской серии; 14 — границы химических типов вод; 15 — уровень подземных вод; 16 — шахты и буровые скважины. Х и м и ч е с к и е т и п ы в о д: I — гидрокарбонатно-сульфатные с минерализацией до 5 г/л; II — сульфатно-хлоридные с минерализацией до 10 г/л; III — хлоридно-сульфатные с минерализацией до 50 г/л; IV — хлоридные натриевые воды с минерализацией до 100 г/л; V — то же, с минерализацией до 200 г/л

В пределах Белорусской антеклизы пресные гидрокарбонатные кальциевые воды занимают сравнительно небольшую площадь (около  $7500 \text{ км}^2$ ), где дорифейский фундамент вскрыт скважинами на глубинах 150—200 м. Пресные воды содержатся в гранитах и гнейсах архея и перекрывающих их песках и песчаниках рифея.

Пресные воды Украинского щита отличаются от пресных вод Балтийского щита и Белорусской антеклизы повышенной минерализацией и меньшей однородностью ионно-солевого состава. Изолиния минерализации 1 г/л примерно совпадает с нулевой изогипсой кровли фундамента, смещаясь в юго-западном направлении к дренирующей долине Днепра.

В северо-западной и центральной частях Украинского щита пресные воды связаны в основном с трещиноватыми зонами гранито-гнейсовых комплексов и серии метабазитов дорифейского возраста. Воды этих комплексов образуют единый водоносный горизонт с минерализацией 0,2—1 г/л. Постепенно гидрокарбонатные кальциевые и магниевые воды сменяются в центральных частях щита смешанными водами (гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми, гидрокарбонатно-сульфатными натриевыми и сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатными с переменным катионным составом).

На юге щита, включая и его приазовскую часть, в основном развиты хлоридно-сульфатные кальциевые или сульфатно-хлоридные кальциево-магниевые трещинные воды. Соответственно их минерализация повышается до 3—5 г/л.

В пределах Воронежской антеклизы пресные воды содержатся в трещинах гранитных и серпентинитовых образований и коре их выветривания. По составу они преимущественно гидрокарбонатно-хлоридные натриевые с минерализацией 0,3—1 г/л.

Геохимическая среда области распространения пресных вод характеризуется присутствием активных газов (кислорода, углекислоты) атмосферного происхождения и определяется следующими показателями:  $Eh$  — от +110 до +650 мв, рН — от 4,2 до 8. Вследствие этого пресные воды играют роль окисляющего, выщелачивающего и транспортирующего агента. Концентрация химических элементов в пресных водах зависит главным образом от активности водообмена, в меньшей степени от температуры и давления, которые в этих условиях относительно постоянны. Пресным водам складчатого фундамента свойственны низкие содержания микрокомпонентов. Так, на 1 л воды приходится  $< 0,035 \text{ мг Вг}$ ;  $\leq 0,053 \text{ мг В}$ ; следы лития; йода и стронция нет.

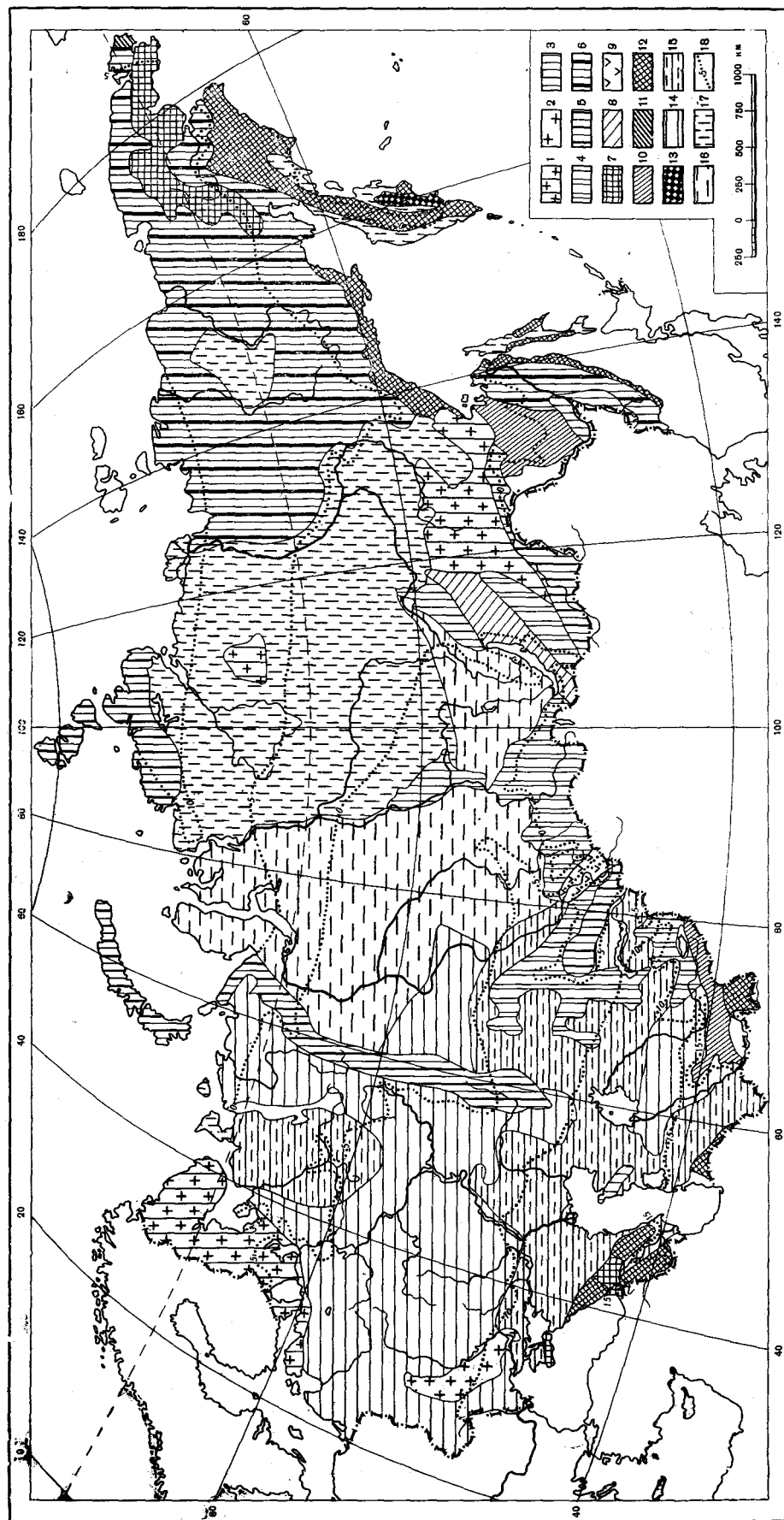
В зоне низких температур и давлений ниже местного базиса залегают солоноватые (1—10 г/л) и соленые (10—50 г/л) воды и рассолы ( $> 50 \text{ г/л}$ ), характеризующиеся значительными скоростями движения, разнообразными ионно-солевым и газовым составами.

Солоноватые воды приурочены к погружающимся под осадочный чехол отложениям складчатого фундамента (абс. отм. от +150 до —100 м) и оконтуривают в плане щиты и выступы (см. рис. 17). Химический состав солоноватых вод чрезвычайно разнообразен.

В гранитах Карельского перешейка на глубинах 100—120 м скважинами вскрыты напорные хлоридные натриево-кальциевые воды с минерализацией 1,7—3,8 г/л и рН 6,8—7,2, а у Онежского озера на глубинах 100—300 м — хлоридные натриевые воды с минерализацией 2,8—5,0 г/л.

На юго-востоке Украинского щита в условиях сухого степного климата на глубинах 20—150 м формируются слабосоленые, хлоридно-сульфатные воды с минерализацией до 3 г/л. Высокой (порядка 100 г/л и более) минерализацией отличаются трещинно-пластовые хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые воды дорифейских осадочно-метаморфических образований Криворожско-Кременчутского железорудного бассейна (рис. 17).





Изолинии 1—10 г/л, прослеживающиеся на склонах Тимана, Белорусской и Воронежской антеклиз, оконтуривают область развития гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатных и хлоридно-сульфатных вод с переменным катионным составом и минерализацией до 10 г/л. Среди них встречаются **лечебные воды** (железистые, гипсовые, сероводородные, углекислые и др.), состав которых определяется составом вмещающих горных пород.

Соленые воды (10—50 г/л) и рассолы (50—100 г/л) в зоне низких температур располагаются на склонах тех же положительных структур кристаллического фундамента, но соответственно на более низких гипсометрических уровнях (от —100 до —1000 м). Для этих вод характерен затрудненный водообмен; по ионно-солевому составу они относятся главным образом к сульфатно-хлоридным натриевым и хлоридным натриево-кальциевым и иногда содержат бальнеологически ценные микрокомпоненты.

Вопросы формирования ионно-солевого состава подземных вод кристаллических щитов и выступов довольно сложны и еще далеко не разрешены. Тем не менее некоторые сведения по этим вопросам имеются, и на их рассмотрении следует кратко остановиться.

В зоне низких температур и давлений на поверхности складчатого фундамента, как уже указывалось выше, распространены воды различных типов — от пресных (гидрокарбонатных) до высококонцентрированных (хлоридных натриевых). Эти воды, характеризующиеся окислительным или переходным режимом, активно участвуют в разрушении магматических, метаморфических и иных пород, выщелачивают из них и переводят в раствор железо, марганец, медь и другие, в том числе редкие элементы.

Так, в образовании щелочных вод кристаллического фундамента под воздействием вод и атмосферной углекислоты основную роль играют процессы выветривания гранитов, содержащих натрий. Этот же процесс определяет образование гидрокарбонат-иона. Появление гидрокарбонатных кальциевых и гидрокарбонатных магниевых вод связано с растворением  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в присутствии  $\text{CO}_2$ .

Содержание хлоридных солей в водах верхних частей разрезов Балтийского щита и приосевой части Тимана, характеризующихся хорошей промытостью, связано, по-видимому, с приносом солей атмосферными осадками. Присутствие хлоридных вод повышенной солености в пределах

Рис. 18. Термогидрогеохимическая карта зоны гипергенеза территории СССР

I — области глубокого гипергенеза и активного водного круговорота на территории кристаллических щитов и расчлененных горно-складчатых сооружений  
 Зона холодных ( $T < 20^\circ \text{C}$ ), преимущественно трещинно-жильных подземных вод окислительной геохимической обстановки (I): 1 — воды современного метеорного происхождения, пресные, гидрокарбонатные, в области раскрытой дорифейской складчатости, глубина залегания до 100—1500 м; 2 — то же, часто слабominерализованные (M до 3—5 г/л), сульфатные и хлоридно-сульфатные; 3 — то же, в области байкальской складчатости, глубина залегания 500—1500 м; 4 — то же, в области каледонской складчатости, глубина залегания до 1000 м и более; 5 — то же, в области герцинской складчатости, глубина залегания до 1000 м; 6 — то же, в области мезозойской складчатости, глубина залегания 1500—2000 м; 7 — то же, в области кайнозойской (альпийской и камчатской) складчатости, глубина залегания до 3000 м и более; Зона локальным преимущественно жильным развитием термальных вод окислительной и переходной геохимической обстановки (I): 8 — воды, медленно обновляемые, пресные, реже слабominерализованные (M до 2—3 г/л), различного ионного состава (преимущественно натриевого), в области байкальской складчатости, глубина залегания до 10 000 м; 9 — то же, в области каледонской складчатости; 10 — то же, в области герцинской складчатости; 11 — то же, в области мезозойской складчатости; 12 — то же, в области кайнозойской складчатости; 13 — парогидротермы в области современного вулканизма.  
 II — области неглубокого гипергенеза поровых и трещинно-поровых обводненных образований (преимущественно в его верхней части). Зона холодных ( $T < 20^\circ \text{C}$ ) подземных вод окислительной геохимической обстановки (II): 14 — воды пресные, преимущественно гидрокарбонатные, распространены повсеместно на глубине 100—150 м, иногда 300 м; 15 — воды пресные и слабominерализованные (M до 3—5 г/л), распространены до глубины 50—100 м, встречаются спорадически, чередуясь по площади с водами повышенной минерализации; 16 — воды пресные, встречаются в талых или под мерзлотой, глубина залегания до 300 м; 17 — площади, не изученные в термогидрогеохимическом отношении; 18 — изотермы

Таблица 21  
Термогеохимическая характеристика подземных вод кристаллических щитов и выступов

Местонахождение и наименование водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Температура, °С	pH	Еh, мв	Газовый состав вод	Формула Курлова	Содержание микрокомпонентов, мг/л						Na Cl	Cl Br		
								Br	J	B	Sr	F	Li				
Соловецкие острова, скв. 5	51	—	3	6,9	+458	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,15</sub> $\frac{Cl76HCO_321}{(Na+K)83Ca12}$	0,035	Нет	Следы	Нет	0,0253	—	1,01	—		
Карельская АССР, г. Тахтарвумчорр, источник	—	Хибиниты, А	4	6,7	+350	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,07</sub> $\frac{HCO_347Cl41}{(Na+K)88Ca7}$	Следы	То же	Нет	То же	0,001	Нет	2,01	—		
Карельская АССР, г. Питъяранта, шахта Омелянов-1	12	Кварциты, Pt	3	4,2	+650	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,18</sub> $\frac{SO_441HCO_340Cl19}{Ca40(Na+K)39Mg15}$	»	»	»	То же	»	»	0,080	То же	2,00	
г. Петрозаводск, Марциальные Воды, скв. 3К	5	—	5	6,0	+135	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,53</sub> $\frac{SO_467HCO_331}{Mg35Fe34Ca27}$	»	»	»	Следы	Следы	0,0003	0,000014	1,01	—	
Мурманская область, Кировск	123	Сиециты, А	2	7,3	+314	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,04</sub> $\frac{HCO_398}{(Na+K)91}$	Нет	»	»	То же	То же	0,495	0,0003	—	—	
Ленинградская область, Выборг	101	Граниты рапакиви, А	5	7,4	+296	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,5</sub> $\frac{HCO_397}{(Na+K)92}$	То же	»	»	»	»	»	0,38	0,00006	—	—
Архангельская область, с. Пушлахта	113	Граниты, А	7	7,8	+141	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>2,5</sub> $\frac{Cl75HCO_324}{(Na+K)92}$	—	Следы	0,4130	0,0071	0,134	0,00514	1,6	—		
В 20 км к западу-юго-западу от г. Плесецк, Архангельская область	72,3	Амфиболиты, Pt	4	7,1	+133	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>5,23</sub> $\frac{SO_450Cl49}{(Na+K)49Ca36Mg15}$	Нет	Нет	Следы	Следы	0,069	Нет	1,12	—		
В 20 км к югу от г. Архангельска	664—670	Граниты, А	12	6,2	-129	N <sub>2</sub>	M <sub>69,4</sub> $\frac{Cl}{(Na+K)Ca}$	43,1	Следы	1,69	10,85	0,215	0,062	0,79	—		
Архангельская область, ст. Коноша	1030—1080	Метаморфизованные кварцевые песчаники и сланцы, Pt	9	6,5	+057	N <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	M <sub>118</sub> $\frac{Cl100}{(Na+K)63Ca25Mg12}$	320,5	1,27	3,11	19,47	0,017	0,315	0,64	218		

Таблица 21 (окончание)

Местонахождение и наименование водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Температура, °С	pH	Еh, мв	Газовый состав вод	Формула Курлова	Содержание микрокомпонентов, мг/л						Na Cl	Cl Br
								Br	J	B	Sr	F	Li		
Белгородская область, с. Гостищево	467—485	Граниты, Pt	16,8	7,7	+213	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>0,6</sub> $\frac{HCO_352Cl46}{(Na+K)82Mg10}$	Нет	Нет	Следы	Нет	0,0216	Нет	1,78	—
Воронежская область, с. Шукавка, скв. 1	300—439	Серпентинизированные перидотиты и серпентиниты, Pt	15	6,9	—	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>5,3</sub> $\frac{Cl97}{(Na+K)60Ca30}$	—	—	—	»	0,0198	—	0,61	—
Орловская область, г. Новосиль	350	Граниты и кора выветривания, А	14,5	7,5	+197	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>3,6</sub> $\frac{SO_454Cl42}{(Na+K)80Mg14Ca6}$	Нет	Нет	Следы	»	0,03452	—	1,90	—
Брянская область, Сругова Буд., скв. 3345	530	А + Pt	17	—	—	N <sub>2</sub>	M <sub>22,2</sub> $\frac{Cl58SO_437}{(Na+K)81Ca16}$	37,0	—	—	—	—	—	1,39	—
Воронежская область, Горисоглебск	565—608	Алевролитовые песчаники, ружско-мосоловский горизонт	23	6,9	+134	N <sub>2</sub>	M <sub>79,2</sub> $\frac{Cl100}{(Na+K)53Ca31Mg15}$	277	0,210	—	—	—	Следы	0,54	—
Тамбов, опорная скважина	864—884	Граниты, А	22	6,8	+113	N <sub>2</sub>	M <sub>99,6</sub> $\frac{Cl99}{(Na+K)48Ca36Mg16}$	24,1	Следы	—	—	—	То же	0,48	—
Минская область, ст. Зеленая	420—456	Песчаники, Pt	15	7,2	+241	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	M <sub>4,0</sub> $\frac{Cl63SO_420}{(Na+K)92Ca4}$	Следы	Нет	Следы	Следы	0,32	Нет	1,44	—
Могилевская область, Бобруйск	290	Песчаники, Rf	11,5	7,2	+216	N <sub>2</sub>	M <sub>14,5</sub> $\frac{Cl82SO_416}{(Na+K)70Ca18}$	2,1	0,0002	0,44	3,0	0,75	То же	0,86	3437
Вильнюс, опорная скважина	500	Песчаники, Rf	16,4	7,1	+168	N <sub>2</sub>	M <sub>21</sub> $\frac{Cl84SO_415}{(Na+K)65Ca18Mg17}$	5	—	Следы	—	Следы	Следы	0,78	2148
Минск, опорная скважина	476—513	Песчаники, Pt + Rf	11	7,3	+213	N <sub>2</sub>	M <sub>27</sub> $\frac{Cl86SO_412}{(Na+K)79Ca14}$	0,02	0,0004	0,808	—	—	—	0,92	4257
Витебская область, г. Орша, опорная скважина	608—1100	Песчаники, Rf	17,5	6,8	+49	N <sub>2</sub>	M <sub>73,7</sub> $\frac{Cl94SO_46}{(Na+K)82Ca11}$	119,2	0,220	1,20	—	0,34	Следы	0,86	357

Балтийского щита, по данным М. А. Гатальского (1954), обусловлено подъемом по тектоническим трещинам высоконапорных минерализованных вод из более глубоких слоев (в Ильменской впадине, Северной Прибалтике, вдоль берегов Белого моря и в других местах).

В пределах Украинского щита и Воронежской антеклизы те же хлоридные воды образуются под воздействием сухого климата, который способствует накоплению в них солей, поступающих из атмосферы. Резкое повышение общей минерализации вод в области неглубокого залегания складчатого фундамента связано преимущественно с процессами выщелачивания и растворения кристаллов гипса, галита и других солей, присутствующих в водовмещающих породах, а также расслоения вод по их плотности.

Формирование типичных сульфатных вод происходит путем постепенной метаморфизации солевого состава гидрокарбонатных и смешанных вод. По мере повышения общей минерализации в процессе движения подземных вод гидрокарбонатно-сульфатные воды, как правило, переходят в сульфатные, что сопровождается выделением из раствора карбоната кальция и частично гипса.

Гораздо сложнее формируются сульфатные натриевые воды, встречающиеся в зонах погружения складчатого фундамента под осадочный чехол. В пределах Русской платформы, по Н. К. Игнатовичу (1948), нет оснований предполагать присутствие в породах первичных солей сернокислого натрия, так как ни в девоне, ни в перми такие соли в виде осадков не встречены. Образование сульфатных натриевых вод в этих условиях, по-видимому, связано с постепенной метаморфизацией сульфатных кальциевых вод, контактирующих с глинистыми породами, в которых происходит обменная реакция с замещением натрия кальцием и переходом первого в водный раствор.

#### Состав термальных вод складчатых областей

Особенно широкое распространение термальные воды имеют в зоне альпийской складчатости и ее периферических частях, где создаются благоприятные условия для проникновения атмосферных вод и разгрузки нагретых напорных терм по глубоким трещинам. Наибольшей известностью пользуются азотные щелочные термы Кавказа (Грузинская, Азербайджанская ССР), Тянь-Шаня, Забайкалья, Алтая, Саян и Дальнего Востока (Хабаровский и Приморский края). Большинство из них хорошо изучены и используются в настоящее время для лечения на курортах.

К числу хорошо известных месторождений термальных вод принадлежат Кульдур, Ходжа-Оби-Гарм, Ак-Су, Талая, Горячинск, Алма-Арасан, Таярыс, Дзелинда, Иссых-Ата, Ташкент, Джелал-Абад, Белокуриха, Талан, Камчатские азотные термы и др. Азотные щелочные термы расположены в горно-складчатых областях с преимущественным развитием тектонически раздробленных кристаллических пород.

Характерная черта складчатых областей — локальное распространение термальных вод, приуроченных к линейно вытянутым зонам крупных дизъюнктивных нарушений. Вне этих зон массивы, образованные в различной степени метаморфизованными и собранными в складки горными породами, сложно сочленяющимися с изверженными и эффузивными породами, бесперспективны для поисков термальных вод. Но и дизъюнктивные нарушения не всегда перспективны для поисков термальных вод. Лишь те из них, которые испытали воздействие новейшей тектоники и вновь открылись на большую глубину или вновь образовались в результате интенсивных молодых тектонических движений, могут рассматриваться как перспективные для поисков термальных вод. Обычно вдоль этих нарушений фиксируются выходы термальных источников и парогидротерм. Весьма характерно, что в таких районах наблюдается высокая сей-

смичность, свидетельствующая о продолжении активного формирования горных систем.

Как отмечают А. М. Овчинников (1963), Н. И. Толстихин (1938) и В. Н. Попов (1959), выходы терм приурочены обычно к глубоким молодым тектоническим разломам в пределах складчатых областей и по периферии платформ. Особенно многочисленны термальные источники этого типа в областях современного вулканизма (Камчатка, Курильские острова и др.).

Небольшая, как правило, минерализация азотных щелочных терм объясняется циркуляцией этих вод в изверженных, трудно выщелачиваемых породах; высокая температура — аномальными геотермическими условиями, наиболее ярко выраженными в районах современного и недавнего вулканизма, а также наличием глубоких тектонических разломов, выводящих подземные воды с больших глубин.

Недостаточно разработанная еще в настоящее время теория гидродинамики термальных вод в трещиноватых породах приводит обычно к весьма схематичному и однообразному толкованию их циркуляции. По данным А. М. Овчинникова (1963), часто крупные массивы изверженных пород, например гранитов, представляют собой единый анизотропный бассейн трещинных вод, с одним крупным очагом разгрузки на наиболее низком гипсометрическом уровне — на участках пересечения зоны тектонических трещин глубокими ущельями (гранитные массивы Алтая — Белокуриха, Рахмановские Ключи, Абакан).

На примере термальных источников Тянь-Шаня и Памира Н. М. Проконенко (1932 г.) пришел к заключению о том, что почти все эти источники связаны с наиболее молодыми разломами второго порядка, расположенными перпендикулярно к линии надвигов. Преобладающее количество таких разломов имеет северо-западное и северо-восточное простирания.

По геологическим условиям месторождения азотных щелочных терм можно разделить на несколько типов:

а) связанные преимущественно с кристаллическими образованиями (гранитными массивами — Кульдур, Ходжа-Оби-Гарм, Ак-Су и др.; туфогенными породами — Талая, Абастумани и др.; гранитами и древними метаморфическими породами — Горячинск, Алма-Арасан и др.);

б) связанные с терригенными отложениями краевых частей артезианских бассейнов (Ташкент, Сары-Агач и др.);

в) связанные с вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами (Паратунские и др.).

Приведем несколько характеристик основных, наиболее изученных месторождений азотных щелочных терм.

Одной из основных особенностей азотных термальных вод является высокое содержание в них кремнекислоты и повышенная щелочность (рН 8—10). При этом содержание кремнекислоты с повышением температуры соответственно возрастает. В наиболее высокотермальных слабоминерализованных водах (Камчатские азотные термы) ее содержание доходит до 180 мг/л.

По химическому составу азотные щелочные слабоминерализованные (до 2 г/л) термальные воды обычно разделяются на пять типов: а) гидрокарбонатно-хлоридные натриевые; б) гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные натриевые; в) сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые; г) сульфатно-хлоридные натриевые и д) хлоридные натриевые.

Первый тип азотных щелочных вод составляет наиболее обширную группу и характеризуется высокой щелочностью (рН 8,1—9,3) и небольшой (от 0,2 до 0,5 г/л) минерализацией (табл. 22). Содержание на 1 л воды: фтора — от следов до 15 мг, йода — следы, бора — от 0,3 до 20 мг, брома — следы, кремнекислоты — от 15 до 148 мг. Дебиты отдельных скважин достигают 1900 м<sup>3</sup>/сутки. Наиболее типичными термами этого

химического типа являются месторождения Кульдур, Талая, Ходжа-Оби-Гарм, Ак-Су, Быльринск и др.

Второй тип азотных щелочных вод имеет минерализацию от 0,2 до 1 г/л. В 1 л воды содержится: фтора — от следов до 5 мг, йода — следы, бора — от 0,06 до 14 мг, брома нет, кремнекислоты — от 70 до 121 мг; рН изменяется от 8 до 9,3,  $t = 36,5-80^{\circ}\text{C}$ . К этому типу азотных терм можно отнести источники Юш-Быльдыр, Амга, Алма-Арасан и др.

Третий тип азотных щелочных вод имеет минерализацию от 0,1 до 1,0 г/л. Содержание на 1 л воды: фтора — следы, йода нет, бора — от следов до 6 мг, брома — следы, кремнекислоты — от 68 до 76 мг; рН — 8,2—9,3;  $t = 38-75^{\circ}\text{C}$ . Воды этого типа встречены в Горячинске, Алма-Арасане, Тайрысе, Хоргоске, Дзилинде и др.

Четвертый тип азотных щелочных вод с минерализацией 1—1,2 г/л. Содержание на 1 л воды: фтора — до 30 мг, йода — следы, бора — до 15 мг, брома — следы, кремнекислоты — от 11 до 237 мг; рН — 8,1—8,6. Воды этого типа характерны для Камчатки (источники Большие Банные, Паратунские, Апопельские и др.).

Пятый тип азотных щелочных вод генетически связан с осадочными отложениями, формируется в результате катионного обмена между инфильтрационными водами атмосферного происхождения, длительное время циркулирующими в осадочных породах, содержащих морской ионно-солевой комплекс. Минерализация этих вод довольно различна. Так, Камчатские гейзеры и другие наиболее горячие источники (Паужетские, гейзеры р. Гейзерной и др.) содержат солей не более 3 г/л, в то время как некоторые азотные термы Чукотки и Средней Азии (Джеты-Огуз и др.) характеризуются более повышенной минерализацией — от 13 до 32—35 г/л. По предположению В. В. Иванова (1964), минеральные воды этого типа связаны с выщелачиванием соленосных лагунных отложений.

По генетическому коэффициенту хлоридные натриевые азотные щелочные термы приближаются к морским ( $\frac{C}{Br} = 330$ ). Их специфической особенностью является резко повышенное содержание кремнекислоты (до 388 мг/л) и высокая температура (95—100°С). Более высокое отношение  $\frac{Cl}{Br}$  в Камчатских термах по сравнению с морской водой вулканологи объясняют влиянием термальных процессов, так как хлоридные натриевые источники обычно выходят в зоне активных проявлений вулканизма (Паужетские, Долина Гейзеров и др.). Судя по белым выцветам сернокислых солей вокруг грифонов гейзеров в сухую погоду и выделению сульфатных газов на участке их вывода, с этим предположением можно согласиться.

Однако следует отметить, что, по мнению С. И. Набоко (1961 г.), эти кислые выцветы солей отлагаются не из щелочных — хлоридных натриевых вод, а из более минерализованных кислых растворов, образующихся в результате растворения кислых сульфатных газов, которые выделяются из многочисленных отверстий вокруг основных грифонов гейзеров. Проявление сульфатных выделений на участках выхода щелочных хлоридных натриевых источников выражается также, по мнению С. И. Набоко, в пропитывании сульфатами химически разложенных до стадии тонких пластичных глин окружающих горных пород.

Таким образом, на Камчатке условно можно выделить два вида азотных щелочных вод: не связанных с вулканической деятельностью и косвенно отражающих влияние вулканических процессов, накапливающихся на эти воды в зоне выхода на поверхность.

К первому виду можно предположительно отнести воды источников Начикинских, Малкинских горячих, Паратунских, Больших Банных и др.; ко второму — Паужетских, Озерновских и, предположительно, Кировских.

Таблица 22

Краткая характеристика азотных слабоминерализованных щелочных терм

Местонахождение и наименование водопункта	Водоносные породы и их возраст	Дебит, м <sup>3</sup> /с	Температура воды, °С	рН	Минерализация, г/л	Формула Курлова	Газовый состав воды	Содержание Н <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> , г/л
Азотные гидрокарбонатно-хлоридные натриевые термы								
Кульдур, скважина	Граниты, Pz <sub>3</sub> . . . . .	1900	72,5	9,3	0,35	$\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 46\text{Cl} 1\text{F} 15}{(\text{Na} + \text{K}) 95}$	N <sub>2</sub>	0,108
Талая, скважина	Сланцы, порфириты, Tz <sub>3</sub>	500	94,0	9,1	0,5	$\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 46\text{Cl} 138}{(\text{Na} + \text{K}) 94}$	N <sub>2</sub>	0,136
Ходжа-Оби-Гарм, скважина	Граниты, Pz <sub>2</sub> . . . . .	500	98	8,6	0,40	$\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 48\text{Cl} 138}{(\text{Na} + \text{K}) 89}$	N <sub>2</sub>	0,148
Ак-Су, источник 4	Граниты, Pz . . . . .	604	41	8,3	0,3	$\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 50\text{Cl} 126}{(\text{Na} + \text{K}) 94}$	N <sub>2</sub>	—
Быльринск, скважина	Граниты, Pt . . . . .	100	44,5	8,1	0,2	$\frac{(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 84\text{Cl} 113}{(\text{Na} + \text{K}) 96}$	N <sub>2</sub>	—
Азотные сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые термы								
Горячинск, скважина	Граниты, гнейсы, мигматиты, А, Pt <sub>3</sub> . . . . .	2000	55	9,3	0,6	$\frac{\text{SO}_4 8\text{HCO}_3 1\text{Cl}_5}{(\text{Na} + \text{K}) 86\text{Ca} 13}$	N <sub>2</sub>	0,068

Таблица 22 (окончание)

Местонахождение и наименование водоунита	Водоносные породы и их возраст	Дебит, м <sup>3</sup> /сутки	Температура воды, °С	pH	Минерализация, г/л	Формула Курлова	Газовый состав воды	Содержание H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , г/л
Алма-Арасан	Диориты, граниты, порфириты, Pz . . . . .	520	38	9,6	0,25	$\frac{SO_4 54 (HCO_3 + CO_3) 42 Cl 16}{(Na + K) 94 Ca 5}$	N <sub>2</sub>	0,073
Тайрыс, скважина	Граниты, сиениты, Сп	691,2	47	9,0	0,4	$\frac{SO_4 65 (CO_3 + HCO_3) 30 Cl 15}{(Na + K) 94 Ca 5}$	N <sub>2</sub> , HS <sup>-</sup>	—
Хоргосск, скважина	Граниты, Сп . . . . .	150	49,5		0,3	$\frac{SO_4 64 HCO_3 20 Cl 15}{(Na + K) 87 Ca 11}$	N <sub>2</sub> , HS <sup>-</sup>	0,076
Дзелида, скважина	Граниты, карбонатные породы, Pt . . . . .	1296	44,5	8,6	0,2	$\frac{SO_4 65 HCO_3 26 Cl 16}{(Na + K) 83 Ca 5}$	N <sub>2</sub>	—
Горячинск, скважина	Граниты, Pt . . . . .	200	75	8,2	1,0	$\frac{SO_4 75 HCO_3 13 Cl 12}{(Na + K) 88 Ca 10}$	N <sub>2</sub>	—
Азотные гидрокарбонатно-сульфатные натриевые термы								
Ташкент, скважина	Песчано-глинистая толща, Сг <sub>1</sub> . . . . .		53	8,2	1,0	$\frac{HCO_3 59 SO_4 24 Cl 17}{(Na + K) 95}$	N <sub>2</sub>	0,057
Сеюйск, скважина	Граниты, Pt . . . . .	400	55	8,1	0,3	$\frac{HCO_3 SO_4 24 Cl 17}{(Na + K) 95}$	N <sub>2</sub>	—

Таблица 23

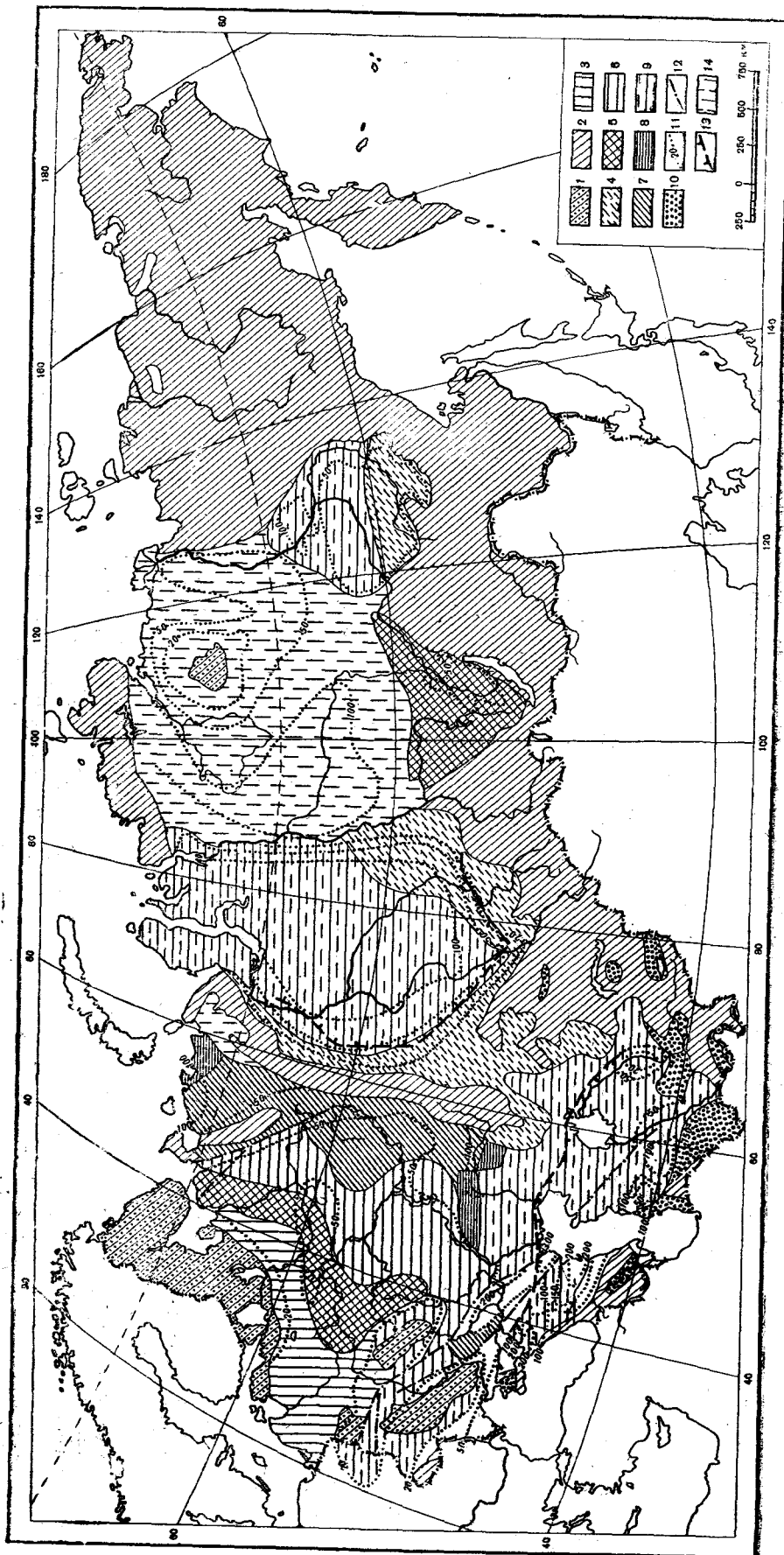
Сведения об азотных термальных водах

Место отбора пробы	Породы, возраст	Температура, °С	pH	Форма выражения анализа	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Σ	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HS <sup>-</sup>
Южный Тянь-Шань, Ходжа-Оби-Гарм	Граниты, Pz <sub>2</sub>	58	8,5	г/л	0,0034	0,0731	0,0022	0,0087		—	0,0330	—	0,0613	—
				мг-экв	0,08	3,18	0,18	0,43	3,90	—	0,95	—	1,27	—
				% экв	2,05	81,54	4,62	11,02	100,0	—	24,85	—	32,56	—
Верхояно-Колымская горная система, пос. Талая	Сланцы, T <sub>3</sub>	90	9,1	г/л	0,0127	0,1119	0,0020	0,0037		0,0009	0,0738	0,0002	0,0234	0,0049
				мг-экв	0,32	4,8	0,16	0,18	5,53	0,04	2,03	—	0,48	0,148
				% экв	5,8	88,1	2,3	3,2	100,0	0,7	37,6	—	8,7	2,7
Забайкалье, Горячинск	Гнейсы, мигматиты, А	54	9,32	г/л	0,0016	0,1486	0,0008	0,0202		—	0,0124	—	0,3132	0,0009
				мг-экв	0,04	6,46	0,06	1,01	7,57	—	0,35	—	6,52	0,03
				% экв	0,53	85,34	0,79	13,34	100,0	—	4,62	—	86,13	0,40

Таблица 23 (окончание)

Место отбора пробы	Породы, возраст	Температура, °С	pH	Форма выражения анализа	CH <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Σ	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Формула Курлова
Южный Тянь-Шань, Ходжа-Оби-Гарм	Граниты, Pz <sub>2</sub>	58	8,5	г/л	—	0,0337	0,010	0,0001	—	—		0,1442	M <sub>0,4</sub> $\frac{(HCO_3 + CO_3) 42 SO_4 33 Cl 25}{Na 82 Ca 11}$
				мг-экв	—	1,37	0,30	—	—	3,90	—		
				% экв	—	35,14	7,20	—	—	100,0	—		
Верхояно-Колымская горная система, пос. Талая	Сланцы, T <sub>3</sub>	90	9,1	г/л	0,0002	0,1239	0,0090	0,0339	0,0001	—		0,1017	M <sub>0,5</sub> $\frac{(HCO_3 + CO_3) 42 Cl 38 SO_4 49}{Na 88}$
				мг-экв	0,012	2,03	0,30	0,44	—	5,53	—		
				% экв	0,2	36,7	5,4	3,0	—	100,0	—		
Забайкалье, Горячинск	Гнейсы, мигматиты, А	54	9,32	г/л	0,0003	0,0125	0,0015	0,0227	0,0002	0,0018		0,0499	M <sub>0,6</sub> $\frac{SO_4 86 Cl 15}{Na 85 Ca 13}$
				мг-экв	0,02	0,205	0,05	0,33	—	0,035	7,53	—	
				% экв	0,26	2,71	0,66	4,76	—	0,46	100,0	—	





Вероятно, раньше эти источники были сольфатарами и уже в дальнейшем при длительном химическом взаимодействии с окружающими породами воды их нейтрализовались и стали щелочными.

На эту возможность указывают вышеописанные сульфатные проявления в виде выделений кислых газов в непосредственной близости к основным грифонам. На переход кислых растворов, насыщенных сильными анионами, в щелочных в результате взаимодействия с окружающими породами указывал А. Е. Ферсман (1939) и другие исследователи. Карбонатные породы в значительной степени замедлили этот переход.

Весьма возможно, что Малкинские горячие источники, характеризующиеся в основном карбонатным составом вод и расположенные в зоне развития холодных и горячих углекислых терм, также генетически связаны с сольфатарами. Выпадение кремниевой кислоты, осаждающейся на стенках трещин, способствовало, вероятно, нейтрализации вод и переходу в щелочный тип.

В заключение краткой характеристики химического состава хлоридно-натриевых терм следует отметить присутствие в них различных микроэлементов. Например, многие термальные азотные щелочные источники (Белокуриха, Ходжа-Оби-Гарм и др.) отличаются повышенным содержанием радона, что объясняется благоприятными гидрогеологическими условиями их обогащения этим газом (табл. 23).

Камчатские азотно-щелочные термы практически не радиоактивны и характеризуются повышенным количеством мышьяка (до 1 мг/л), что связано, по мнению В. В. Иванова, с выщелачиванием вулканогенных пород, содержащих в повышенных количествах мышьяковистые соединения.

Из других химических соединений, отмеченных в некоторых азотных щелочных термах Камчатки, можно упомянуть аммоний, который, по-видимому, связан с выделениями газов из вулканических инталайций.

#### Состав термальных вод некоторых артезианских бассейнов

Среди термальных вод артезианских бассейнов с окислительным режимом можно выделить воды умеренных и повышенных температур.

**Воды умеренных температур.** Подземные воды умеренных температур по содержанию основных компонентов относятся в большей своей части к хлоридному натриевому, а также к гидрокарбонатному натриевому, хлоридному кальциевому и сульфатному натриевому типам. Минерализация их изменяется от 0,2—0,3 до 10 г/л.

Умеренно термальные воды распространены преимущественно в областях мезо-кайнозойской складчатости и, в частности, в Азово-Кубанском, Рионо-Куринских, Сырдарьинском, Ферганском, Иссыккульском, Чуйском, Илийском, а также Забайкальских артезианских бассейнах (рис. 19). В Азово-Кубанском артезианском бассейне пресные воды умеренных

Рис. 19. Термогидрогеохимическая карта зоны эпигенеза территории СССР.

I. Области незначительного развития эпигенеза.

1 — кристаллические щиты и выступы фундамента; 2 — горно-складчатые области.

II. Области преимущественного развития эпигенеза в поровых и трещинно-поровых обводненных образованиях осадочного чехла

Зоны регрессивного эпигенеза (II) (склоны бассейнов холодных, реже термальных, минерализованных и рассольных вод переходной геохимической обстановки); 3 — площади развития основных водоносных комплексов в докембрийских отложениях и др.; 4 — то же, в юрских и меловых отложениях; зоны прогрессивного эпигенеза (II) (бассейны термальных минерализованных и рассольных хлоридных вод восстановительной обстановки); 5 — площади развития основных водоносных комплексов кембрийских отложений (и частично ордовинско-силурийских); 6 — то же, в девонских отложениях; 7 — то же, в карбоновых отложениях; 8 — то же, в пермо-триасовых отложениях; 9 — то же, в юрских и меловых отложениях; 10 — то же, в палеогеновых отложениях; 11 — изотермы на поверхности фундамента платформ; 12 — границы зон разломов; 13 — границы районов возможного самоизлива термальных вод; 14 — не изученные.

температур имеют весьма ограниченное распространение. Они вскрыты только в районе Краснодара и Армавира, в первом случае — в древнеаллювиальных отложениях, во втором — в песчаниках палеоцена. Химический тип их гидрокарбонатный натриевый, минерализация 0,5 г/л. Есть основания предполагать, что в районе Краснодара и западнее его по р. Кубани (наиболее глубокая часть Западно-Кубанского прогиба) зона пресных горячих вод (до 45—50°С) захватывает и нижележащие песчано-глинистые отложения понтического и киммерийского ярусов.

В Рионо-Куринской системе артезианских бассейнов воды умеренных температур встречаются в Рионской депрессии, в отложениях миоцено-плиоцена. Они приурочены к высокопроницаемым пластам геологического разреза в пределах раскрытых структур. Сведения об этих водах имеются по двум месторождениям — Тбилисскому и Иорскому. На Тбилиском гидротермальном месторождении минерализация вод составляет 0,3—0,7 г/л, при доминирующем содержании хлоридов и сульфатов натрия. Наряду с основными компонентами в больших количествах в них присутствует гидросульфид, среда щелочная, из сопутствующих газов обнаружен метан. На Иорской разведочной площади пресные горячие воды относятся к сульфатному натриевому типу, минерализация их — 0,3—0,4 г/л.

В Сырдарьинском артезианском бассейне пресные воды умеренных температур широко распространены в меловых отложениях, слагающих Приташкентскую впадину. Минерализация их по данным опробования скважин в Тамерлановке, Ишан-Кургане и Сары-Агаче составила 0,5—0,82 г/л. Химический тип вод гидрокарбонатный натриевый (при содержании сульфатов до 20 и хлоридов 15 экв. %). Из микрокомпонентов в повышенном количестве присутствуют кремнекислота (до 25—30 мг/л), марганец, молибден, литий, медь, цинк, титан, алюминий, хром, стронций и барий. Среди свободно выделяющихся газов обнаружен азот (до 80—90% по объему), углекислота и, что весьма редко, наблюдается кислород. Воды относятся к слабощелочным (рН 7,5—8,0).

В Ферганском артезианском бассейне пресные воды умеренных температур получили распространение в отложениях бактрийского яруса (неоген). Минерализация их, по данным опробования скважин в станице Вановской и Избаскенте, составила 0,7—0,8 г/л.

В Кузнецком артезианском бассейне солоноватые воды умеренных температур получили развитие в отложениях пермокарбона. По данным опробования скважин на Южно-Борисовской разведочной площади, минерализация их не превышала 2 г/л, химический тип — хлоридно-гидрокарбонатный натриевый, содержание гидрокарбонатов достигает 30 экв.%. Не исключена возможность, что в центральной части бассейна наряду с солоноватыми будут встречены и слабосоленые термальные воды.

**Воды повышенных температур.** Подземные воды повышенных температур по химическому составу относятся к гидрокарбонатному натриевому, сульфатному натриевому, сульфатному кальциевому и хлоридному натриевому типам. Минерализация их составляет от 0,3 до 10 г/л, иногда больше. На территории СССР они распространены в Терско-Кумском, Сырдарьинском, Селенгинском, а по прогнозным данным, и в Иссыккульском артезианских бассейнах.

В Терско-Кумском артезианском бассейне пресные воды повышенных температур были встречены на Новогрозненской и Нагутской разведочных площадях, в первом случае при вскрытии отложений миоцена, во втором — нижнего мела (аптский водоносный горизонт). Глубины вскрытия составили соответственно 1261—1263 и 1374—1397 м. По солевого составу воды относятся к гидрокарбонатному натриевому типу, минерализация их — 0,78—0,98 г/л, из микрокомпонентов в повышенных количествах присутствует кремнекислота. Ограниченность фактических данных не позволяет сделать какие-либо выводы об условиях формирования

этих вод и их распространения по площади. Вероятнее всего, своим нахождением на больших глубинах они обязаны тектоническим разломам, имеющим непосредственную связь с областями питания.

В Сырдарьинском артезианском бассейне пресные и слабосоленоватые воды повышенных температур получили широкое развитие в Приташкентской и Арысьской впадинах в отложениях верхнего мела. Однако не исключена возможность, что они будут встречены и в других частях бассейна, как в верхнемеловых, так и нижележащих отложениях мезозоя. По данным опробования скважин в г. Ташкенте, с. Кибрае и в районе г. Арыси, минерализация их составляет 0,80—1,5 г/л, химический состав — гидрокарбонатный и сульфатный натриевый при содержании хлоридов до 30 экв.%. В повышенных количествах в них присутствует кремнекислота (до 56 мг/л), а в отдельных случаях бром и другие элементы. Спектральным анализом обнаружены марганец, молибден, ванадий, литий, медь, титан, алюминий, хром, стронций, барий, реже никель и серебро. Среди свободно выделяющихся газов определены азот (от 82 до 96%), кислород и углекислота. Реакция воды — слабощелочная.

В Иссыккульском артезианском бассейне пресные воды повышенных температур наряду с солоноватыми могут быть встречены в третичных, возможно, и в меловых отложениях. По аналогии с горячими водами ожидаемый состав их хлоридно-сульфатный натриевый.

В Селенгинском артезианском бассейне пресные воды повышенных температур вскрыты в отложениях неогена в Истокском районе. Они имеют гидрокарбонатный натриевый состав и минерализацию от 0,24 до 0,33 г/л. С увеличением глубины залегания водоносных горизонтов минерализация вод заметно возрастает (1 г/л и более). Воды обогащены кремнекислотой и характеризуются слабощелочной реакцией. Не исключена возможность, что пресные, как и солоноватые, очень горячие воды будут встречены и в других впадинах байкальского типа и, в частности, в Тункинской, где фундамент погружается на глубину 3000 м.

Соленые воды повышенных температур получили распространение в Причерноморском, Азово-Кубанском, Терско-Кумском, Рионо-Куриных, Сырдарьинском, Южнотаджикских, Илийском, Чуйском, Западно-Сибирском, Амуро-Зейском и Сахалинских артезианских бассейнах.

В Причерноморском артезианском бассейне солоноватые воды повышенных температур развиты на Керченском полуострове (Мошкаревская разведочная площадь) и в степном Крыму (Новоселовский район, д. Ильинка). На Мошкаревской площади они выведены из отложений верхнего мела. Минерализация их — 9,5 г/л, состав — хлоридно-гидрокарбонатный натриевый. Воды щелочные, с содержанием брома 26, йода 50, бора 111 и аммония 10 мг/л. Свободно выделяющиеся газы — углеводородного состава (метана до 94% по объему). Из микроэлементов обнаружены литий, кремний, алюминий, железо, стронций и барий.

Солоноватые очень горячие воды в Новоселовском районе получены из нижнемеловых отложений. Минерализация их составляет 9,6 г/л, химический тип — хлоридный натриевый. В небольших количествах в них присутствуют бром (до 8) и йод (4,4 мг/л). Значение рН указывает на слабощелочную среду. Можно полагать, что солоноватые очень горячие воды будут встречены и в других районах южной части Крыма.

#### ХАРАКТЕР ГАЗОВОГО СОСТАВА ВОД В СВЯЗИ С ТЕРМОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКОЙ

Советские ученые всегда проявляли большой интерес к проблемам изучения природных газов литосферы в связи с геологической историей месторождений полезных ископаемых. В своих работах они стремились дать научное обоснование и объяснение роли природных газов (магматогенных, метаморфогенных, биогенных и др.) в процессах миграции,

накопления и рассеяния химических элементов и их соединений в земной коре.

В последние годы у нас в стране и за рубежом начали усиленно изучать газы, растворенные в подземной гидросфере, имеющие огромное значение для выяснения геохимических закономерностей образования и распределения в различных геоструктурных и термогидрогеохимических условиях скоплений природных углеводородов. Сюда же относятся исследования в области минеральных вод и рассолов, бальнеологическое и промышленное значение которых связано с наличием или отсутствием специфического состава и концентрацией растворенных в них газов.

Для рассматриваемой проблемы огромное значение имеют работы В. И. Вернадского (1927, 1936). Все газы он разделил на три группы: газы земной поверхности, входящие в состав атмосферы; газы, связанные с температурой (газы магматических очагов); газы, пронизывающие земную кору (газы тектонических струй, образовавшиеся в самой породе или проникшие в нее из атмосферы).

В свою очередь, газы тектонических струй были подразделены им на азотные, углекислые, метановые и водородные газовые струи. В. И. Вернадский отметил также, что в глубоких слоях Земли существует пятый тип газов — водяные газовые струи, например, выделения водяных паров в гейзерах.

В. И. Вернадский с предельной ясностью показал генетическую связь подземных вод с газами в различных зонах геотермического и биохимического режима и их значение для большинства геохимических процессов в земной коре. Очень важно положение В. И. Вернадского о том, что природные воды следует рассматривать как газовые растворы, причем количество и состав газов строго определены для каждого типа вод.

Особенно широкое развитие представления В. И. Вернадского получили после выхода в свет работы В. В. Белоусова (1937), разработавшего генетическую классификацию природных газов. Им были выделены и нанесены на карту газовые области СССР (масштаб карты 1:17 000 000), а в их границах — газы биогенного, воздушного, радиоактивного и химического происхождения. Впоследствии А. Л. Козловым (1950) эта классификация была дополнена — в нее были внесены газы ядерных реакций.

Многие идеи В. И. Вернадского получили развитие в работах Г. М. Гуревича (1960), А. Л. Козлова (1950), А. И. Кравцова (1950), Г. Д. Лидина (1938), В. П. Савченко (1953 г.), В. А. Соколова (1966) и других исследователей; в этих работах по-новому и более углубленно рассмотрен ряд вопросов о генезисе и размещении природных газов в земной коре.

Среди гидрогеологических работ, посвященных проблеме геохимии природных газов, следует отметить работы М. И. Врублевского (1947), В. В. Иванова (1964), В. С. Котова (1963), В. Н. Корценштейна (1964), И. Г. Кисина (1964), А. М. Овчинникова (1948), Ф. А. Макаренко (1951), Г. М. Сухарева и М. В. Мирошникова (1963), Ю. В. Мухина (1964), Л. А. Яроцкого (1960 г.) и других авторов, установивших на примере Кавказа и Предкавказья закономерность регионально выдерживающейся связи между подземными водами определенного солевого состава и составом сопутствующих им газов.

Выявленные закономерности нашли отражение в той или иной мере на опубликованных картах: Карте гидрохимических зон минеральных вод Кавказа — А. М. Овчинникова (1941 г.); Схематической карте природных минеральных вод СССР — А. И. Дзенс-Литовского и Н. И. Толстухина (1946); Карте основных областей распространения углекислых термальных и сероводородных вод СССР — В. В. Иванова и Л. А. Яроцкого (1955 г.); Гидрохимической карте СССР — Б. Н. Архангельского и др. [под редакцией И. К. Зайцева (1958 г.)]; Карте подземных минеральных вод СССР — В. В. Иванова, А. М. Овчинникова и Л. А. Яроцкого (1960)

и др. Карты составлены по разным принципам; их краткий обзор сделан в работе А. В. Щербакова (1962).

Общим недостатком всех рассмотренных выше карт является то, что на них слабо отражена природная геохимическая среда (обстановка). В то же время известно, что именно она в основном определяет процессы геохимической миграции химических элементов и условия образования, сохранения и разрушения месторождений полезных ископаемых (нефтегазоносных, рудных и др.) в земной коре. В. И. Вернадский неоднократно подчеркивал исключительную важность изучения газов, растворенных в подземных водах, как среды, в которой происходят многие геохимические процессы. Практика составления гидрогеохимических карт без учета геохимической среды приводит к неполному анализу собранных данных о растворенных газах, микроэлементах с переменной валентностью, органическом веществе в подземной гидросфере.

За последние годы в результате гидрогеохимических исследований на территории Европейской части СССР накоплены новые данные по геотермии и геохимии глубоких подземных вод и растворенных в них газов. Благодаря этому начинают вырисовываться более четко некоторые закономерности парагенетической связи между геохимическими обстановками и сопутствующими им подземными водами с различными химическим и газовым составами, а также размещение определенных видов полезных ископаемых.

Именно теперь создались предпосылки для составления карты зональности газового состава подземных вод в основании платформенного осадочного чехла Европейской части СССР как основы для рассмотрения основных термогеохимических черт газоносности глубинных вод (рис. 20).

При составлении карты А. В. Щербаковым, Ф. А. Макаренко и Г. Н. Смирновой были изучены многочисленные литературные источники, использованы материалы по геохимии подземных вод и газов ряда научно-исследовательских институтов и производственных геологических организаций. Изолинии температур в основании платформенного осадочного чехла нанесены на карту по данным В. А. Покровского.

Схематическая карта зональности газового состава подземных вод в основании платформенного осадочного чехла Европейской части СССР составлена с целью: 1) обобщения имеющихся данных по геохимии подземных вод (по окислительно-восстановительной обстановке, общему химическому и газовому составу, минерализации, температуре и др.) и 2) выявления общих закономерностей распределения подземных вод разных химического и газового составов в различных термогеохимических условиях.

На карту нанесены следующие данные.

I. *Окислительная геохимическая обстановка*: 1) зона холодных, кислородно-азотных, преимущественно пресных вод, 2) зона холодных, реже термальных, углекислых, пресных и слабоминерализованных вод.

II. *Переходная геохимическая обстановка*: 3) зона холодных и термальных, преимущественно азотных, азотно-углеводородных минерализованных вод; 4) зона холодных, реже термальных, углекисло-азотных, пресных и минерализованных вод.

III. *Восстановительная геохимическая обстановка*: 5) зона термальных, преимущественно сероводородных, азотно-углеводородных минерализованных вод; 6) зона термальных и перегретых азотно-углеводородных и углеводородно-углекислых минерализованных вод; 7) зона перегретых углеводородно-углекислых и водородно-сероводородных минерализованных вод.

При описании геохимической зональности газового состава подземных вод Европейской части СССР мы выделили три основных геоструктурных региона: докембрийскую Русскую платформу, эпигерцинскую Скифскую плиту и альпийский мегантиклинорий Большого Кавказа.

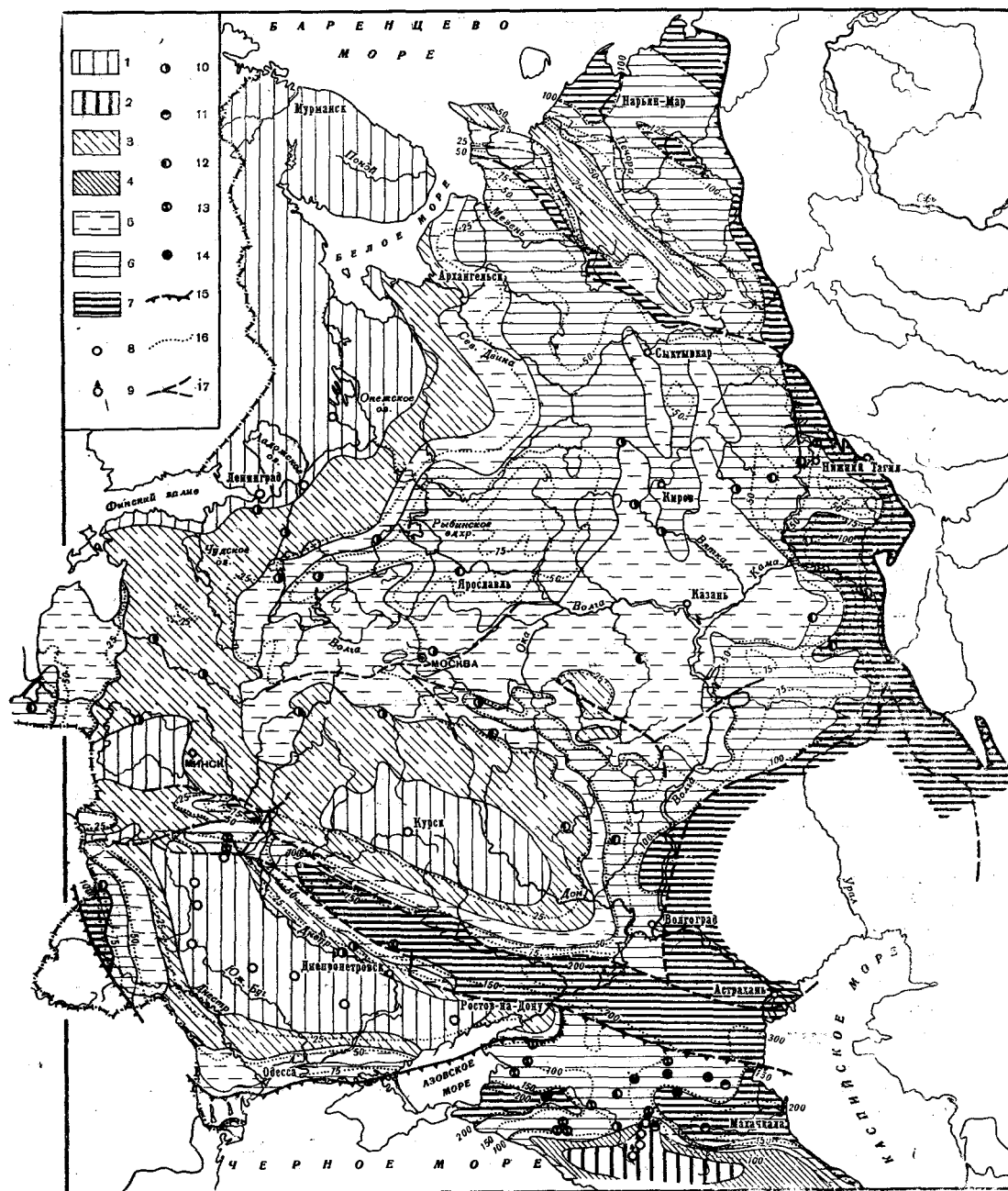


Рис. 20. Карта зональности газового состава подземных вод в основании платформенно-осадочного чехла Европейской части СССР. (По А. В. Щербакову, Ф. А. Макаренко, Г. Н. Смирновой)

1 — зона холодных, кислородно-азотных пресных вод окислительной геохимической обстановки; 2 — зона холодных, реже термальных пресных и слабоминерализованных вод окислительной и переходной геохимических обстановок; 3 — зона холодно-термальных, преимущественно азотных, азотно-углеводородных минерализованных вод переходной геохимической обстановки; 4 — зона холодных, реже термальных, углекисло-азотных, пресных и слабоминерализованных вод переходной геохимической обстановки. Зона восстановительной обстановки: 5 — зона термальных азотных, азотно-сероводородно-углеводородных вод слабо восстановительной геохимической обстановки; 6 — зона термальных и перегретых азотно-углеводородных, углеводородно-углекислых и других вод нормально-восстановительной обстановки; 7 — зона перегретых углеводородно-углекислых, водородно-сероводородных и других вод исключительно восстановительной геохимической обстановки; 8 — воды кислородно-азотные; 9 — воды углекислые; 10 — воды азотные; 11 — воды сероводородные; 12 — воды азотно-углеводородные; 13 — воды углеводородные; 14 — воды углеводородно-углекислые; 15 — граница докембрийской Русской плиты; 16 — изотермы в основании осадочных чехлов Русской и Скифской плит; 17 — зоны крупных тектонических нарушений

### Газовый состав подземных вод в зоне низких температур

Природные газы в зоне низких температур земной коры находятся всегда в определенном взаимодействии с подземными водами и вмещающими их горными породами, участвуя в разнообразных процессах гипергенеза. Это взаимодействие осуществляется посредством активной связи с атмосферой.

В пределах Русской платформы четко выделяется зона холодных, кислородно-азотных, преимущественно пресных вод окислительной геохимической обстановки. Эта зона охватывает огромные области выходов на поверхность и неглубокого залегания докембрийского кристаллического фундамента — Балтийский и Украинский щиты, Воронежскую и Белорусскую антеклизы и Ратновский выступ (см. рис. 20).

В строении докембрийского фундамента принимают участие метаморфические, интрузивные и эффузивные породы, затронутые в большей или меньшей степени процессами выветривания. Трещиноватость в них распространена на глубину 60—100, реже 200 м от поверхности.

Воды этой гидрохимической зоны относятся к группе трещинных грунтовых или слабонапорных низкотемпературных (3—15° С) вод, интенсивно участвующих в обмене с водами земной поверхности. Они характеризуются слабой минерализацией (0,2—1,5 г/л), преобладанием гидрокарбонатов (реже сульфатов) кальция и натрия, а в отдельных случаях и магния. Лишь в прибрежно-морских районах (Балтийский щит) и сухих южных (Украинский щит) появляются хлоридные воды повышенной минерализации (около 3,5 г/л и более).

Геохимическая среда холодных, кислородно-азотных вод определяется следующими показателями: Eh — от +150 до +600 мв, рН — от 3,5 до 8,5, O<sub>2</sub> — от 3,5 до 14 мг/л, СО<sub>2</sub> — от следов до 700 мг/л (иногда больше).

Особое место занимают воды, связанные с зонами крупных разломов или с рудными формациями и породами гнейсового комплекса, где создаются условия замедленного стока, определяющие формирование минерализованных вод аномального химического и газового составов. На территории Балтийского щита известны железистые минеральные источники (Марциальные Воды, Карелия), а также напорные радоновые воды (Халунвари).

Локальные очаги холодных углекислых вод установлены на территории Украинского кристаллического щита в районе г. Хмельника, с. Мироновки и Северного Криворожья. Углекислые минеральные воды в районе г. Хмельника (Винницкая область) были открыты С. З. Сайдаковским в 1935 г. С тех пор генезис этих вод и природа углекислого газа в них остаются предметом дискуссии, в ходе которой высказывались различные мнения. Так, А. Е. Бабинец (1961) придерживается вулканогенно-метаморфической гипотезы и объясняет происхождение углекислого газа эгекталацией его по зоне разлома из глубоких частей Украинского кристаллического щита, где протекают процессы декарбонатизации. А. А. Смирнов (1955) происхождение СО<sub>2</sub> в углекислых водах в Хмельнике объясняет термодиффузионным разделением газов атмосферы и влиянием «зоны окислительных реакций». В результате детальных гидрогеологических исследований В. Г. Герасимова, А. Б. Туктаровой и А. В. Щербакова (1962) получен новый фактический материал, позволивший сделать следующие выводы:

1. Углекислые минеральные воды района г. Хмельника характеризуются гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатным составом, содержанием 300—700 мг/л (иногда более) свободной углекислоты, повышенным содержанием рассеянных элементов (Мо, Со и др.), окислительной обстановкой (рис. 21).

2. Образование углекислых минеральных вод в этом районе связано с метеорными водами, которые просачиваются по трещинам кристаллических докембрийских пород в пределах местной области питания. Повышенные содержания рассеянных элементов отражают газовый состав метеорных



вод и особенности минералогического состава водовмещающих пород. По-видимому, уголекислота в водах способствует переходу в раствор карбонатов, а следовательно, и растворению рассеянных элементов и их соединений.

3. Формирование свободной уголекислоты вод связано с биохимическими процессами торфяно-перегнойного почвообразования, происходящими в области питания подземных вод района г. Хмельника в некоторых заболоченных долинах (ручей Вербовского и др.). Насыщение подземных вод уголекислотой происходит под влиянием разности температур слоев почвы, подземных вод и вмещающих их пород, а также под действием гравитационных сил. Сезонное изменение концентрации  $\text{CO}_2$  в минеральных водах курорта г. Хмельника и резкое уменьшение ее в зимний период, когда отсутствуют дожди, также указывает на экзогенное происхождение уголекислоты в этих минеральных водах.

Природа уголекислого газа в водах Северного Криворожья объясняется А. В. Щербаковым (1959) процессами химического выветривания, происходящими в зоне активного окисления сульфидных минералов и разложения карбонатных рудовмещающих горных пород.

Таким образом, можно утверждать, что в зоне холодных вод окислительной обстановки докембрийского кристаллического фундамента Русской платформы образование свободной уголекислоты связано с современными процессами экзогенного метаморфизма.

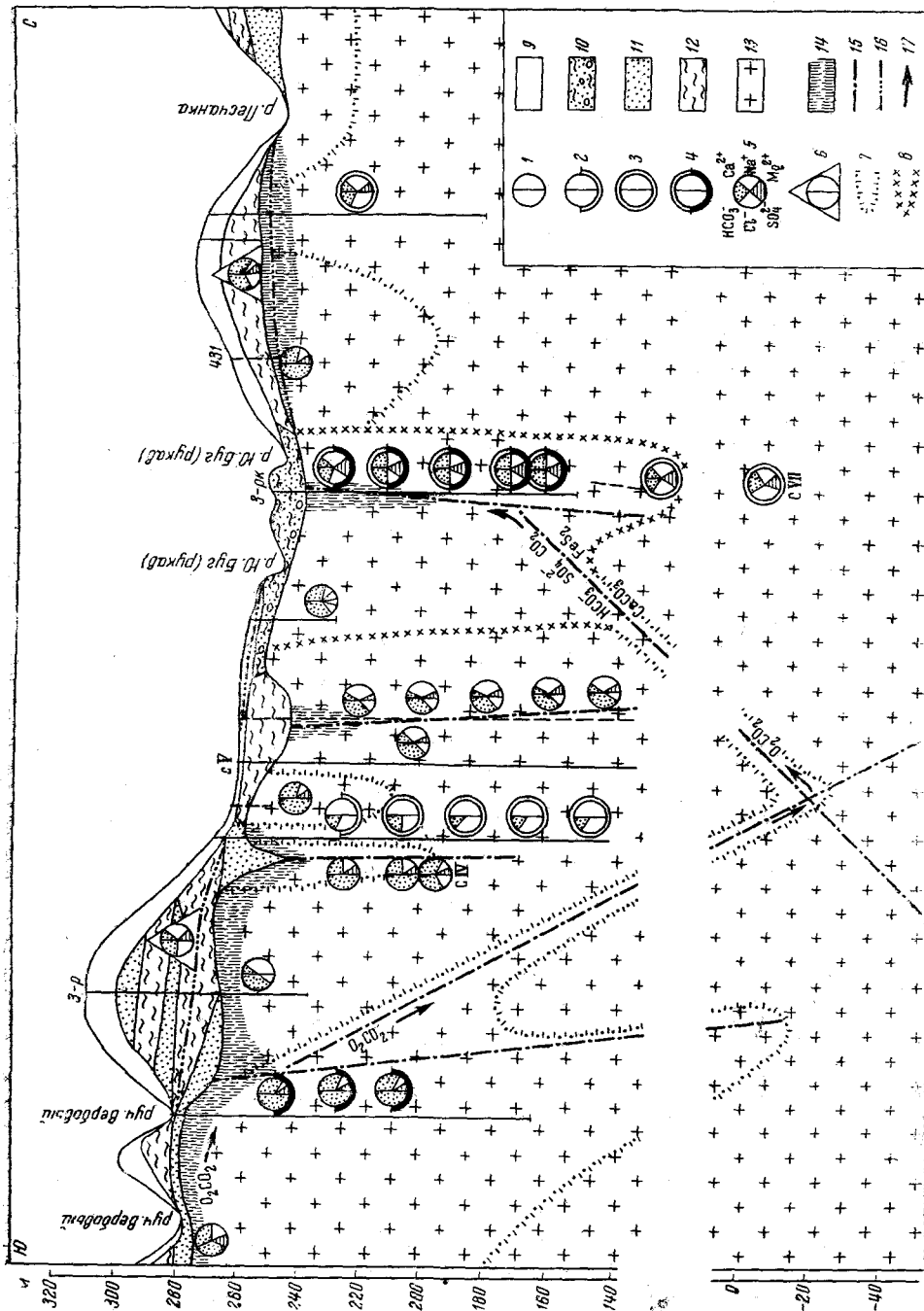
Зона холодных и термальных, азотных и азотно-углеводородных минерализованных вод переходной геохимической обстановки в области сравнительно неглубокого погружения под палеозойский и мезо-кайнозойский чехол поверхности кристаллического фундамента (абс. отметки от минус 250 до минус 1000 м) развита на восточном и южном склонах Балтийского щита, почти на всех склонах Украинского щита и Воронежского выступа, на северном и восточном склонах Белорусского выступа и в центральной части Тонковского свода.

В осадочном чехле склонов кристаллического фундамента распространены водоносные комплексы песчаных и карбонатных пород (преимущественно кембрия, среднего и верхнего девона и др.). Воды этих комплексов часто гидравлически связаны с водами докембрийских образований. Так, например, на северо-западе Русской платформы допалеозойские породы фундамента образуют единый водоносный горизонт с перекрывающей их толщей песчаников оршанской свиты и гдовскими песчаниками нижнего кембрия. Очевидно, что химический и газовый составы вод кристаллического фундамента в этой его части будут отражаться в значительной мере на составе пластовых вод, лежащих на докембрийском фундаменте.

Воды переходной геохимической зоны в пределах Русской платформы характеризуются довольно сложным химическим составом. В северо-западной части рассматриваемой территории на глубину 300—500 м прослеживаются пресные и слабоминерализованные, преимущественно гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные натриевые воды с минерализацией от 0,350 до 2,5 г/л. С глубиной они сменяются хлоридными натриево-кальциевыми водами с минерализацией порядка 100 г/л и более.

Рис. 21. Распространение трещинных вод различных химических типов на Хмельникском участке (вертикальный разрез) и схема формирования уголекислоты в минеральных водах (по Ю. Г. Герасимову, А. Б. Туктаровой, А. В. Щербакову)

1—3 — минерализация воды, г/л: 1—0,1—0,7; 2—0,8—0,9; 3—1—4,5; 4 — концентрация свободного  $\text{CO}_2$  в воде от 0,7 до 1,10 г/л; 5 — основные компоненты солевого состава воды, каждый сектор соответствует содержанию данного компонента, % экв; 6 — водопункты, связанные с третичными породами; 7 — контур распространения гидрокарбонатно-хлоридных вод; 8 — контур распространения гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатных вод; 9 — лёссовидные суглинки; 10 — русловой аллювий Южного Буга и торфяно-перегнойные почвы; сарматские отложения: 11 — пески; 12 — глины; 13 — кристаллические породы докембрийского фундамента; 14 — зоны приповерхностной трещиноватости кристаллических пород (кора выветривания); 15 — границы зон локальных разломов; 16 — пьезометрические уровни трещинных вод; 17 — направление движения вод





В южных частях Украинского кристаллического щита и Воронежского свода воды переходной геохимической зоны характеризуются более разнообразным химическим составом. Здесь встречаются воды как хлоридно-сульфатные с переменным катионным составом и минерализацией 3—15 г/л, так и хлоридные натриевые или натриево-кальциевые с минерализацией до 150 г/л.

С глубиной вместе с изменением минерализации и состава вод изменяется и их температура, примерно от 13—15 до 20° С.

Геохимическая среда вод переходной зоны имеет следующие показатели:  $Eh$  — от 0 до +150 мв, рН — от 6,2 до 8. Среди растворенных в водах газов преобладают азот и редкие газы (до 75—90%), могут также присутствовать газы окислительной обстановки ( $CO_2 + O_2$ ) в количестве 10—25%, а также газы восстановительной обстановки ( $H_2S$  и  $HS^-$ ) до 1—5%. Углеводороды присутствуют чаще в небольших количествах.

В геохимической среде переходной зоны в связи с появлением в подземных водах сероводорода в форме  $H_2S$  и  $HS^-$  с глубиной окислительные условия сменяются восстановительными. Однако при незначительных концентрациях сероводорода (до 10 мг/л) окислительные свойства берут верх, воды будут еще характеризоваться положительными величинами окислительно-восстановительного потенциала. Содержание в водах свободного кислорода в таких случаях меньше 1 мг/л. Таким образом, переходная геохимическая среда характеризуется неустойчивым режимом и наличием или отсутствием как кислорода, так и сероводорода.

В пределах Скифской плиты и альпийского мегантиклинория Большого Кавказа в зонах низких температур и процессов гипергенеза по газовому составу выделяются следующие геохимические зоны подземных вод: зона холодных, углекислых, пресных и слабоминерализованных вод окислительной и переходной геохимических обстановок и зона холодных, углекисло-азотных, пресных и слабоминерализованных вод переходной геохимической обстановки.

Зона холодных, углекислых, пресных и слабоминерализованных вод окислительной геохимической обстановки прослеживается в осевой части и на северных склонах Большого Кавказа (Главный, Боковой, Скалистый хребты), где в области наибольшей тектоно-магматической активности сосредоточены многочисленные углекислые источники. Условные границы этой зоны: на северо-западе — верховье р. Белой, на юго-востоке — верховье р. Шара-Аргун; на северо-восток в виде небольшого выступа она распространяется до широты г. Минеральные Воды, охватывая, таким образом, часть предгорий (Дарьяльский, Джинальский хребты, район лакколитов Пятигорья) с высотами от 800 до 2500 м. Своды Главного и Бокового хребтов сложены докембрийскими и палеозойскими породами (кристаллическими сланцами, гнейсами, кварцитами, гранитами, толщами осадочных комплексов). На более низких гипсометрических уровнях встречаются пятна мезозойских отложений.

Для этих толщ характерно преобладание трещинно-грунтовых вод в коре выветривания и трещинно-напорных вод на глубине. Мощность водоносной зоны, по М. И. Врублевскому (1947), не превышает 80—100 м. Водобильность пород незначительная. Дебиты источников, связанных с трещинами зоны выветривания, обычно составляют 0,01—0,3 л/сек, а приуроченных к трещинам тектонических нарушений и контактов — порядка 1 л/сек и более.

По химическому составу преобладают три типа вод: гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатные кальциево-натриевые и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые с повышенным содержанием магния. Минерализация вод изменяется от 0,2 до 6 г/л, температура — преимущественно от 2,5 до 12° С, реже встречаются более теплые воды с температурой до 22° С (источник Джилы-Су, гора Эльбрус).

Геохимическая обстановка вод этой зоны определяется следующими по-

казателями:  $Eh$  — от +115 до +450 мв, рН — от 5,5 до 7,6; среди растворенных в воде газов преобладает углекислота (от 50 до 99,8%); кислород содержится в количестве от 0,1 до 53%; азот и редкие газы — от следов до 1%; углеводороды — от следов до 0,5%. По мере удаления от Главного кавказского хребта, на более низких гипсометрических уровнях, наблюдается постепенное увеличение содержания азота и в меньшей степени углеводородов.

Зона холодных, углекисло-азотных, пресных и слабоминерализованных вод переходной геохимической обстановки узкой полосой окаймляет зоны углекислых вод Главного кавказского хребта. Она приурочена в основном к водоносному комплексу палеозойских и мезозойских (триас, юра) отложений. Здесь в песчаниках, конгломератах, эффузивах и иных породах циркулируют пластово-трещинные, карстово-трещинные и трещинно-жилльные минеральные воды.

По химическому составу воды источников, выходящих в пределах этой зоны, относятся к гидрокарбонатным кальциево-магниевым, гидрокарбонатно-хлоридным кальциево-магниевым, гидрокарбонатно-хлоридным натриево-кальциевым и др. Минерализация их различна — от 0,3 до 6,0 г/л, температура — от 5,5 до 13° С. Дебит источников колеблется от 0,2 до 1,5 л/сек.

Геохимическая обстановка имеет следующие показатели:  $Eh$  — от +20 до +150 мв, рН — от 5,7 до 7,4. В составе растворенных газов преобладает углекислота (до 96%), содержание азота и редких газов не превышает 32,5%, кислорода — 8,2%. В некоторых источниках отмечено небольшое количество сероводорода.

#### Газовый состав подземных вод в зоне умеренных и повышенных температур

Особое место в этой зоне занимает район Кавказских минеральных вод, где сосредоточены многочисленные, преимущественно термальные углекислые минеральные источники. Одна из отличительных черт геологического строения района — относительно неглубокое залегание древних кристаллических пород. Именно из них, по мнению большинства гидрогеологов, по зонам тектонических разломов углекислый газ поступает в вышележащие верхнеюрские и нижнемеловые водоносные горизонты.

Воды углекислых и генетически родственных им углекисло-сероводородных источников района Кавказских минеральных вод подразделяются на следующие химические типы: гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый (Кисловодск), гидрокарбонатно-хлоридный натриевый (Ессентуки), хлоридный натриевый, хлоридно-гидрокарбонатный натриевый (Пятигорск), гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый (Железноводск) и др. Общая минерализация подземных вод колеблется от 1,6 до 31 г/л (Незлобинский источник, Железноводск), температура — от 12 до 60° (Горячий Нарзан, Пятигорск).

Геохимическая среда характеризуется следующими показателями:  $Eh$  — от +150 до —80 мв, рН — от 2,4 до 6,9. Содержание свободной углекислоты составляет 2,5 г/л и более. Присутствие в углекисло-сероводородных источниках сероводорода (до 20 мг/л) заметно снижает значение  $Eh$ .

На территории СССР в отдельных областях глубокого развития зоны воздушно-окислительной геохимической обстановки наблюдаются локальные наложения влияния восходящих газо-гидротермальных проявлений. Можно выделить три группы наложения влияний.

1. Наложения влияния преимущественно азотных восходящих гидротерм различного ионного состава и происхождения. Эти наложения охватывают кристаллические массивы древней складчатости (Саяно-Байкальская, Алтайская, Тянь-Шаньская) и складчатые сооружения молодого орогенеза (Буреинско-Охотское, Закавказское, Центрально-Камчатское).

Характерная черта этих областей — локальное распределение азотных терм ( $t = 20 - 100^\circ \text{C}$  и более), приуроченных к линейно вытянутым зонам крупных дизъюнктивных нарушений. Обычно вдоль этих нарушений фиксируются выходы термальных источников и парогидротерм. Воды этой группы характеризуются слабой минерализацией (до  $1-2 \text{ г/л}$ ) и высоким содержанием кремнекислоты (до  $180 \text{ мг/л}$ ), концентрация которой с повышением температуры возрастает.

Геохимическую среду азотных терм определяют следующие показатели:  $Eh$  — от  $-10$  до  $+150 \text{ мв}$  при высокой щелочности ( $\text{pH } 8-10$ ); газовый состав:  $\text{N}_2$  — до  $90-100$ ,  $\text{CO}_2$  — до  $4\%$ , инертные газы — тяжелые ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  и  $\text{Xe}$ ) до  $1,5\%$  и легкие ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ) до  $0,3\%$ . Свободный сероводород отсутствует. В водах отдельных источников отмечен гидросульфидный ион (до  $5-10 \text{ мг/л}$ ). Эти показатели свидетельствуют о переходной (преимущественно) геохимической среде азотных терм.

2. Наложения влияния преимущественно углекислых восходящих минеральных вод наиболее ярко прослеживаются в отдельных горно-складчатых областях СССР (Карпаты, Большой Кавказ, Малый Кавказ, Памир, Восточный Саян, Забайкалье, Сихотэ-Алинь, южная часть Среднего Камчатского хребта и др.). В этих областях на дневную поверхность выходят складчатые сооружения разных эпох (как альпийские и герцинские, так и более древние платформы, затронутые молодыми тектоническими движениями). Восходящие углекислые источники приурочены к разломам и зонам дробления самых разнообразных изверженных метаморфических и осадочных пород.

Геохимическая обстановка углекислых вод (холодных и термальных) определяется следующими показателями:  $Eh$  — от  $+20$  до  $+450 \text{ мв}$ ,  $\text{pH}$  — от  $5,5$  до  $7,6$ ; среди растворенных в воде газов преобладает  $\text{CO}_2$  (от  $50,0$  до  $99,8\%$ ); кислород содержится в количествах от  $0,1$  до  $40$ , азот и редкие газы — от следов до  $1$ , углеводороды — от следов до  $0,5\%$ .

3. Наложения влияний вулканических парогидротерм, фумарольных и сольфатарных выделений распространены в СССР только на Курильских островах и Камчатке. Горобразовательные движения в этих районах способствовали возникновению крупных тектонических трещин, часто фумаролы располагаются у продольных сбросов, идущих параллельно крутым склонам гор. Они приурочены также и к поперечным трещинам.

Деятельность фумарол сопровождается выделением из жерла побочных кратеров и многочисленных трещин водяного пара и различных газов. Среди последних преобладают  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и др. Температура газов высокая (до  $700^\circ \text{C}$ ). Во всех струях преобладают пары воды, которые составляют от  $60$  до  $99,9\%$  общего объема выделений.

На Камчатке содержание в водах небольшого (до  $15 \text{ мг/л}$ ) количества сероводорода объясняется влиянием вулканических факторов и частично микробиологическими процессами, связанными с присутствием десульфлирующих бактерий в термальных источниках (Озерковские, Сивучинские).

#### О ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ В ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОВ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЫ

Весьма важной проблемой современной гидрогеохимии является изучение процессов формирования природных газов (особенно углекислого) в литосфере и подземной гидросфере. Вопрос об источниках накопления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2$  в этих сферах представляет большой научный и практический интерес.

Изучение процессов формирования природных газов необходимо прежде всего для выявления и оценки эксплуатационных ресурсов минеральных углекислых и сероводородных вод отдельных месторождений, а также при

разработке мероприятий по борьбе с большими скоплениями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2$  в горных выработках рудных и нерудных месторождений, особенно обогащенных сульфидами.

Проблеме формирования углекислого газа в литосфере и подземной гидросфере на протяжении последних десятилетий уделялось большое внимание, но пока еще имеется очень мало данных для ее решения. До последнего времени происхождение углекислоты в земной коре большинством исследователей связывается преимущественно с эндогенными процессами, идущими на больших глубинах в сфере влияния магматических очагов; экзогенным же процессам в образовании углекислоты (биохимического, воздушного и химического происхождения) отводится весьма скромное место. Исследователи считают, что явления этого порядка не играют большой роли в формировании углекислого газа в литосфере и подземных водах.

Не отрицая возможности происхождения углекислого газа за счет эндогенных процессов в период проявления вулканизма (как путем выделенных газов из магмы, так и при воздействии высоких температур и давлений на окружающие горные породы), автор на основе личных исследований пришел к выводу, что современное его формирование в земной коре часто связано с экзогенными процессами.

История изучения экзогенных процессов и значения их в формировании углекислых вод и  $\text{CO}_2$  имеет определенную давность. Еще И. В. Мушкетов в своей классической работе «Физическая геология» (1888) указывал, что углекислота получается сложным путем; например, при окислении серных колчеданов образуется свободная серная кислота, которая при встрече с известняком или вообще с карбонатами превращает их в сульфаты, а углекислоту вытесняет и делает свободной: при этом, в зависимости от условий, свободная углекислота насыщает воду или же соединяется с основаниями и дает источники со смешанными углекислыми и сернокислыми солями. Такие процессы объясняют нахождение углекислых источников в области осадочных пород, вдали от современных вулканов.

В работах А. А. Смирнова (1955, 1959) критически рассмотрена ювенильная гипотеза, взамен которой он выдвинул новое представление о происхождении углекислого газа в подземных водах; в основе этого представления лежит явление термодиффузии газов атмосферы и зоны окислительных процессов, происходящей в неглубоких тектонических разломах, пересекающих плотные породы горно-складчатых областей (выше уровня подземных вод). Анализируя большой фактический материал по Южному Дагестану, Тянь-Шаню, Крыму, Украинскому кристаллическому массиву и иным территориям, А. А. Смирнов показал, что в этих районах вулканическая деятельность не проявлялась с мезозоя и даже с палеозоя. Тем не менее здесь известно множество углекислых источников, а также карстовых полостей и колодцев, заполненных углекислым газом.

А. А. Смирнов в своих работах изложил представления о генезисе  $\text{CO}_2$  в углекислых подземных водах, т. е. таких водах, в которых содержание свободной углекислоты достигает значительных концентраций ( $3,6 \text{ г/л}$ , иногда выше). При этом он отметил, что  $\text{CO}_2$  в углекислые воды поступает не только из воздуха, но и из зоны окислительных процессов. Однако процессу его образования в окислительной зоне А. А. Смирнов совершенно не уделил внимания, что, по-видимому, и привело к недопониманию некоторыми исследователями (Новиков-Качан, 1956, и др.) положений А. А. Смирнова об этом явлении в целом.

Автор настоящей работы считает, что в зоне окислительных процессов углекислый газ возникает при многих весьма сложных явлениях и в особенности при экзогенном метаморфизме. Сущность экзогенного метаморфизма заключается в окислении, например, органических веществ и сульфидов кислородом воздуха, поступающего в земную кору из атмосферы.

Этот процесс сопровождается на различных стадиях экзотермической реакции выделением свободных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ) и других продуктов окисления. При этом повышается температура окисляющегося вещества, что активизирует данный процесс.

Окислительные процессы происходят повсеместно при медленном окислении органических веществ в земной коре. Наиболее ярко проявляются эти процессы при наличии в литосфере легко окисляемых веществ, как, например, каменного угля, битумов и сульфидных минералов. Наблюдения показывают, что установить, где кончается нормальное окисление и начинается горение, очень трудно.

Накопленный автором в течение ряда лет фактический материал по обследованию горных выработок, колодцев и карстовых полостей Криворожского бассейна, Донбасса и колчеданных месторождений Среднего Урала вместе с данными других исследователей позволяет осветить некоторые особенности образования углекислого и других газов.

#### Примеры проявления углекислого и других газов в зоне окисления

Изучение проявлений углекислого газа в зоне окисления было проведено автором в 1948—1956 гг. в Северном Криворожье, в долине р. Желтой. Они были обнаружены в скважинах, колодцах, карстовых полостях и кавернах доломитов и карбонатизированных кварцитов верхней свиты криворожской серии. Полосы доломитов и карбонатизированных кварцитов докембрия протягиваются в субмеридиональном направлении, представляя собой часть Желтореченской синклинали структуры. Общая ширина этих полос до 250 м, а длина более 3 км. Глубина синклиналиного прогиба составляет более 3—5 км.

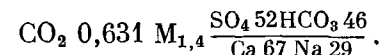
Сопряженные с доломитами и карбонатизированными кварцитами кристаллические породы представлены различными сланцами, железистыми кварцитами криворожской серии, а также гранитами и сиенитами доквиворожского и послекриворожского возраста. Докембрийские породы долины р. Желтой покрыты чехлом третичных и четвертичных отложений мощностью от 0,5 до 20 м.

Залежание доломитов и карбонатизированных кварцитов осложнено наличием большого количества тектонических смещений (продольных, диагональных, поперечных) и ослабленных приконтактных зон, к которым приурочены каверны и полости карста, заполненные водой и продуктами древнего выветривания (рыхлыми образованиями). Наблюдения показывают, что продукты древнего выветривания, выполняющие карстовые полости, содержат мелкие кристаллы регенерированных сульфидов (пирит, марказит, пирротин, халькопирит), рассеянных по всей массе. Содержание сульфидов в образованиях карстовых полостей составляет примерно 5—30% общей массы продуктов выветривания. Местами карстовые полости имеют значительные размеры (ширина до 20 м и глубина более 1 км, длина более 1,5 км). Карстовые полости и каверны, вскрытые буровыми скважинами, прослеживаются на 760—950 м ниже уровня местной гидрографической сети или на 650—850 м ниже уровня Черного моря. При бурении скважин с целью изучения морфологии карста в зоне распространения доломитов и карбонатизированных кварцитов были вскрыты подземные воды, обогащенные углекислым газом.

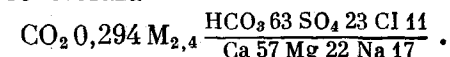
Скважиной 418, на левом берегу р. Желтой (северо-восточнее Краснокутского парка) пройдены четвертичные отложения — пески, супеси и глины мощностью 9,3 м и третичные пестроцветные и каолинизированные глины мощностью 16 м. Карст в карбонатизированных кварцитах вскрыт на глубине 115,3 м. По рыхлым продуктам выветривания в карсте пройдено 10,8 м. Минеральные воды с выделяющимся из них газом начали бурно переливаться с глубины 126,1 м. Первоначальный дебит состав-

лял 0,3 л/сек, затем он снизился до 0,04 л/сек. Температура воды —10°С, напор —0,18—0,22 м над уровнем поверхности земли. Самоизлив с дебитом до 0,04 л/сек продолжался около трех недель.

Воды скв. 418 относятся к типу сульфатно-гидрокарбонатных кальциево-натриевых. Общая минерализация —1,4 г/л, содержание  $\text{CO}_2$  —0,631 г/л, температура —10°С, pH —6,8. Формула химического состава



Скважина 241 расположена на правом берегу р. Желтой в районе Краснокутского парка. Под четвертичными аллювиально-пролювиальными отложениями мощностью 6,8 м вскрыты красно-бурые и пестроцветные третичные глины, залегающие на кавернозных, сильно выщелоченных доломитах. Общая мощность третичных отложений 12,6 м. Воды начали изливаться при глубине скважины 49,6 м с бурным выделением пузырьков газа, лопающихся на поверхности. Дебит при самоизливе равнялся 0,08 л/сек, содержание  $\text{CO}_2$  —0,294 г/л, температура вод —12°. pH —7,6. Формула химического состава



Ряд скважин (58, 125, 127, 243 и др.), пробуренных с 1948 по 1950 г. в долине р. Желтой, вскрыли в толще доломитов и карбонатизированных кварцитов самоизливающиеся воды с небольшим дебитом (0,001—0,003 л/сек). При самоизливе из скважин бурно выделялись пузырьки газа, состав которого не определялся. Судя по тому, что газ не воспламенялся, и учитывая характер выделения, можно сказать, что здесь также, очевидно, выделялась углекислота.

При разбуривании закарстованных доломитов и карбонатизированных кварцитов в Северном Криворожье довольно часто наблюдалось истечение из скважин сухого газа, выделяющегося из находящихся на некоторой глубине вод. Движение струи газа можно было ощущать рукой.

Особенно бурное проявление сухого газа наблюдалось в скв. 274, вскрывшей карстовую полость с водой в карбонатизированных кварцитах на глубине 62,7 м от поверхности земли. Выделявшийся под давлением газ шипел, промывочная жидкость вытекала из скважины газированной.

За время простоя из скв. 274 отобраны две пробы газа. Из табл. 24 можно видеть, что содержание углекислоты среди общего количества газов изменяется от 6,4 до 8,2%. Интересно отметить, что в отдельных колодцах, расположенных вдоль р. Желтой между д. Веселая Ивановка и с. Желтое, отмечались проявления углекислоты, особенно в летний период.

В 1950 г. автором был обследован атмосферный воздух девяти колодцев, в трех из них оказался углекислый газ в количестве от 4,8 до 12 объемных % (см. табл. 24). Детальное обследование пород, вскрытых колодцами, показало, что колодцы с присутствием в воздухе  $\text{CO}_2$  были заложены в массиве карбонатизированных кварцитов, колодцы же, в которых углекислый газ отсутствовал, — в кристаллических сланцах.

С 1948 по 1956 г. автором в Северном Криворожье попутно с другими исследованиями было проведено изучение рудничных вод месторождения, которое славится своими высокосортными гематито-магнетитовыми рудами и своеобразным комплексом рудных минералов, отличающимся от рудного комплекса месторождений средней части Криворожья.

В горных выработках этого месторождения, вскрывших доломиты и карбонатизированные кварциты, были отмечены высокие температуры воздуха и значительное выделение из пород вредных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.).

Обследование выработок, произведенное автором, показало, что на горизонтах 155 и 207, в обводненной толще карбонатизированных кварцитов происходит интенсивное разложение сульфидов, приводящее к повышению

температуры в горных выработках, обогащению воздуха вредными газами (CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> и др.) и коррозии шахтного оборудования.

1. На горизонте 155, в штреке на север, встречены выщелоченные и закарстованные карбонатизированные кварциты. Карстовые полости выполнены глинистыми продуктами выветривания, содержащими мелкие кристаллики сульфидов. Из пород в виде карликовых fumarol выделяются

Таблица 24

Характеристика газов в зоне гипергенеза

Место отбора пробы	Глубина, м	Газовмещающие породы	Химический состав газа, объемные %					
			CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + редкие газы
Криворожье, Красногудский участок, скв. 274	62,7	Карбонатизированные кварциты, обогащенные сульфидами	8,2	—	0,6	—	—	91,2
Там же	62,7	То же	6,4	—	3,1	—	—	90,5
Криворожье, д. Веселая Ивановка колодец 1	28,0	»	12,0	—	7,4	—	—	80,6
там же	13,6	»	5,7	—	8,3	—	—	86,0
»	10,8	»	4,8	—	9,1	—	—	86,1
Криворожье, шахта 1	155,0	»	92,0	0,08	0,3	0,14	0,12	7,65
Урал, шахта Савинская	Устье	Метаморфические сланцы с включением жил сульфидов	5,1	6,0	0,2	0,15	0,11	88,44
Там же	»	То же	8,5	0,1	0,4	0,075	0,025	91,2
»	65,0	»	15,4	—	3,0	0,16	0,14	81,3
Урал, Красногвардейский рудник	»	»	78,8	—	0,8	—	—	20,4
Урал, пос. Благовещенск, колодец	7,5	Известняки	16,5	—	5,3	—	—	78,2
Донбасс, Нагольный Край, шахта 5	60,0	Углеродные отложения, обогащенные сульфидами	23,0	—	1,9	—	—	75,1
Там же	60,0	То же	23,0	—	1,9	—	—	75,1
Урал, гора Янгантау, скв. 1	Устье	Битуминозные мергели	3,6	0,001	17,2	—	—	68,50
Там же	106,0	То же	15,0	Следы	3,3	—	—	81,7+ +10,7 (водяны пары)

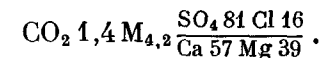
струи газа, содержащего CO<sub>2</sub> до 92%, CO до 0,08%, SO<sub>2</sub> до 0,14% и H<sub>2</sub> до 0,12%. Температура пород на забое была 50—85° С.

2. На этом же горизонте в кварцплаге на восток также наблюдалась повышенная температура воздуха (30—35°) и большое содержание в нем CO<sub>2</sub> (до 2,5%) и CO (до 0,025%) при большом недостатке кислорода.

3. На горизонте 207 штреком на север пройдена толща доломитов и карбонатизированных кварцитов, среди которых прослеживается зона глинистых продуктов выветривания и концентрации сульфидных минералов. В настоящее время породы, вскрытые штреком, закреплены деревянными стойками, и в зазорах между ними из потолочины наблюдается капез подземных вод в виде концентрированных струй и отдельных, часто падающих капель. Наблюдения показали, что эти воды агрессивны и оказывают корродирующее действие на оборудование горных выработок. Например,

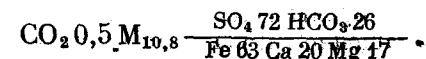
рельсы в отдельных местах превращены в дырявые куски железа; вентиляционные трубы, изготовленные из листового железа, также продырявлены и приведены в негодность, манжеты насосных поршней быстро изнашиваются и т. п. Повышенная агрессивность этих вод связана, по мнению автора, с их низким pH (2,5—2) и высоким содержанием аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3000 мг/л и более); это необычно для подземных вод Криворожья, в которых pH, как правило, колеблется в пределах 6,5—8,45, а содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не превышает 500 мг/л. Агрессивный характер рудничных вод штрека на север подтверждается также высоким содержанием в них окисного железа Fe<sup>3+</sup>, концентрация которого составляет 100—300 мг/л и больше. Несмотря на применение мощной вентиляционной установки, по всему штреку наблюдается высокая температура воздуха — до 30—32° С и повышенное содержание CO<sub>2</sub> (до 1,3% к общему объему воздуха).

Воды горных выработок в зоне карстовых проявлений относятся к сульфатно-хлоридным кальциево-магниевым с минерализацией от 3 до 7,4 г/л. Температура их доходит до 80° С, pH — 3. Содержание свободной CO<sub>2</sub> колеблется от 0,202 до 1,4 г/л. Типичная формула химического состава вод



Окисление сульфидов с выделением углекислоты и других газов особенно характерно для Среднего Урала, где расположены крупные месторождения медных колчеданов (Калатинское, Богомоловское, Первомайское и др.). В этом районе известны случаи, когда окисление серного колчедана переходило в подземные пожары. В качестве примера можно привести пожар на Калатинском колчеданном месторождении, который продолжался с некоторыми перерывами около 20 лет (с 1913 по 1933 г.). Во время пожара, в 1923 г., температура газов у устья шахты Савинской держалась в пределах 65—76° С. Анализ газа показал, что содержание CO<sub>2</sub> составило около 5,1, CO — до 6, O<sub>2</sub> — 0,2, SO<sub>2</sub> — 0,15, H<sub>2</sub> — 0,11%.

После изоляции горных выработок температурно-газовый режим несколько изменился. Температура газов составила 52° С, состав: CO<sub>2</sub> — до 8,5, CO — 0,1, O<sub>2</sub> — 0,1—0,4, SO<sub>2</sub> — 0,075, H<sub>2</sub> — 0,025%. Воды из горизонта 62 относятся к сульфатно-гидрокарбонатным железисто-кальциево-магниевым. Температура их 58° С, pH — 2,7, содержание CO<sub>2</sub> — 0,5 г/л. Формула химического состава



На востоке Башкирии, в междуречье рек Юрюзани и Ая, находится гора Янгантау — своеобразный уральский «вулкан».

По данным Г. В. Вахрушева (1955 г.), В. В. Штильмарк (1960) и Г. Ф. Пилипенко (1966), из трещин в горе Янгантау выделяются горячие сухие газы и водяные пары. Их температура близ поверхности земли достигает 100—150°, а в буровых скважинах, на глубине нескольких десятков метров, поднимается до 400° С (рис. 22).

Детальные исследования показали, что тепловая аномалия горы Янгантау образовалась в полосе низких температур и давлений в результате экзотермических реакций окисления органического вещества горных пород. Термальные газы Янгантау обладают высокой терапевтической активностью. Здесь уже более 20 лет работает санаторий, успешно использующий эти газы.

Благоприятное сочетание геологоструктурных условий, вещественного состава горных пород и морфологического строения горы Янгантау обусловили развитие в ее недрах экзотермического окислительного процесса и формирования тепловой аномалии.

В. В. Штильмарк (1960) и Г. Ф. Пилипенко (1966) отмечают, что гора Янгантау сложена глинисто-мергельной толщей пород нижнепермского

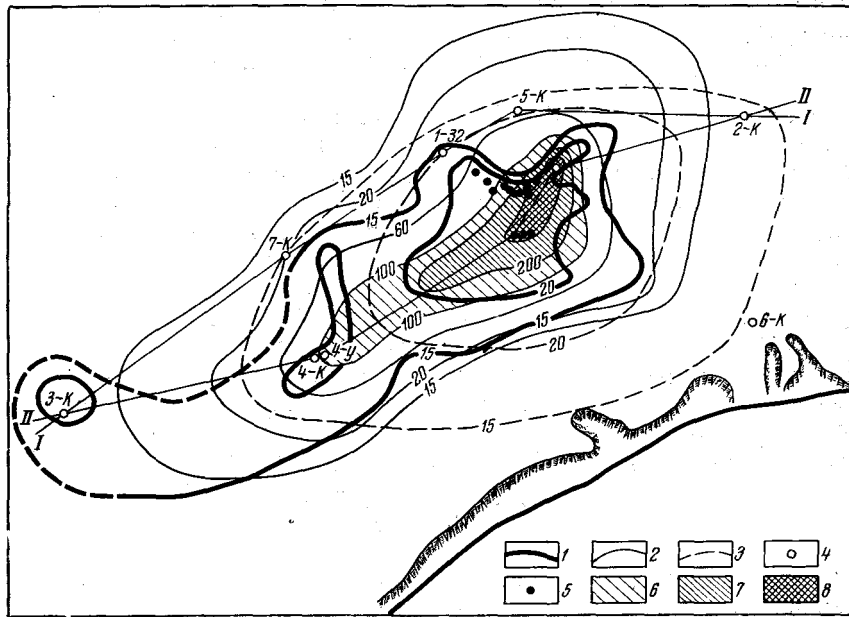


Рис 22. Схематическая геотермическая карта тепловой аномалии горы Ягантау (по Г. Ф. Пилипенко)

1 — изотермы поверхности (на глубине 1 м); 2 — изотермы на уровне максимального прогрева (отн. отметка 265 м); 3 — изотермы на уровне водоносного горизонта; 4 — скважины разведочного бурения (1955—1961 гг.); 5 — каптажные скважины (1959—1961 гг.). Температурные аномалии, °С; 6 — от 100 до 200, 7 — от 200 до 300, 8 — свыше 300; I—I, II—II — линии разрезов

возраста. Окислению подвергаются битуминозные мергели ягантауской свиты (среднее содержание органического вещества 4,3%, при колебаниях от 2,2 до 14,8%), которыми почти нацело сложена эта гора. На уровне р. Юрюзань (превышение вершины горы над урезом реки 160 м) прослеживается горизонт холодных слабоминерализованных грунтовых вод.

Термальная аномалия проявляется в юго-восточной привершинной части горы, на склоне, обращенном к реке. На поверхности она фиксируется узкой, до 180 м, полосой аномально перегретых пород, протяженностью до 600 м и отдельными выходами термальных газов с температурой 40—120°. Аномалия представляет собой вытянутую вдоль склона пластовую линзу пород, разогретых в ядре до 400°, залегающую выше уровня грунтовых вод (рис. 23, 24). Процесс термогенерации ограничивается, по данным Г. Ф. Пилипенко (1966), верхней частью свиты битуминозных мергелей мощностью 60 м (глубина 20—120 м от поверхности земли).

Установлен незначительный прогрев поверхности водоносного горизонта: непосредственно под термальным ядром слой воды, нагретый до 25°, достигает примерно 15 м; до 45°—30—50 м. В условиях Ягантау, несмотря на достаточную скорость притока кислорода к очагам окисления, породы, по мнению Г. Ф. Пилипенко (1966), не могут нагреваться до критической температуры (самовозгорания), так как органическое вещество находится в породах в рассеянном состоянии. Термальные газы отличаются от атмосферного воздуха повышенным содержанием CO<sub>2</sub> (до 15%) при соответствующем снижении количества кислорода.

Общие эксплуатационные запасы термальных газов горы Ягантау, по подсчету Г. Ф. Пилипенко (1966), составляют в среднем 690 м<sup>3</sup>/сек (при колебаниях 590—830 м<sup>3</sup>/сек в зависимости от времени года). Соответственно с эксплуатационных участков выносятся теплотермальными газами в

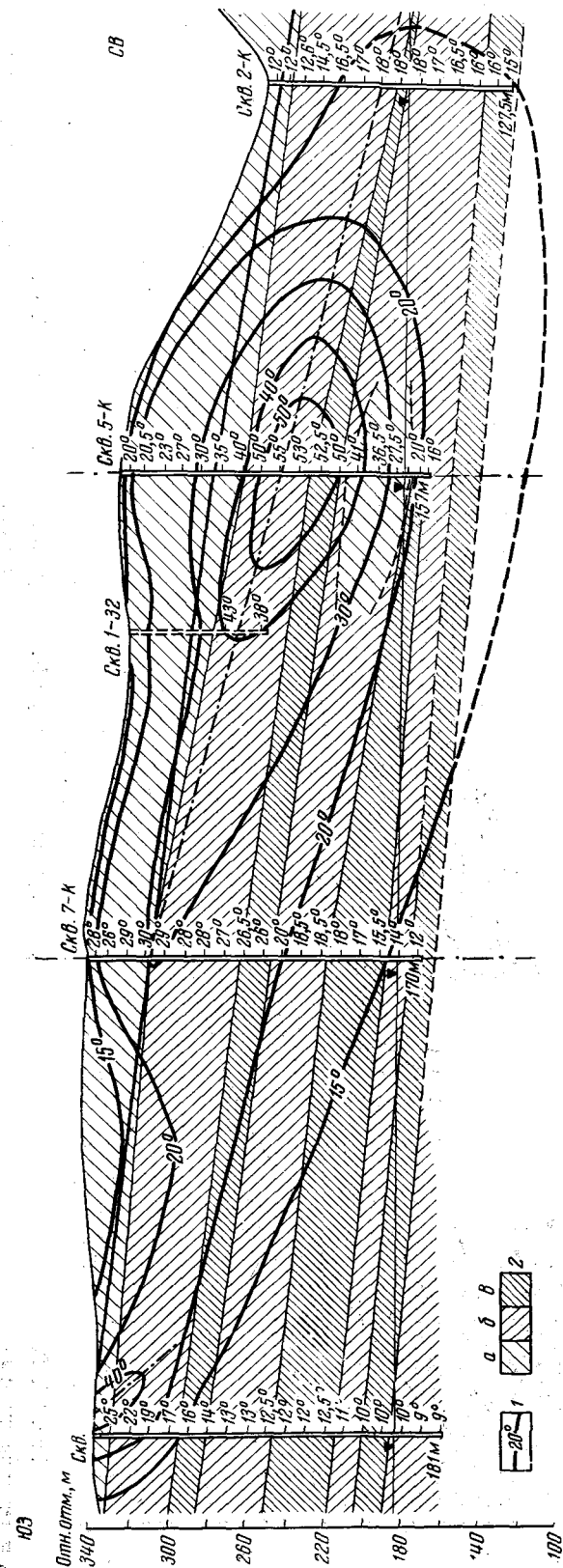


Рис 23. Геолого-геотермический разрез через тепловую аномалию горы Ягантау (1962 г.) по линии I—I (по Г. Ф. Пилипенко)

1 — изотермы прогрева; 2 — распределение органического вещества (Сорг. 1,6) в породах, весовые %: а — 0—2, б — 2—5, в — 5—10



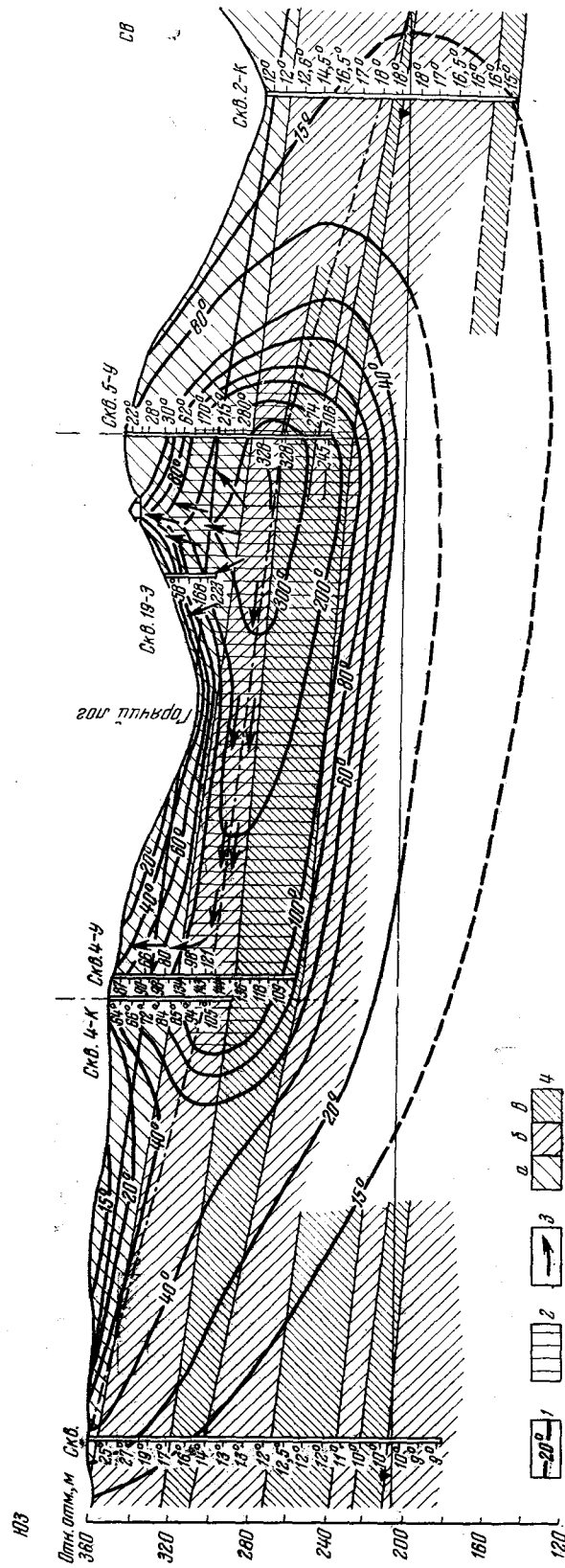


Рис. 24. Геолого-геотермический разрез через тепловую аномалию горы Янгангау по линии II—II (по Г. Ф. Филипенко)

1 — изотермы прогресса; 2 — зона термального ядра ( $T = 100^\circ$ ); 3 — основные пути движения термальных газов от ядра по ослабленным зонам; 4 — распределение органического вещества (Сорг. · 1,0) в породах, весовые %: а — 0—2, б — 2—5, в — 5—10

среднем 12,6 ккал/сек при заметном увеличении до 17 ккал/сек в холодное время года, когда дебит газов, в связи с понижением температуры атмосферного воздуха, резко возрастает.

Западный Урал характеризуется широким развитием известняков и мергелей нижней перми (кунгурский ярус), перекрытых чехлом кайнозойских отложений. В некоторых пунктах пермские известняки обнажаются в глубоких оврагах. На других участках их можно обнаружить в рельефе благодаря карстовым воронкам и озерам. Воды, связанные с этими известняками, часто содержат много растворенных гидрокарбонатов и свободной углекислоты при большом недостатке кислорода. Спонтанные газы содержат до 87,6%  $\text{CO}_2$ , который образуется в данном случае за счет разложения карбонатов.

Образование серной кислоты при окислении сульфидов способствует развитию в известняках и доломитах карста и формированию углекислых вод.

Процессы карстообразования наиболее характерны для сульфидных месторождений Урала и Тянь-Шаня (Каратау, Таласский Алатау, Карамазар и др.), где в известняках прослеживаются обширные, иногда объемом в десятки тысяч кубометров камеры древнего карста.

Работами А. И. Кравцова (1950), Г. Д. Лидина (1938), В. С. Попова (1955 г.) и других авторов в Донецком и Кузнецком каменноугольных бассейнах установлено широкое распространение углекислых газов — продуктов окисления угля. В отдельных случаях процессы окисления приводят к самовозгоранию пластов угля в природном залегании и к подземным пожарам, которые часто охватывают большие площади. Самовозгорание углей зависит от содержания в них летучих компонентов, сернистости и влажности. Особенно легко самовозгораются длиннопламенные и газовые, сернистые, увлажненные угли. Так, по В. С. Попову (1955 г.), в Лисичанском и Алмазно-Марьинском районах Донбасса относительно мощный (1,5—1,8 м) пласт угля  $K_8$ , обладающий высокой сернистостью и увлажняющийся через кровлю из водоносного известняка  $L_1$ , особенно опасен по самовозгоранию.

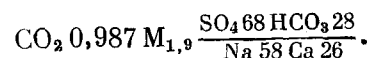
В Кузнецком бассейне вследствие большой (10—12 и даже 15 м) мощности пластов угля и несплошной системы разработки подземные пожары — весьма частое явление в шахтах. Известно, что на юго-западной окраине бассейна подземные каменноугольные пожары значительно изменили породы, слагающие кровлю пластов угля. Здесь выгорание пластов угля с поверхности происходило не по всему простиранию, а лишь в отдельных участках. Теперь в результате длительных денудационных процессов район покрыт различной формы холмами и грядами горелых пород, то удаленными друг от друга, то скученными. Они вытянуты по простиранию пластов угля, достигая часто значительной высоты.

На складах, в штабелях большинство углей, особенно обогащенных сульфидными, не выдерживает длительных сроков хранения и легко самовозгорается, чему способствует атмосферное увлажнение. Многочисленные наблюдения А. А. Гапеева (1949) показали, что один из опаснейших периодов — весна, время таяния снега, на которое падает наибольшее количество случаев самовозгорания. Выпадение дождей или снега также содействует самовозгоранию углей. Быстро самовозгораются углистые породы в терриконах, горелые (дымовые) вершины которых весьма характерны для ландшафтов Донецкого и Кузнецкого бассейнов.

По данным Г. Д. Лидина (1938), в Центральном районе Донецкого бассейна, в интервале от поверхности до глубины 500—700 м, наблюдается зона развития углекисло-азотных и азотно-углекислых газов. Ниже располагаются азотно-метановая и метановая зоны.

Формирование химического состава подземных вод в угленосной толще рассматриваемых бассейнов зависит от ее газоносности. Присутствие углекислоты определяет наличие в водах гидрокарбонатов.

Воды каменноугольных отложений, вскрытые буровыми скважинами, часто обогащены свободной углекислотой. В качестве примера можно привести воды из скв. 755, заложённой на левом берегу р. Северного Донца, близ впадения р. Красной. Этой скважиной в каменноугольных отложениях были вскрыты на глубине 113 м самоизливающиеся углекислые воды. По составу они сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые с минерализацией 1,9 г/л. Температура их  $-8,8^{\circ}\text{C}$ . Формула химического состава

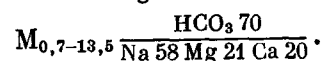
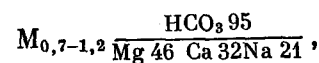


Присутствие углекислых вод в каменноугольных отложениях Кузнецкого бассейна подтверждается выпадением травертинов из вод многих источников (например, в Барзасском районе).

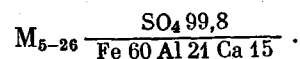
В зоне гипергенеза особый интерес представляют водородные газопрооявления, генетически связанные с рудными месторождениями. Эти газопрооявления были выявлены на территории полиметаллического Тырнаузского и медноколчеданного Худесского месторождений (Кавказ), где водород представляет большую опасность как взрывчатый элемент.

По данным В. П. Щербак (1966), для Худесского месторождения характерны рудничные воды двух типов:

1. Нейтрально-щелочные (рН 7,1—7,9), холодные (температура  $7-9^{\circ}$ ), гидрокарбонатные магниевое-кальциевое-натриевые и гидрокарбонатно-хлоридные натриево-магниевое-кальциевые с минерализацией от 0,7 до 13,5 г/л и содержанием  $\text{CO}_2-1$  г/л и выше. Формула химического состава



2. Кислые (рН 1,65—5,00), холодные (температура  $4-9^{\circ}\text{C}$ ), сульфатные железистые воды с минерализацией 5—26 г/л. Формула химического состава



К первому типу вод приурочены углекислые газопрооявления с содержанием  $\text{CO}_2$  в спонтанном газе 99,6%. Эти воды и газопрооявления широко распространены в пределах Эльбрусской вулканической области, где расположено Худесское меднорудное месторождение.

Отводя основную роль в образовании углекислого газа глубинным процессам, В. П. Щербак (1966) не исключает возможность участия в его образовании процессов экзогенного метаморфизма. Только на территории медноколчеданного Худесского месторождения за сутки скважинами выбрасываются сотни кубических метров кислых вод с рН от 1,6 до 5. Взаимодействие таких кислых вод с карбонатными породами формирует  $\text{CO}_2$  экзогенного происхождения.

Второй тип кислых вод сопровождают водородные газопрооявления и ассоциации с азотом и углекислым газом. Содержание водорода колеблется от 3 до 75%, проявление его отмечено только в пределах рудного поля. Водород на руднике выделяется в больших количествах и длительное время. Например, только скв. 27 в течение суток даёт около 800 л водорода, причем действует она около десяти лет. В. П. Щербак (1966) предполагает существование в верхних частях рудной залежи источника, непрерывно поставляющего водород.

Факты, накопившиеся за последнее время, указывают на то, что в условиях распространения многолетней мерзлоты (Северный Урал, Восточная Сибирь, Дальний Восток и др.) на деградацию последней оказывают огромное влияние процессы, связанные с окислением сульфидов.

На вершинах водоразделов, особенно при наличии раскрывающихся геоструктур и присутствии в породах сульфидов, мерзлота, как правило, отсутствует. Наблюдения автора в Забайкалье (в районах Фарково, Молодовки, Нерчинска и др.) показали прямую связь межмерзлотных таликов с проявлениями окисления сульфидов в горных породах. При разбуривании участков с таликовыми окнами обнаружены породы, обогащенные сульфидами, окисление которых идет с экзотермическим эффектом. Эти явления часто сопровождаются образованием подмерзлотных водоносных горизонтов или межмерзлотных таликов.

Особенно характерны экзотермические процессы, возникающие за счет разложения сульфидов, в районах распространения карбонатных пород, где раскрывающимся геологическим структурам свойственно образование карстовых пустот и трещинно-карстовых углекислых вод.

#### Особенности образования $\text{CO}_2$ , CO, $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2$ и других газов в зоне гипергенеза

Как указывалось, процессы экзогенного метаморфизма играют большую роль при образовании углекислого и других газов в литосфере и подземной гидросфере.

Проявление этих процессов зависит от совокупности следующих естественноисторических факторов:

- а) наличия раскрывающихся геологических структур;
- б) наличия битуминозных, карбонатных (или карбонатизированных) пород и каменных углей, обогащенных сульфидами;
- в) размеров поверхности соприкосновения сульфидов, битумов и каменных углей с воздухом или с водой, насыщенной кислородом;
- г) влажности пород;
- д) температурного режима пород и т. д.

Наиболее интенсивно гипергенные процессы протекают в горно-складчатых областях, где вследствие развития мощных зон аэрации (1000 м и более) весьма энергично происходит окисление, сопровождаемое повышением температуры вещества и выделением газов. Однако эти процессы в горно-складчатых областях изучены пока недостаточно, так как совершаются на значительной глубине, не доступной для непосредственного наблюдения. Поэтому судить о них приходится только по косвенным признакам.

Анализ фактического материала даёт основание считать, что в районах древней складчатости, где породы в прошлом в значительной степени снивелированы, эти процессы также протекают, но замедленными темпами. К таким районам можно отнести в первую очередь Криворожский железорудный бассейн, Донецкий и Кузнецкий каменноугольные бассейны и частично Урал.

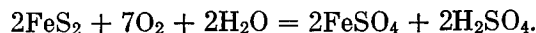
При изучении палеогидрогеологических условий юго-запада Русской платформы автором установлено, что в четвертичный период в связи с новым поднятием Украинского кристаллического щита и регрессией третичного моря началось медленное промывание и, следовательно, окисление докембрийских пород отдельных частей Криворожского синклинария с проникновением на глубину поверхностных вод, обогащенных кислородом. Этот процесс особенно усилился после вскрытия железорудных залежей горными выработками и буровыми скважинами. За счет откачиваемых шахтных вод на территории некоторых рудников Криворожья образовались депрессионные воронки с радиусом до 10 км и максимальной глубиной у ствола шахт 600 м и более. Тем самым зона аэрации (современного окисления) значительно углубилась, что привело к повышению интенсивности выветривания коренных пород.

Наблюдения показывают, что в районе железорудного месторождения Северного Криворожья, где автором изучались процессы окисления

сульфидов, до начала разработки месторождения общий уровень подземных вод был близок к уровню воды р. Желтой, русло которой проходит восточнее рудных залежей. В связи с углублением горных выработок и многолетними откачками уровень подземных вод к настоящему времени значительно понизился. Подземные воды доломитов и карбонатизированных кварцитов на горизонтах 155 и 207 в основном сдrenированы. Поступление вод в горные выработки наблюдается из потолочины только в виде капеза за счет инфильтрации атмосферных осадков через трещины, карстовые полости и выщелоченные зоны карбонатизированных кварцитов.

Разложение сульфидов с выделением тепла и газов активизировалось на горизонтах 155 и 207 только в последние годы, когда вековые запасы подземных вод были в основном сдrenированы, и тем самым восстановительную обстановку сменила резко окислительная.

Аномальное повышение температуры до 35—50°С в отдельных горных выработках Северного Криворожья и особенно на забоях заброшенных выработок (до 85°С) горизонтов 155 и 207 связано с разложением сульфидов под действием кислорода воздуха и просачивающихся вод. В общем виде этот процесс может быть представлен следующей реакцией



Интересно отметить, что обычно в условиях Криворожья температура пород на глубине до 1000 м не превышает 26°С (табл. 25).

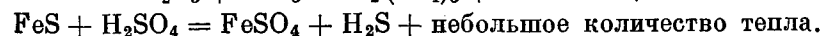
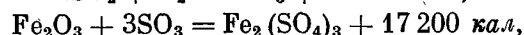
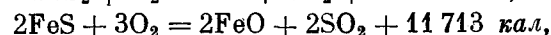
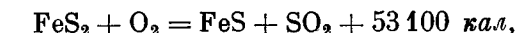
Таблица 25

Температуры пород Криворожского бассейна

№ скважины	Местоположение скважины	Глубина, м	Температура, °С	Исследователи
120	Криворожье, рудник им. Ленина . . . . .	100	11,8	Ю. Г. Гершойг, 1933—1934 г.
120	То же . . . . .	1120	20,6	То же
2000	Криворожье, Карноватка	120	11,5	В. Д. Нотаров, 1954 г.
2000	То же . . . . .	300	14,5	То же
200	» . . . . .	600	20,0	»
2000	» . . . . .	1000	26,0	»

Наблюдениями и опытами советских исследователей (Бричкин, 1932; Лидин, 1952 г.; Щербаков, 1959) установлено, что сульфиды окислительной зоны при обычной температуре находятся всегда в процессе разложения и окисления в той или иной степени; при этом в результате разложения сульфидов образуются окиси металлов или соли серной кислоты. При повышенной температуре процессы окисления идут гораздо энергичней, так как в этом случае происходит экзотермическая реакция.

Реакции окисления пирита, преобладающего среди сульфидов Криворожья, происходит по следующей схеме

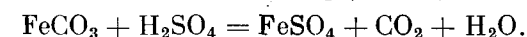
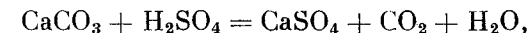


Повышенная температура, наблюдаемая при разработке сульфидных руд, считается обычным явлением и не служит еще признаком подземного самовозгорания. Очевидным признаком подземного пожара считают появление в воздухе горных выработок SO<sub>2</sub>. Это происходит при нагревании FeS<sub>2</sub> в присутствии серной кислоты и возрастании температуры (до 150°С) вследствие экзотермичности реакций.

Примером могут служить пожары на колчеданных месторождениях Урала (Калатинское, Первомайское, Карпинское, Смирновское и др.), Америки (Анаконда, Жиру, Бельмонт, Юта-Арех и др.), на пиритных месторождениях в Испании (Хуэлова) и т. п.

Присутствие свободной серы, обнаруженной в горных выработках Северного Криворожья и на Урале (Калатинский рудник), объясняется свойством FeS<sub>2</sub> при высокой температуре без доступа воздуха переходить в FeS с выделением до 50% серы.

Происхождение углекислого газа, обнаруженного в значительных количествах (85% и более) в воздухе горных выработок вышеуказанных месторождений, можно объяснить реакцией воздействия серной кислоты на соли карбонатов



Минералы карбонатов кальция и железа широко распространены на железорудных месторождениях Криворожья, сульфидов — Урала и др.

Окись углерода образуется в значительном количестве при более высоких температурах в случае: 1) недостатка воздуха для полного окисления углерода, 2) частичного разложения CO<sub>2</sub> при соприкосновении с поверхностью раскаленных тел. Высокую температуру могут вызвать взрывы газа, буровзрывные работы и в особенности пожары.

Естественный процесс окисления и самовозгорания сульфидов наиболее детально изучен на колчеданных месторождениях Урала. Работами многих исследователей установлено, что глубина и интенсивность окисления колчеданных руд Урала находятся в тесной зависимости от особенностей геоструктуры (мощности покрывающих наносов, геоморфологических условий выхода месторождений на поверхность и т. п.). Заболоченность поверхности ограничивает доступ воздуха и инфильтрационных вод, а тем самым и интенсивность окисления колчеданов, связанную с глубиной зоны аэрации. Так, на Калатинском месторождении, расположенном на склоне возвышенности, глубина зоны окисления составляет 40—55 м, а в местах ослабленных контактов пород — 100 м и более, в то время как глубина окисления рудных линз Обновленного месторождения достигает лишь 10 м, а Шайтанки 8—12 м, что обусловлено распространением заболоченных участков на поверхности этих месторождений.

Процесс раскрытия геоструктуры Калатинского месторождения — одна из основных причин интенсивного окисления колчеданных руд, переходящего неоднократно в мощные и продолжительные пожары. По данным А. В. Бричкина (1932), в большинстве случаев пожары на Калатинском месторождении вызваны нормальными экзотермическими процессами окисления колчедана, активизировавшимися под влиянием возгонной серы и соответствующей влажности и притока воздуха.

Постоянным источником углекислоты на Калатинском месторождении (с 1923 по 1927 г.) могла быть реакция воздействия сернистого газа на углерод крени в отдельных пунктах «пожарного поля», сообщающихся по трещинам с поверхностью и имевших повышенную температуру: SO<sub>2</sub> + C = S + CO<sub>2</sub>.

Такой процесс вполне мог иметь здесь место, тем более что на угольных месторождениях он также наблюдается. Известно, что каменные угли обладают свойством поглощать (адсорбировать) кислород воздуха; экзотермический характер данного процесса создает постепенно накопление

в них тепла, а это, в свою очередь, при отсутствии охлаждения вызывает самовозгорание углей. В ископаемых углях особенно эффективно проходят окислительные процессы под влиянием главным образом воздуха и растворенного в нисходящих водах кислорода. Поэтому выветривание углей часто называют окислительным метаморфизмом (Гапеев, 1949).

Примеры из практики подтверждают, что присутствие рассеянных сульфидных минералов в углях, особенно типа фюзен, имеет существенное значение для окисления и последующего самовозгорания. Встречающиеся в углях включения пирита активно соединяются с кислородом, выделяя тепло, которое передается угольной массе, что влияет на скорость поглощения кислорода углями, усиливая тем самым теплоту окисления. Признаком самовозгорания углей наряду с повышенной критической температурой (90—100° С) можно считать появление заметного запаха ароматических углеводородов — продуктов сухой перегонки дерева или каменного угля.

Угли, как и сульфиды, при наличии кислорода всегда находятся в процессе разложения. При повышении температуры окислительный процесс проходит энергичнее. Продуктом окисления углей являются углекислый газ и вода. Концентрация углекислого газа в рудничном воздухе в известных условиях достигает больших значений, так как этот газ может выделяться из угольных пластов, карбонатных и карбонатизированных пород, и, кроме того, служит продуктом многочисленных реакций, протекающих в горных выработках (рудничные взрывы, гниение древесины и других органических веществ и т. п.).

По имеющимся данным, абсолютная углекислотообильность шахт Донецкого бассейна достигает 40 000, шахт Кузнецкого бассейна — 3600 м<sup>3</sup>/сутки, а относительная — для Донецкого бассейна — 60 и для Кузнецкого бассейна — 10 м<sup>3</sup> на 1 т добычи угля. При этом содержание СО<sub>2</sub> в общем составе газов Донецкого бассейна достигает 30—35, а Кузнецкого бассейна — 25%.

Приведенные нами ориентировочные цифры о содержании углекислого газа в горных выработках Донецкого и Кузнецкого каменноугольных бассейнов соответствуют только небольшой части того огромного количества этого газа, которое формируется в окислительной зоне литосферы. Однако он не скопится здесь в виде газовых залежей, так как легко растворяется в воде и уносится подземными потоками, причем значительная часть СО<sub>2</sub> идет на образование гидрокарбонатов Са и Mg, а также гидрокарбонатов щелочей, которыми часто богаты районы с раскрывающимися геоструктурами.

Окисление и разложение сульфидов оказывает существенное влияние также на формирование и метаморфизацию отдельных типов подземных вод. Сульфатный тип вод, широко распространенный в зоне обрамления горно-складчатых областей, а также в районах железорудных и каменноугольных месторождений СССР, это следствие окисления сульфидов.

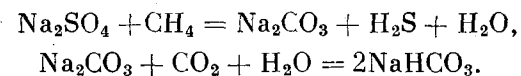
Исследованиями С. А. Дурова (1951) установлено, что происхождение сульфата в подземных водах Кавказа (кисловодские нарзаны) нельзя объяснить растворением гипса, так как здесь идет не растворение, а осаждение гипса. Это, по мнению С. А. Дурова, подтверждается тем, что трещины в титонских глинах плотно заполняются выделяющимся гипсом. Высокое содержание иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в подземных водах Донбасса (Шахтинско-Несветаевский район, 8—10 г/л и выше), превышающее более чем в пять раз то количество, которое соответствует растворимости гипса (1,44 г/л), также указывает на накопление продуктов окисления пирита и других сульфидов.

С. А. Дуров собрал достаточно много данных не только о широком распространении колчеданов на севере и юге Русской платформы, но и о сульфидном происхождении воднорастворимых сульфатов в водах Волги, Оки, Москвы, Западной Двины и других рек. Многими исследователями отмеча-

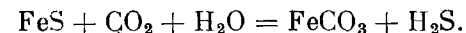
лась большая роль сульфидов также и в образовании сероводорода. В природе сероводород встречается часто, начиная от дневной поверхности до глубин твердой коры литосферы. Образуется он как химическим, так и биогенным путем.

При химических процессах сероводород в больших количествах образуется главным образом в результате редукции сульфатов углеводородами, которая происходит в местах скопления и соприкосновения углеводородов с сульфатами, а также при окислении и разложении сульфидов.

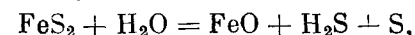
Реакция взаимодействия сульфатных натриевых вод с метаном (при температурах до 100° С с участием бактерий, в основном десульфуризаторов, более 100° С — без участия бактерий), приводящая к образованию гидрокарбонатных натриевых вод (содовых) и свободного сероводорода, по-видимому, протекает следующим образом:



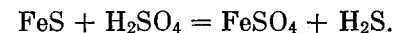
Этому вопросу уделено много внимания в отечественной литературе. Остановимся только на рассмотрении образования сероводорода за счет окисления сульфидов в условиях раскрывающихся геоструктур. Особенно интенсивно происходит образование сероводорода при разложении различных сульфидов в нижних частях зоны окисления месторождений сернистых металлов. Процесс идет под действием углекислоты и воды по следующей схеме:



Сероводород образуется также при разложении пирита водяным паром (температура свыше 100° С):



или в присутствии серной кислоты, когда при высокой температуре без доступа воздуха FeS<sub>2</sub> переходит в FeSO<sub>4</sub>



Большой интерес в этом отношении представляют работы М. А. Кашкая (1939, 1952), который на основании многолетних исследований минеральных вод Кавказа пришел к выводу, что генезис сероводорода в водах Большого Кавказа обусловлен в основном присутствием сульфидных минералов в толщах юры.

На Малом и Северном Кавказе также известны крупные месторождения сульфидных руд, которые, несомненно, оказывают существенное влияние на формирование сульфатных и сероводородных подземных вод рассматриваемого региона.

Образование сероводорода в водах Горного Крыма в результате окисления сульфидов подтверждается данными С. П. Попова (1938 г.), который установил в юрской толще значительные включения колчедана. Величина включений колеблется от ясно видимых даже макроскопически до мельчайших зерен, едва заметных под микроскопом.

Сульфатные воды глинистых сланцев Горного Крыма образуются при выветривании колчеданов. Образование сульфатов в водах минеральных источников Катырша-Сарай в Крыму, расположенных примерно на полпути между Феодосией и Симферополем, М. М. Фомичев (1948 г.) также объясняет содержанием в верхне- и нижнемеловых отложениях значительного количества сульфидов.

В Горном Крыму автору настоящей работы также приходилось наблюдать глинистые сланцы одной и той же толщи, в зоне активной аэрации имеющие более светлый оттенок; сланцы, лежащие глубже, значительно темнее или даже совсем темные и содержат очень мало гидроокиси железа.

Можно было бы упомянуть еще о нескольких районах, где наблюдается образование  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  за счет окисления и разложения сульфидов (в частности, восточный склон Урала, северо-западную окраину Конет-Дага и др.), но и приведенные примеры убедительно говорят о большом значении этого процесса в формировании сульфатных и сероводородных вод литосферы.

Формирование и распределение углекислых вод зоны окисления в значительной степени связано с экзогенным метаморфизмом. При окислении сульфидов образуются кислые воды, воздействие которых на карбонатные и карбонатизированные породы ведет к образованию и накоплению углекислого газа в подземных водах, создавая особую геохимическую обстановку.

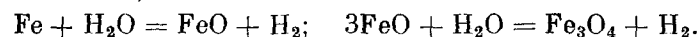
В том случае, если образование углекислоты происходит в зоне аэрации, часть ее уходит в атмосферу, а часть растворяется подземными водами верхнего горизонта. Процесс насыщения вод углекислотой подчиняется закону термодиффузии и особенно характерен при свободном сообщении с водоносными пластами. В связи с тем, что растворимость углекислоты в воде пропорциональна давлению, на больших глубинах в подземной гидросфере могут накапливаться значительные ее количества.

При образовании углекислоты в зоне циркуляции подземных вод, например в нижних частях зоны окисления сульфидов (зоне сульфатных вод), некоторая часть этого газа мигрирует к поверхности земли, где благодаря снижению гидростатического давления выделяется газ, поднимающийся с глубины в растворенном состоянии. Основная же масса образовавшейся здесь углекислоты растворяется в водном потоке. При этом солевой состав подземных вод значительно меняется; при благоприятных геоструктурных и литологических условиях могут формироваться углекислые воды различного солевого состава.

Вопрос о существовании водородных газопроявлений в зоне гипергенеза не дискуссионный. По этому поводу имеются конкретные данные. Однако по вопросу о генезисе водорода высказываются противоречивые взгляды.

В. И. Вернадский (1927; 1936) проявления водорода в земной коре связывал с магматическими очагами или с радиоактивными эманациями в стратиферу. Идущие в этих условиях реакции распада и синтеза связаны с образованием водорода.

Р. Чемберлен (1908 г.) своими опытами показал, что из горных пород при воздействии на них высоких температур ( $448-850^\circ\text{C}$ ) можно получить водорода от 33,3 до 95,5% к общему объему газов. Водород может образоваться также в результате действия водяного пара на железо и его соли (при  $t = 500^\circ\text{C}$ ):



М. Г. Гуревич и И. М. Овчинников (1961 г.), изучая водородные газопроявления Тырныаузского полиметаллического месторождения, пришли к мнению, что скв. 104 вскрыта глубинная водородная залежь, генетически связанная с эндогенными процессами, которые обусловили появление водорода в газах (окклюдированных породами и минералами рудной зоны).

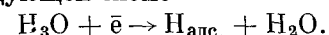
Исходя из изложенных выше взглядов на природу водорода, все его проявления в верхних частях геологического разреза рассматривались многими геологами как вторичные, как результат миграции глубинных зон земной коры.

Только в самые последние годы, благодаря новым экспериментальным и полевым исследованиям, представления о генезисе водорода расширились. Стало возможным говорить о большом значении в образовании водорода гипергенных процессов, происходящих в рудных полях при низких температурах и давлениях. Опыты В. В. Красинцевой (1948 г.) показали, что образование водорода связано с разложением воды мельчайшими ча-

стицами железа. В закрытой бутылке с водной вытяжкой из гранитогнейса, обогащенного пиритом и измельченного на шаровой мельнице до тонкого порошка, возникло настолько сильное давление газа, что при открывании бутылки все ее содержимое выбросило высоко вверх. При повторных опытах вновь наблюдалось выделение газа. Присоединив к колбе, содержащей порошок гранитогнейса с водой, манометр, автор опыта мог на протяжении многих дней наблюдать постепенное нарастание в ней давления. Анализом было установлено, что это водород.

В. П. Щербак (1966), разбирая газоносность медноколчеданного Худеского месторождения, доказала, что водород проявляется только в пределах рудного поля. Она считает, что источником водорода могут служить катодные электрохимические процессы, протекающие в недрах сульфидного рудника, который можно рассматривать как своеобразный сложный гальванический элемент, где происходит превращение энергии химических окислительно-восстановительных реакций в энергию электрическую.

Процесс идет по следующей схеме



Обязательное условие образования водорода — обводнение рудного поля.

Таким образом, следует признать, что с процессами экзогенного метаморфизма, при наличии в литосфере легко окисляемых веществ (сульфиды, каменные угли, битумы и др.), могут быть связаны следующие явления:

1. Обогащение верхних частей литосферы и гидросферы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и другими газами.
2. Формирование гидрокарбонатных, сульфатных и щелочных типов подземных вод в условиях раскрывающихся геоструктур.
3. Образование рудного карста в карбонатных и карбонатизируемых породах.
4. Деградация многолетней мерзлоты, сопровождающаяся образованием подмерзлотных водоносных горизонтов или межмерзлотных таликов.

Очевидно, что процессы экзогенного метаморфизма, наблюдаемые в природе, не ограничиваются перечисленными выше явлениями. Однако изучению их уделяется недостаточное внимание, а в отношении формирования углекислых и сероводородных вод им часто не придается почти никакого значения. На самом же деле с этими процессами могут быть связаны как формирование углекислых и сероводородных вод, так и скопления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в горных выработках. Следовательно, дальнейшее более детальное изучение этих вопросов — одна из основных задач гидрогеохимических исследований.

#### СОСТАВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Одной из главнейших в гидрогеохимии является проблема состава микроэлементов и их концентрации в водах зоны гипергенеза, включающая основные теоретические вопросы о закономерностях миграции в подземных водах различных элементов с образованием концентраций промышленного значения, о роли подземных вод в процессах минералообразования. В районах рудных месторождений, в частности в зоне окисления сульфидных руд, формируются характерные типы вод с высоким окислительным потенциалом, которые могут иметь относительно высокие концентрации рудных химических элементов.

Открытые водотоки и подземные воды неглубокого залегания, находящиеся вне влияния рудных месторождений, обычно содержат Ni, Cr, Pb, Ag, Mo порядка  $n \cdot 10^{-6}$ , Cu —  $n \cdot 10^{-5}$ , Zn —  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л. Под влиянием рудных месторождений это содержание увеличивается для Zn и Cu до  $(6-8) \cdot 10^{-4}$  г/л, Ag и Mo до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л, Pb, Ni и Cr до  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л. В кислых водах, непосредственно связанных с рудными телами, оно достигает для



Pb —  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ , а для Cu и Zn до  $1 \cdot 10^{-1}$  г/л, иногда несколько больше (Гинзбург, 1957).

Высокие содержания микроэлементов фиксируются также в грунтовых водах четвертичных отложений районов с аридным климатом. Так, например, в отдельных местах в каспийских образованиях вскрыты воды хлоридно-сульфатного типа с минерализацией до 333,2 г/л и содержанием бора до 60,1, брома до 278 и йода до 5,6 мг/л.

В водах Кольского полуострова и Центрального Казахстана установлено высокое содержание фтора (до 100 мг/л), что связано с полиметаллическим и редкометалльным оруденением. Наличие на полиметаллических месторождениях гипергенных минералов фтора — флюорита  $\text{CaF}_2$ , кридита  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_{10}$  и герасутита  $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  доказывает гипергенную миграцию фтора и глинозема (Гинзбург, 1957).

При изучении микроэлементов в подземных водах зоны гипергенеза большой интерес представляют химические элементы углекислых терм горно-складчатых областей (Кавказа, Кавказ, Памира и др.): Вг, J, В, F, Li, As, Cu, Zn, Pb и др.

Гидрокарбонатно-хлоридные натриевые углекислые воды Малого Кавказа с минерализацией до 10 г/л широко проявляются в виде источников в зонах глубинных разломов, секущих кристаллические и метаморфические породы; здесь они обладают повышенной температурой (до 34—64°С). Для вод этих источников характерно постоянное присутствие в их составе бора (до 150 мг/л), йода (до 40), фтора (до 10), мышьяка (до 20), меди (до 0,2), цинка (до 0,5) и свинца (до 0,04 мг/л). В СССР наибольшее содержание мышьяка отмечено в Синегорском месторождении углекислых вод Сахалина (60 мг/л). В Южном Тироле находятся известные железистые мышьяковые воды, содержащие около 40 мг/л мышьяка (Ронченко).

Основными формами миграции мышьяка и бора при гипергенных процессах являются: кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (в окислительной среде),  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (в восстановительной среде),  $\text{H}_2\text{BO}_3$  и  $\text{H}_2\text{BO}_7$ , а также комплексные анионы этих кислот. Все эти кислоты обладают очень низкими степенями диссоциации (для  $\text{H}_2\text{BO}_3$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  —  $K = 3 \cdot 10^{-14}$ ), поэтому они интенсивно вытесняются из соединений углекислотой. В связи с этим извлечение мышьяка и бора из пород в углекислой среде резко возрастает.

Максимальная обогащенность мышьяком в пределах Малого Кавказа характерна для сульфатно-железистых вод, взаимодействующих с кислыми интрузивными породами; так, например, воды Зубийских источников содержат мышьяка около 40 мг/л при минерализации 26 г/л.

Высокие содержания в водах меди, свинца, цинка приурочены к зонам рудоконтролирующих нарушений, обогащенным этими элементами. Наиболее отчетливо характеризуемая зависимость наблюдается при а) формировании углекислых гидрокарбонатных кальциевых и гидрокарбонатных натриевых вод в породах с сульфидной минерализацией; в этих условиях содержание меди в водах увеличивается до 0,98, свинца до 1,03, цинка до 0,5 мг/л и б) формировании углекислых гидрокарбонатных кальциевых вод в гидротермально измененных ультраосновных породах. Увеличение содержаний рудных элементов (медь до 0,625, свинец до 0,43 и цинк до 0,12 мг/л) в водах в данном случае обусловлено выщелачиванием пород, обогащенных многими рудными элементами.

Вне области вулканической деятельности в зонах тектонических разломов широко развитие имеют азотные термы. Эта группа вод характеризуется своими специфическими термогеохимическими особенностями, а также повышенными содержаниями фтора (до 10—13 мг/л). Общая минерализация вод на содержание фтора в азотных термах не влияет.

Учение об эпигенезе в эволюции осадочных горных пород создано лишь в последние годы и насчитывает не более тридцати лет (Пустовалов, 1940; Страхов, 1952, 1962; Рухин, 1956; Коссовская, Лонгвинович, Шутов, 1957). В настоящее время это учение, как справедливо указывал А. В. Копелиович (1965), все еще находится в стадии становления, многие стороны эпигенеза еще не ясны, а ряд полученных выводов нуждается в проверке и уточнении. Особенно важно выяснить степень общности установленных закономерностей применительно к отложениям различного фациального облика и возраста, находящимся в структурно-тектонических зонах. Тем не менее уже сейчас намечаются геологические проблемы, разработка и разрешение которых возможны при помощи учения об эпигенезе.

Накопление фактического материала и углубленное изучение процессов литогенеза привели к выделению определенной стадии в развитии осадочных пород — эпигенеза. Многочисленные факты указывают, что в осадочных толщах, еще задолго до перехода их в метаморфические породы, при относительно низких температурах и давлениях начинается образование минералов, которые достигают своего полного развития в высокотемпературных условиях. Развиваются также процессы избирательной и последовательной перекристаллизации, миграции, химического изменения, растворения и удаления из осадочных пород (чаще всего в водные растворы) некоторых наиболее подвижных их составных частей.

Эпигенезом охвачены все осадочные толщи земной коры, и эпигенетические процессы приводят к значительным изменениям первоначального строения и состава горных пород и подземных вод (Пустовалов, 1956).

Изучение процессов эпигенеза имеет не только большое научное, но и существенное практическое значение, так как с этими процессами связано формирование нефтяных, газовых и угольных месторождений, некоторых месторождений цветных и редких металлов, которым долгое время приписывалось магматическое происхождение.

Таким образом, комплексное изучение процессов эпигенеза поможет в выявлении месторождений полезных ископаемых в осадочных породах и установлении методов их поисков, разведки и эксплуатации.

Под эпигенезом понимается совокупность изменений, возникших в уже сформировавшейся осадочной породе, по существу отвечающая начальным этапам регионального метаморфизма, когда порода еще не утратила основных черт нормального осадочного образования. Эпигенез понимается без метаморфизма и выветривания. Выделение эпигенеза в определенную стадию литогенеза правомерно, так как базируется на изменении в определенных пределах физических и химических свойств осадочных горных пород и заключенных в них вод.

Очевидно, что для разделения стадии диагенеза и эпигенеза мы должны располагать данными о начале развития тех процессов, в которых выражается тектонически обусловленное перемещение интересующей нас толщи пород в иную физико-химическую обстановку. Д. С. Соколов (1962) кратко рассмотрел два крайних и в то же время общих случая перехода от стадии диагенеза к стадии эпигенеза.

1. Участок земной коры, включающий данную толщу пород морского (или лагунного) генезиса, испытывает длительное прогибание, и интересующая нас толща перекрывается все более и более мощными осадками, оставаясь в субмаринных (или сублагунных) условиях. Вполне определенных данных, позволяющих судить об условиях движения и составе поровых растворов, пропитывающих в подобной обстановке интересующую нас толщу, пока не имеется. Можно лишь предполагать, что такие растворы,

несмотря на их «метаморфизм», будут в какой-то мере сохранять генетическую связь с морскими (или лагунными) водами. Это затрудняет использование состава поровых растворов в качестве критерия для разделения стадии диагенеза и эпигенеза. Рубеж, фиксирующий перемену физико-химических условий существования интересующей нас толщи, по-видимому, может быть пока намечен лишь условно.

Рассматривая вопрос о диагенезе и эпигенезе, Н. М. Страхов (1962) отметил, что: 1) нижняя граница зоны диагенеза по разным оценкам располагается на глубине от 10—15 до 200—250 м и 2) главным процессом эпигенетической стадии является резко выраженное всеобщее уплотнение пород, окаменение их, связанное с выжиманием воды и потерей породами пористости.

В стадии эпигенеза, как и на последних этапах диагенеза, будет происходить главным образом залечивание первичной пористости. Этот процесс осуществляется посредством перекристаллизации и перераспределения вещества, а иногда и путем заполнения первичных пор иными минеральными образованиями. Иначе говоря, общая направленность процесса здесь сохраняется той же, что и на поздних этапах диагенеза. По-видимому, компактные структуры растворимых пород очень многих древних толщ представляют собой результат того, что, пройдя стадию диагенеза, эти толщи длительное время находились в условиях, близких к рассмотренным. Очевидно, что данный случай соответствует понятию прогрессивного эпигенеза (Рухин, 1956), которому отвечает процесс дегидратации.

II. Участок земной коры, включающий интересующую нас толщу, после прогибания испытывает поднятие. В результате осадки, которые до этого прошли стадию диагенеза, а очень часто и какой-то этап прогрессивного эпигенеза, оказываются вместе с перекрывающими их образованиями уже в условиях суши. При этом водные растворы, находившиеся в первичных порах и генетически связанные с водами морского (или лагунного) генезиса, начинают постепенно вытесняться водами континентального происхождения. Поскольку последние обладают существенно иным химическим составом, то в этом случае перемена физико-химических условий существования пород оказывается уже более глубокой.

В процессе вытеснения и дальнейшей циркуляции подземных вод происходит формирование вертикальной гидрохимической зональности, наблюдаемой в артезианских бассейнах.

Рассматриваемый случай в общих чертах соответствует понятию регрессивного эпигенеза по Л. Б. Рухину (1956). Отличительные особенности регрессивного эпигенеза, применительно к истории существования интересующих нас пород (т. е. образований морского или лагунного генезиса), это не столько переход толщи в область пониженных давлений и температур, сколько изменение генетического типа водных растворов, насыщающих толщу, за счет процессов гидратации.

Приведенные примеры лишь частично отражают все разнообразие обстановок, которые могут иметь место в истории тех или иных осадочных толщ, вступивших в стадию эпигенеза. Однако сквозь это разнообразие достаточно определенно проглядывает существование обстановок, соответствующих понятиям то прогрессивного, то регрессивного эпигенеза, представляющих две основные разновидности данной стадии.

Зона эпигенеза граничит с зонами диагенеза, гипергенеза и метаморфизма. Граница с диагенезом — удаление правитационной воды из тонкозернистых осадков; граница с гипергенезом — прекращение процессов окисления; с метаморфизмом — образование качественно новых породообразующих минералов. Место границ зоны эпигенеза зависит от структурного положения по отношению к базисам эрозии, возраста пород, их мощности, температур и давлений, состава и строения пород и заключенных в них вод и многих других факторов, поэтому оно может быть точно определено лишь в конкретных случаях.

Таким образом, основными движущими силами процессов эпигенеза являются изменение температуры, давления и химических потенциалов твердых и жидких фаз различного химического состава и концентрации (с разнообразными растворенными газами). В каждый определенный момент времени осадочные породы и заключенные в них воды представляют собой многокомпонентную открытую равновесную систему, и к ним применимы термодинамические и физико-химические законы. Не следует также забывать, что в зоне начального эпигенеза протекают биохимические реакции, интенсивность которых в общем убывает с глубиной.

## ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВОД И ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Термальные воды зоны эпигенеза на территории СССР приурочены к двум основным категориям геологоструктурных обстановок: платформенной и горно-складчатой.

Платформенные геологоструктурные обстановки в стадию эпигенеза — это обширные опущенные части платформ (плиты) и глубокие желобообразные прогибы (авлакогены). Мощность осадочного чехла в их пределах измеряется километрами.

По данным А. С. Новиковой (1964), главными элементами современной структуры плит являются антеклизы и синеклизы, проявляющиеся в едва заметном падении слоев на крыльях (от долей метра до 2, реже 3—4 м на 1 км). Все платформенные желобообразные прогибы характеризуются вытянутой асимметричной формой и относительно большой глубиной (до 8—10 км).

К платформенным геологоструктурным обстановкам приурочены крупные артезианские бассейны или системы взаимосвязанных артезианских бассейнов, которые представляют собой многослойные образования, включающие как водоносные, так и относительно водоупорные слои. Для этих условий характерны преимущественно хлоридные типы вод, среди которых самостоятельное место занимают рассолы с высокой концентрацией солей: хлоридные натриевые (минерализация до 300 г/л), хлоридные натриево-кальциевые (минерализация до 320 г/л), хлоридные кальциевые и хлоридные магниевые (минерализация до 700 г/л).

Горно-складчатые области в стадию эпигенеза — это многочисленные межгорные впадины и предгорные краевые прогибы, выполненные толщами терригенно-карбонатных, угленосных, вулканогенно-осадочных и местами галогенных отложений. Мощность отложений этих структурных депрессий достигает в отдельных местах многих километров (Южнокаспийская, Западнокубанская, Ферганская, Минусинская и др.). К межгорным впадинам и предгорным прогибам и приурочены артезианские бассейны, в которых на сравнительно небольших глубинах (от 500 до 1500 м) вскрываются термальные воды, имеющие площадное распространение.

Складчатым областям присущи крупные линейно-вытянутые зоны дизъюнктивных нарушений, которые часто служат очагами разгрузки водонапорных систем. Циркуляция напорных термальных вод в этих зонах происходит в основном по сложным системам тектонических трещин.

Для межгорных впадин и предгорных прогибов намечаются аналогичные водам платформ основные хлоридные типы вод и рассолов, но отличающиеся тем, что в первом случае часто формируются сероводородные или широко развитые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые слабоминерализованные щелочные термы. Имеющиеся материалы позволяют осветить некоторые особенности изменения различных типов вод в зависимости от природных обстановок складчатого фундамента Русской платформы и наиболее типичных артезианских бассейнов территории СССР.

## Состав термальных вод складчатого фундамента

Вопросы пространственного размещения подземных вод и рассолов на территории СССР и условий формирования их состава весьма обстоятельно рассматриваются в работах Т. П. Афанасьева (1965), Г. В. Богомолова (1962), М. Г. Валяшко (1963а), М. А. Гатальского (1954), И. К. Зайцева (1960), Н. К. Игнатовича (1948), В. А. Кротовой (1962), А. И. Силина-Бекчурина (1949) и др. Однако геотермические условия существования подземных вод различных геохимических типов в литературе почти не освещены, хотя значение этих условий для формирования специфики ионно-солевого и газового составов подземных вод и рассолов огромно. С ростом температур геотермические условия, несомненно, приобретают еще большее значение, особенно если воды обогащаются микрокомпонентами, и это следует учитывать как при разработке поисковых критериев на промышленные и лечебные воды, так и при оценке рудоносности и газонефтеносности отдельных территорий.

До сравнительно недавнего времени о глубине и строении складчатых фундамента Русской и Западно-Сибирской платформ, залегающих под мощным чехлом осадочных отложений, не было известно ничего достоверного. Отсутствовали данные и о температуре и составе вод глубинных водоносных горизонтов. Положение резко изменилось за последние 10—15 лет, в течение которых было пробурено несколько сотен глубоких (2—4 км) скважин, достигших фундамента. Во многих из них производились геотермические и гидрогеохимические исследования, позволившие автору наметить в первом приближении некоторые особенности пространственного размещения различных генетических типов глубинных подземных вод в зависимости от геотермических условий и дать краткую характеристику последних.

Рассмотрим кратко особенности формирования состава подземных термальных вод, приуроченных к верхней части складчатого фундамента Русской платформы и низам перекрывающего его осадочного чехла, используя для этого составленную А. В. Щербаковым и Г. Н. Смирновой термогидрогеохимическую карту<sup>1</sup> (рис. 25) и данные об ионно-солевом составе этих вод (табл. 26).

Подземные воды кристаллического фундамента Русской платформы связаны с докембрийскими метаморфическими сериями и древними интрузивными породами, которые выступают на дневную поверхность в пределах Балтийского и Украинского щитов. По геотермическому и гидрогеологическому режиму они в основном относятся к зоне низких температур и активного водообмена. Характеристика вод этой зоны, связанной с окислительной средой, дана выше.

На остальной, большей части Русской платформы, поверхность фундамента погружается на значительные глубины (до 10 км), перекрываясь мощным чехлом неметаморфизованных и слабо дислоцированных, преимущественно осадочных толщ. В состав осадочного чехла входят отложения рифея, палеозоя, мезозоя, разрезы которых достигают максимальной полноты в глубоких впадинах платформы.

В нижней части платформенного чехла распространены водоносные комплексы песчаных и карбонатных пород (преимущественно позднего докембрия, кембрия, среднего и верхнего девона и др.). Воды этих комплексов большей частью гидравлически связаны с водами метаморфических образований фундамента (архей и нижнего протерозоя). В этих случаях по ионно-солевому и газовому составам подземные воды складчатого фундамента этой части платформы будут идентичны или весьма близки к водам более молодых отложений, лежащих непосредственно на фундаменте.

<sup>1</sup> Изотермы на поверхности складчатого фундамента взяты с Геотермической карты Европейской части СССР, составленной В. А. Покровским и А. Я. Велого.

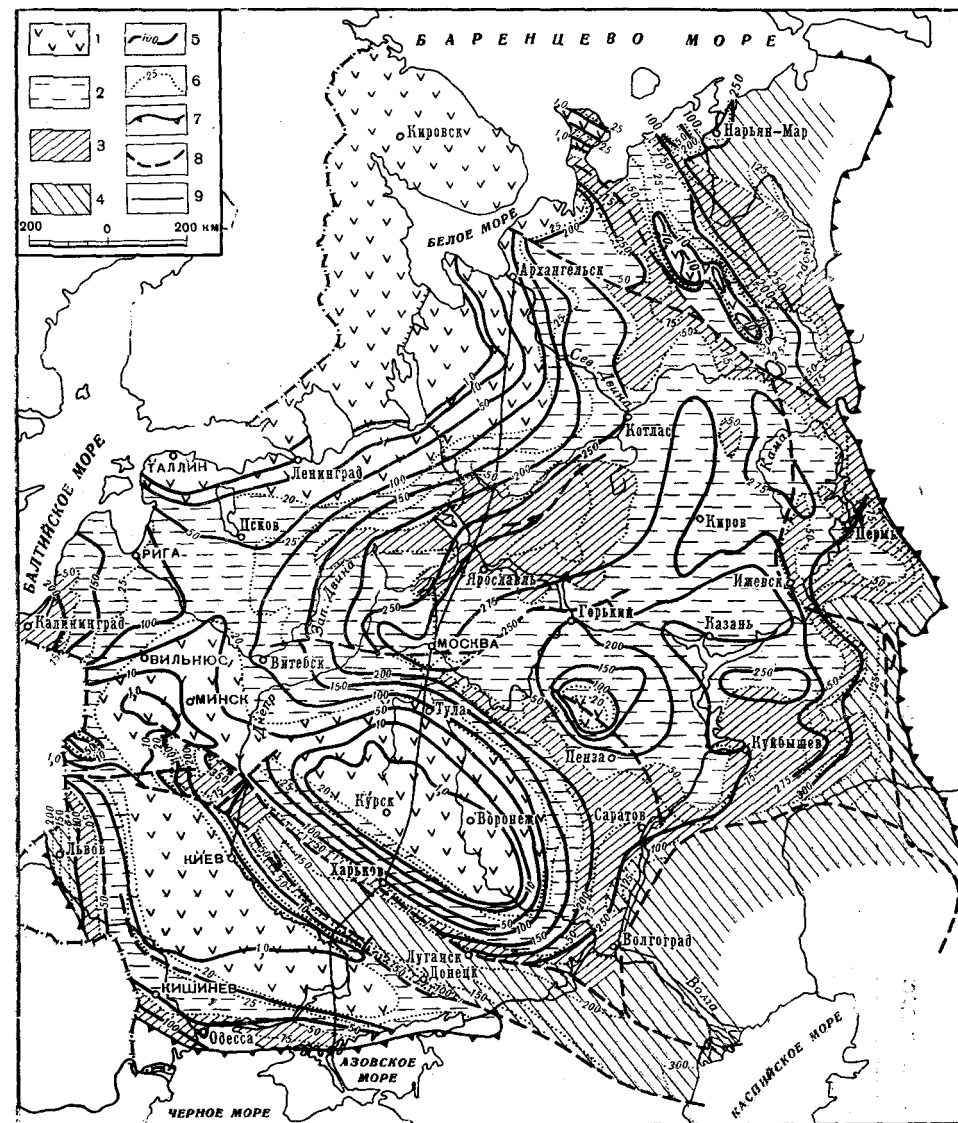


Рис. 25. Карта состава и минерализации подземных вод на поверхности складчатого фундамента Русской платформы (в зонах различного геотермического режима; по А. В. Щербакову и Г. Н. Смирновой).

1 — зона низких температур (менее 20° С) и давлений (менее 100 атм), в области открытой складчатости фундамента воды пресные, преимущественно  $\text{HCO}_3$  — Са, реже  $\text{SO}_4$  — Na и  $\text{Cl}$  — Na; в области неглубокого погружения складчатого фундамента под осадочный чехол воды  $\text{Cl}$  —  $\text{SO}_4$  — Na,  $\text{Cl}$  — Na и  $\text{Cl}$  — Na — Са с минерализацией от 1 до 100 г/л; 2 — зона умеренных температур (от 20 до 50° С) и давлений (от 100 до 200 атм), в области значительного погружения фундамента воды преимущественно  $\text{Cl}$  — Na, реже  $\text{Cl}$  —  $\text{HCO}_3$  — Na и  $\text{Cl}$  — Na — Са с минерализацией 100 г/л; 3 — зона повышенных температур (от 50 до 100° С) и давлений (от 200 до 500 атм), в области глубокого погружения складчатого фундамента воды преимущественно  $\text{Cl}$  — Na — Са, реже  $\text{Cl}$  — Na — Mg с минерализацией от 50 до 300 г/л; 4 — зона высоких температур (более 100° С) и давлений (более 500 атм), в области весьма глубокого погружения складчатого фундамента воды преимущественно  $\text{Cl}$  — Na — Са, реже  $\text{Cl}$  — Са и  $\text{Cl}$  — Mg — Na с минерализацией 150—300 г/л и более; 5 — изолинии минерализации подземных вод, г/л; 6 — изотермы на кровле складчатого фундамента, °С; 7 — граница Русской платформы; 8 — линии наиболее крупных разломов на поверхности складчатого фундамента; 9 — линия термогидрохимического профиля

Таблица 26

## Термогеохимическая характеристика подземных вод на поверхности складчатого фундамента Русской платформы

Местонахождение и наименование водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Температура, °С	pH	Еh, мв	Газовый состав	Формула Курлова	Содержание микроэлементов, мг/л						Na Cl	Cl Br
								Br	J	B	Sr	F	Li		
Московская синеклиза															
Архангельская область, г. Усть-Пинега	803-826	Песчаники, Rf	~20	6,6	+113	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	$M_{153} \frac{Cl_{199}}{(Na+K)77Ca17Mg6}$	75,2	Сл.	2,87	41,0	0,010	1,042	0,78	1254
Витебская область, г. Городок, опорная скважина	827-830	То же, Rf	~25	7,4	+16	N <sub>2</sub>	$M_{115,7} \frac{Cl_{197}}{(Na+K)81Ca11Mg8}$	180,0	0,31	39,2	24,7	0,257	Следы	0,83	385
Новгородская область, г. Старая Русса, опорная скважина	964	Алевролиты, песчаники, граниты, A + Rf	~25	7,2	+32	N <sub>2</sub>	$M_{74} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)89Ca7}$	91	0,112	23,4	—	0,421	То же	0,88	—
Псковская область, г. Невель, структурная скважина	841-936	Гнейсы, песчаники и конгломераты, A	~25	7,1	+19	N <sub>2</sub>	$M_{97} \frac{Cl_{198}}{(Na+K)78Ca16Mg6}$	213	—	—	—	—	—	0,87	—
Калининская область, ст. Редкино, опорная скважина	1758	Граниты, A	41	—	—	N <sub>2</sub>	$M_{246} \frac{Cl_{196}}{(Na+K)85Mg11}$	—	8,7	—	—	0,498	—	0,73	576,4
Новгородская область, г. Пестово, опорная скважина	1532-1612	Граниты, амфиболиты, аргиллиты, песчаники, A + Rf	34	7,3	-21	N <sub>2</sub>	$M_{228} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)74Ca20}$	559,4	6,4	22,2	—	—	2,1	0,88	435
Московская область, ст. Поварово, опорная скважина	1748-1763	Песчаники, аргиллиты, Rf	35	7,7	-33	N <sub>2</sub>	$M_{289} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)86Ca11}$	383,9	6,35	71,2	168,1	1,320	—	0,79	330
Москва, Боевая скважина	1333-1416	Алевролиты, песчаники, Rf	~32	6,5	-68	N <sub>2</sub>	$M_{274} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)74Ca15}$	500,0	8,0	75,6	143,0	1,275	3,9	0,315	160,5
Владимирская область, г. Переславль-Залесский, структурная скважина	2041-2060	Песчаники, Rf	34	5,7	-102	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	$M_{243} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)50Ca36Mg12}$	926,8	—	—	—	—	—	0,92	—
Калининская область, г. Зуцов, опорная скважина	1345	То же, Rf	26	5,6	+58	N <sub>2</sub>	$M_{271} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)91Ca9}$	369,4	Сл.	—	—	—	—	0,92	—
Калининская область, ст. Нелидово, скважина	794-1335	» A + Rf	33	7,1	+24	N <sub>2</sub>	$M_{107,2} \frac{Cl_{198SO_2}}{(Na+K)90Ca5}$	131,6	1,6	—	—	—	—	0,84	—
Смоленск, структурная скважина	1117	» Rf	~25	—	-19	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	$M_{196} \frac{Cl_{197}}{(Na+K)89Ca7}$	157,2	3,6	—	—	—	—	0,8	521
Серпухов, опорная скважина	1233-1286	» Rf	24,5	6,3	+13	N <sub>2</sub>	$M_{175} \frac{Cl_{198SO_2}}{(Na+K)81Ca12Mg7}$	165,3	10,0	34,6	75,4	0,03	1,80	0,74	210

Таблица 26 (продолжение)

Местонахождение и наименование водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Температура, °С	pH	Еh, мв	Газовый состав	Формула Курлова	Содержание микроэлементов, мг/л						Na Cl	Cl Br
								Br	J	B	Sr <sup>2</sup>	F	Li		
Новгородская область, г. Валдай, опорная скважина	1447-1671	Песчаники, Rf	~30	6,1	—	—	$M_{188} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)74Ca17}$	480,0	13,2	51,9	121,0	0,057	—	0,44	103,5
Костромская область, г. Солигалич, опорная скважина	2266-2508	То же	~32	6,1	+10	N <sub>2</sub>	$M_{270} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)45Ca54Mg11}$	1591,7	—	—	—	—	—	—	—
Тимани и Притиманье															
Коми АССР, пос. Ярега, район г. Ухты	431,3	Метаморфические сланцы	~26	7,4	+110	—	$M_{43} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)75Ca17}$	81,0	1,55	1,5	10,5	0,031	—	0,75	—
Коми АССР, пос. Водный, район г. Ухты	751	То же, Rf	~25	—	—	—	$M_{49,5} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)75Ca17}$	88,7	1,69	29,8	—	0,022	—	0,69	—
Коми АССР, Зеленецкая опорная скважина, Помоздинский район	870-875	»	~25,3	6,8	—	—	$M_{110} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)69Ca20}$	217,3	3,03	35,0	39,6	0,015	2,5	0,68	—
Коми АССР, пос. Нибель, скважина 6	1291-1294	Rf (ижма-омринский комплекс)	38	6,6	-18	—	$M_{129} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)61Ca31}$	233,2	3,5	54,0	58,2	0,034	3,3	0,61	—
Коми АССР, Нижняя Омра, опорная скважина	1917-1932	То же	39	6,5	-53	—	$M_{214} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)61Ca32}$	916,4	5,5	93,2	64,0	0,055	3,8	—	—
Коми АССР, Дзержинская Парма, источник	—	Метаморфические песчаники, Rf	—	—	—	—	$M_{-1,0} \frac{HCO_3}{Ca(Na+K)}$	6,8	0,005	Следы	—	—	—	—	—
Токмовский свод															
Пензенская область, с. Иса, опорная скважина	1027-1047	Алевролиты, глины, песчаники, D <sub>2</sub>	26	6,3	—	—	$M_{104} \frac{Cl_{199}}{(Na+K)68Ca23}$	400	Следы	—	—	—	—	—	—
Куйбышевская область, г. Сызрань, опорная скважина	2248-2259	Известняки, мергели, гнейсы, амфиболиты, D <sub>2</sub> + A	51	5,6	-105	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{221} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)47Ca31}$	958,8	14,5	—	—	—	—	0,47	139
Горьковская область, г. Пысково, опорная скважина	—	Известняки, гнейсы, D <sub>2</sub> + A	—	—	—	—	$M_{239} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)72Ca20}$	750	8,0	—	—	—	—	0,72	197
Восточная часть Волго-Уральской антеклизы и прилегающие впадины															
Удмуртская АССР, г. Глазов, опорная скважина	2185-200	Песчаники, Rf, бавлинская свита	~38	5,05	—	—	$M_{271} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)71Ca23}$	712,8	8,3	15,31	—	—	—	0,71	235,8
Татарская АССР, с. Бавлы, скв. 2	2231-2237	То же	~40	5,1	-49	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{221} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)62Ca31}$	830,0	11,3	—	—	—	—	0,62	159
Башкирская АССР, Орьбаш, скв. 7	2149-2152	»	~39	—	—	—	$M_{239} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)61Ca31}$	1450,0	10,0	—	—	—	—	0,61	111
Пермская область, с. Бородулино, опорная скважина	2965-2995	»	~50,5	4,0	-105	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{217} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)52Ca39}$	1295,5	4,19	13,7	518	Следы	0,115	0,52	126

Таблица 26 (окончание)

Местонахождение и наименование водоупорного горизонта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Температура, °С	рН	Еh, мв	Газовый состав	Формула Курлова	Содержание микроэлементов, мг/л								
								Br	J	B	Sr	F	Li	Na Cl	Cl Br	
Восточная часть Волго-Уральской антеклизы и прилегающие впадины																
Кюмь АССР, с. Казим, опорная скважина Куйбышевская область, с. Орехово, опорная скв. 1 Алакаевская площадь, скв. 3	2536—2572	Песчаники, R1	66	5,3	-68	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{227} \frac{Cl100}{(Na+K)7Ca22}$	621,2	8,04	—	—	—	—	—	0,71	165
	3750—3768	Алевролиты (D <sub>1</sub> , староскольские слои)	82	5,1	-138	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{227} \frac{Cl100}{Ca50(Na+K)40}$	2021	11,8	28,0	815	1,2	13	—	0,40	68,3
	2921—2906	То же, D <sub>2</sub>	63	5,4	-121	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$M_{227} \frac{Cl100}{(Na+K)5Ca43}$	1596	9,3	240	672	1,1	11,4	—	0,51	80
Пачелмский прогиб																
Резань, скв. 30-Р	1724—2906	Песчаники, R1	~38	5,3	—	—	$M_{227} \frac{Cl100}{(Na+K)5Ca33Mg1^3}$	465	10,1	13,19	—	—	1,3	0,54	—	—
Балтийская синеклиза																
Калининградская область, г. Советск, опорная скважина Латвийская ССР, г. Плявинь, опорная скважина Кировская область, ст. Опарино, опорная скважина Архангельская область, г. Котлас, опорная скважина	2042—2412	Песчаники, R1	~35	6,5	—	—	$M_{165,6} \frac{Cl100}{(Na+K)9Ca44Mg10}$	674	6,0	115	—	—	—	—	—	—
	1000	Песчаники	26	7,1	—	—	$M_{177} \frac{Cl98SO,2}{(Na+K)7Ca16Mg10}$	213	0,9	—	—	—	—	—	—	—
	2189—2205	Гравелисты, песчаники, R1	31	6,3	—	—	$M_{272} \frac{Cl100}{(Na+K)63Ca33}$	687,4	7,1	—	—	0,068	—	—	0,6	201,8
	1572—1579	Алевролиты	28	7,0	—	—	$M_{211} \frac{Cl89}{(Na+K)71Ca21Mg6}$	388,9	4,44	34,5	—	—	—	—	0,72	306,0
Причерноморская впадина																
Херсонская область, с. Цкалово Запорожская область, с. Владымиривка Молдавская ССР, с. Пырлица Молдавская ССР, с. Плахтешка	760	Pt	26	6,6	+114	N <sub>2</sub>	$M_{199} \frac{Cl199}{(Na+K)80Ca13}$	81,0	He опред.	—	—	—	—	—	0,80	309,1
	1129—1130	Pt	~29	6,4	+63	N <sub>2</sub>	$M_{221,5} \frac{Cl199}{(Na+K)86Ca12}$	100,0	То же	—	—	—	—	—	0,85	336,0
	1019—1023	Песчаники, R1	~30	—	—	—	$M_{221,5} \frac{Cl199}{(Na+K)67Ca32}$	173,4	1,4	—	—	—	—	—	0,68	187,2
	1429—1701	Сп	~37	6,1	+87	N <sub>2</sub>	$M_{103} \frac{Cl199}{(Na+K)79Ca15Mg5}$	210,4	4,23	—	—	—	—	—	0,77	306,6

Воды умеренных температур. Воды умеренных температур (от 20 до 75° С) и давлений (от 100 до 200 атм) занимают обширные территории в центральной части Русской платформы: борта Московской синеклизы, северную оконечность Московской синеклизы и склоны Тимана, Волго-Уральскую антеклизу и окружающие ее понижения. На западе их распространение ограничено. Здесь воды с умеренными температурами выявлены на склонах Балтийской синеклизы и прослеживаются в виде узких полос вдоль склонов щитов и выступов фундамента (абс. отм. от — 200 до — 5000 м).

На северо-западе платформы (восточный борт Балтийской синеклизы, западный борт Московской синеклизы, северный склон Белорусского выступа) подземные воды дорифейских отложений с температурами 20—50° С приурочены к породам гранито-гнейсовой формации архея и нижнего протерозоя. В большинстве случаев с водами перекрывающих их рифейских песков, песчаников и алевролитов они образуют единый водоносный горизонт и поэтому нами рассматриваются совместно. Складчатый фундамент здесь залегает на глубинах от — 500 до — 5000 м.

На северной и северо-восточной окраинах Русской платформы (п-ов Канин, Тиман и Притиманье) подземные воды наиболее древних толщ приурочены к метаморфизованным, собранным в складки и достигающим огромной мощности отложениям геосинклинального рифея (кварцито-сланцевые сланцы, кварциты и др.) и перекрывающим их терригенным отложениям живецкого яруса. Глубины залегания этих пород в зоне умеренных температур от — 500 до — 3000 м.

В восточной половине платформы зона вод умеренных температур и давлений на поверхности складчатого фундамента имеет сложные очертания и занимает всю Волго-Уральскую антеклизу (Токмовский и Татарский своды, Котельническое поднятие) и прилегающие понижения.

Водоносные горизонты здесь связаны с нижнепротерозойскими мигматитами, гранитами, гранито-гнейсами, гнейсами, амфиболитами архея и перекрывающими их бавлинскими (рифейскими) и девонскими отложениями. Характерные для восточной части Волго-Уральской антеклизы мощные бавлинские толщи, выполняющие понижения в рельефе складчатого фундамента, сложены преимущественно кварцевыми и кварцево-полевошпатовыми пестроцветными песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Там, где они отсутствуют, на породах архея и нижнего протерозоя с резким угловым несогласием залегают песчаники и алевролиты среднего девона. В обоих случаях подземные воды верхов складчатого основания гидравлически связаны с водами нижней части перекрывающих осадочных толщ и нами рассматриваются совместно. Глубины залегания фундамента: на Токмовском своде — 800—1200 м, на Татарском своде — 1500—1800 м, на Котельническом поднятии — 1800—2000 м, в окружающих их впадинах — 3000—4000 м.

В юго-западном углу Русской платформы воды умеренных температур и давлений прослеживаются в виде узких полос на склонах Украинского щита и Воронежской антеклизы (абс. отм. от 0 до — 1500 м).

В большинстве случаев эти воды содержатся в трещиноватых гранитах, гнейсах, метаморфических сланцах архея и нижнего протерозоя и перекрывающих их терригенных и карбонатных отложениях палеозоя и мезо-кайнозоя.

Для вод и рассолов умеренных температур и давлений в пределах фундамента характерен хлоридный натриево-кальциевый состав с возрастающей минерализацией от 10—15 г/л на склонах Украинского щита до 250—275 г/л на Волго-Уральской антеклизе.

Воды и рассолы этой зоны характеризуются следующими показателями: Еh — от +100 до — 2102 мв; рН — от 6,4 до 7,7. В 1 л воды содержится: 90—1450 мг Br; от следов до 10 мг J; 10,5—143 мг Sr; до 1,3 F.

Гидрогеохимический анализ глубинных горизонтов этой самой боль-



пой по площади (около 50% всей территории) и самой характерной для Русской платформы зоны дает основание прийти к выводу, что геотемпературные условия не являются решающим фактором и в формировании ее гидрохимической обстановки. На обширных пространствах температуры 20—50°С устойчиво сохраняются в структурах различных типов на разных гипсометрических уровнях (от —1 до —4 км), в то время как гидрохимическая обстановка в общем региональном плане постепенно изменяется с юго-запада на восток-северо-восток, и засоление глубинных водоносных горизонтов следует за региональным погружением складчатого фундамента.

**Воды повышенных температур.** Воды повышенных температур (75—100°С) и давлений (200—500 атм) приурочены к пониженным участкам платформы (синеклизам, прогибам), где породы фундамента залегают на глубинах 2000—5000 м. Сюда относятся Балтийская, Московская, Печерская, Украинская синеклизы, Львовская мульда, Предтимаковский, Пачелмский, Казанско-Сергиевский прогибы, прогиб Большого Донбасса и др.

Поскольку в этих регионах пока нет глубоких буровых скважин, достигших фундамента, возраст и состав слагающих его пород здесь практически неизвестен, так же как и состав подземных вод, содержащихся в этих породах.

Для характеристики вод и рассолов повышенных температур и давлений нами использованы немногочисленные данные опробования формаций платформенного рифея (бавлинская, пачелмская, сердобская свиты; валдайский, вольшский, ашинский и другие комплексы), залегающего в упомянутых понижениях в основании осадочного чехла. Отложения рифея представлены преимущественно пестроцветными и красноцветными песками, песчаниками, аргиллитами и алевролитами.

Воды этой зоны, как правило, хлоридные натриево-кальциевые и хлоридные натриево-магниевые и характеризуются различной минерализацией — от 100—150 на юго-западе платформы до 250—300 г/л на ее востоке и северо-востоке, в Припятском прогибе и в других местах.

Геохимическая среда зоны распространения вод с температурами 50—100°С определяется следующими показателями: Eh — от —100 до —138 мв, рН — от 4,0 до 5,0. В 1 л воды содержится: 621,2—2024 мг Вг; 9,8—14,5 мг J; 518—815 мг Sr; 1,2 мг F.

**Воды высоких температур.** Воды высоких температур (более 100°С) и давлений (более 500 атм) занимают наиболее погруженные части краевых впадин и прогибов Русской платформы (Печерская синеклиза, Львовская мульда, Предуральский краевой прогиб, Прикаспийская впадина) и глубоких вытянутых внутриплатформенных борозд — авлакогенов (Припятский прогиб, прогиб Большого Донбасса). По геофизическим данным, породы складчатого фундамента в этих регионах погружены на 5—10 км и более. Отсутствуют сведения о вещественном составе пород складчатого фундамента и составе перекрывающих осадочных толщ, а также о заключенных в них водоносных горизонтах, так как последние бурением нигде не вскрыты; следовательно, о существующей термогидрогеохимической обстановке можно судить лишь предположительно.

Так, например, исходя из того, что юго-западный (прогиб Большого Донбасса) и юго-восточный (Прикаспийская впадина) углы Русской платформы характеризуются максимальными мощностями платформенного чехла, широко распространенными соленосными формациями и развитием форм соляной тектоники, можно предположить, что здесь, в зоне высоких температур и давлений на больших глубинах, должны находиться высококонцентрированные рассолы, обогащенные бромом, бором, стронцием и другими микрокомпонентами.

Хлоридные воды и рассолы, преобладающие на поверхности фундамента, особенно в области его глубокого залегания, формируются в обстановке полной или относительной гидрогеологической изолированности.

На первом этапе развития геосинклиналей происходит интенсивное прогибание и накопление значительных толщ осадочных пород. Эти породы преимущественно нормального морского типа, большей частью терригенные, меньше — карбонатные. Галогенные фации формируются лишь на последнем этапе развития геосинклиналей. Погребенные поровые воды и рассолы под влиянием тектонических движений опускаются вместе с водовмещающими их породами на значительную глубину, где они подвергаются воздействию постепенно повышающихся давлений и температур. Уже в стадии диагенеза и эпигенеза, особенно при изменении тектонического режима, седиментационные воды включаются в миграцию среди разнообразных пород. При этом ионно-солевой и газовый составы их резко преобразуются, становясь по отношению к вмещающим породам эпигенетическими.

Хлоридные воды и рассолы высокой концентрации в области глубокого погружения фундамента Русской платформы формируются прежде всего благодаря наличию галогенных фаций в перми и девоне, а также под влиянием физико-химических процессов (молекулярной диффузии, термодиффузии и др.), происходящих между породами, водами и газами в аспекте геологического времени.

Процессы диффузии всегда направлены на выравнивание химических потенциалов каждого компонента в подземных водах, что дает большой количественный эффект при транспортировании солей из галогенных толщ в сопряженные с ними терригенные и карбонатные водовмещающие комплексы, характеризующиеся в седиментационных условиях нормальной соленостью. Известно, что с повышением температуры эффективность процессов диффузии значительно увеличивается.

Убедительным подтверждением диффузионного выравнивания солей в относительно закрытых условиях Русской платформы является довольно близкая минерализация и однородность состава подземных рассолов на поверхности фундамента в зонах умеренных и повышенных температур. Однако известны и некоторые отклонения от этой общей закономерности. В частности, на отдельных участках фундамента минерализация вод имеет тенденцию к снижению по сравнению с минерализацией вод сопредельных площадей. К таким участкам можно отнести район Вологды, где в девонских отложениях в интервалах 787—812 и 1390—1395 м отмечено снижение минерализации вод с 196 до 178 г/л (рис. 26). Резкое снижение минерализации наблюдается также в районе Купьянской опорной скважины. Здесь в пермских отложениях (глубина 1166—1169 м) минерализация достигает 339 г/л, а в отложениях среднего карбона (глубина 2696—2701 м) снижается до 141 г/л.

Можно было бы привести еще ряд примеров резкого снижения минерализации вод с глубиной, но и приведенных достаточно, чтобы сделать вывод о большой роли фациальных особенностей водовмещающих пород и подтока на глубину вод с пониженной минерализацией со стороны региональных областей питания.

На гидравлическую связь подземных вод северо-западного борта Московской синеклизы с охлажденными грунтовыми водами Балтийского щита указывают и несколько сниженные геотермические градиенты. По данным В. А. Покровского (1962), средняя величина геотермического градиента по опорным скважинам Солигалича и Вологды равна 1,3—1,9°С/100 м, хотя для Московской синеклизы характерны относительно высокие значения градиента (2,0°С/100 м).

Снижение минерализации в нижних горизонтах осадочного чехла на отдельных участках (Боровка, Елпанка) Волго-Уральской антеклизы можно объяснить лишь притоком снизу менее минерализованной воды.

Известно также, что для Жигулевской дислокации, связанной с крупным тектоническим нарушением в фундаменте, характерны высокие (до 100°С) температуры кровли фундамента, превышающие на 15—

20° температуры соседних областей. Это может быть объяснено лишь аномальными условиями теплоотдачи в этом районе, вследствие чего в зону нарушения кровли фундамента поступает больше внутривоздушного тепла (Найденова, Поляк, 1961 г.).

Аналогичные температурные аномалии на кровле фундамента установлены на северо-западе Русской платформы (Валдай), где средний геотермический градиент равен 3,8° С/100 м. Высоким геотермическим градиентом (до 3° С/100 м) характеризуется и зона глубокого разлома тиманского простирания, вскрытая отдельными скважинами в районе Ухты. Положительные аномалии геотермического градиента этой части платформы можно также объяснить разгрузкой термальных вод из глубоких частей фундамента в осадочный чехол.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Геотермические условия не являются решающим фактором в формировании солености подземных вод на складчатом фундаменте Русской платформы, так как изолинии одинаковой их минерализации захватывают зоны с различным геотермическим режимом.

2. Хлоридные воды высокой концентрации формируются в результате присутствия в разрезе осадочного чехла галогенных формаций прерми и девона, а также под влиянием физико-химических процессов, происходящих между породами, водой и газами в аспекте геологического времени. Эту закономерность подтверждают контуры распространения наиболее минерализованных вод, совпадающие с площадями размещения галогенных формаций в верхних этажах геологического разреза.

3. Повышение температуры подземных вод на поверхности фундамента платформы увеличивает их агрессивное воздействие на окружающие породы, что приводит к более усиленному обогащению вод микрокомпонентами (йодом, бором, фтором, литием и др.). Поэтому горячие воды в большинстве случаев отличаются от менее горячих по содержанию микрокомпонентов.

#### Состав термальных вод некоторых артезианских бассейнов

**Воды умеренных температур.** Среди артезианских бассейнов, в которых развиты соленые и рассольные воды умеренных температур, следует отметить Закарпатский, Азово-Кубанский, Терско-Кумский, Рионо-Куринские, Западно-туркменский, Амударьинский, Ферганский, Южно-таджикские; Западносибирский, Якутский и, предположительно, Устьюртский, Красноводско-Мангышлакский и Рыбинский.

В Закарпатском артезианском бассейне воды умеренных температур с минерализацией 14 г/л были вскрыты в Иршавском районе в отложениях тортон-сармата. Химический тип их хлоридный натриевый. Среди газовых компонентов в них присутствуют метан, азот, углекислота. Очевидно, что соленые горячие воды будут встречены и в других районах бассейна и особенно в пределах Чоп-Мукачевской и Солотвинской депрессий.

В Причерноморском артезианском бассейне соленые горячие воды, как и солоноватые воды, распространены на территории Крыма. Они вскрыты в его степной части, в отложениях майкопской свиты (Джанкой) и мела (Новоселовский район), а на Керченском полуострове — в отложениях неогена (с. Костырино). Минерализация их соответственно составляет 47, 13 и 16 г/л. Состав хлоридный натриевый (при содержании кальция до 10 экв%). В водах присутствует бром (до 27 мг/л), йод (до 30 мг/л), аммоний (до 60 мг/л). Спектральным анализом определены: марганец, литий, медь, цинк, титан, кремний, алюминий, железо, стронций и барий. Из соленых вод, выведенных в с. Костырино, выделяется углекислый газ.

В Амударьинском артезианском бассейне рассольные воды умеренных температур встречены на отдельных разведочных площадях в меловых



отложениях. В частности, при вскрытии альб-сеноманского водоносного горизонта на Фарабской разведочной площади и в Керки-Даге они имели хлоридный натриево-кальциевый состав и минерализацию 125—155 г/л. Из микроэлементов в них присутствуют бром, йод и аммоний. Концентрация водородных ионов указывает на слабощелочную среду.

В Ферганском артезианском бассейне рассольные воды умеренных температур получили широкое распространение. Они встречены в неогеновых, палеогеновых и меловых отложениях. При вскрытии водоносных горизонтов неогена (месторождения Чартак, Чуст-Пап и некоторые другие) минерализация вод составляла от 60 до 110 г/л, палеогена (Андижан) — 180 г/л и мела (Палванташ) — 247 г/л. Состав рассолов хлоридный натриево-кальциевый (при содержании кальция 12—15 экв%). В повышенных количествах в них присутствуют бром (от 15—20 до 150—200 мг/л), йод (от 10—15 до 30—35 мг/л) и сероводород. Среди свободно выделяющихся газов преобладает азот. Спектральным анализом определены марганец, медь, цинк, титан, алюминий, стронций и барий (месторождения Чартак и Палванташ).

В Южнотаджикской системе артезианских бассейнов рассольные воды умеренных температур имеют весьма широкое распространение в отложениях бухарского яруса (палеоген) и мела. При вскрытии водоносных горизонтов бухарского яруса на месторождениях Кокайты и Ляль-Микар (Сурхандарьинский бассейн) рассолы имели хлоридный натриево-кальциевый состав и минерализацию от 60—70 до 110—130 г/л. Из микрокомпонентов в них обнаружены бром (до 230 мг/л), йод (до 25 мг/л), аммоний, кремнекислота, а, по данным спектрального анализа, — марганец, литий, медь, цинк, титан, алюминий, стронций, барий и никель. Водородный показатель pH указывает на слабокислую среду. Из газов в рассолах бухарского яруса в повышенных количествах присутствует сероводород. Рассольные воды, вскрытые в отложениях мела, также имеют хлоридный натриево-кальциевый состав и высокую минерализацию. Последняя составляет на месторождениях Уч-Кизыл и Хаудаг (Сурхандарьинский бассейн) 83—290 г/л, на месторождениях Акбаш-Адыр, Кызыл-Бель (Вахшский бассейн) — 110—220 г/л. Содержание брома в них колеблется от 80—100 до 200—270, йода — от 10—15 до 20—25 мг/л. При вскрытии водоносных горизонтов турона и сеномана (в основном на месторождениях Хаудаг и Уч-Кизыл) неоднократно отмечались проявления газов, преимущественно углеводородного состава. В растворенном состоянии присутствует сероводород. Значение pH указывает на слабокислую, а в отдельных случаях (месторождение Кичик-Бель) и явно кислую среду.

**Воды повышенных температур.** По химическому составу воды повышенных температур артезианских бассейнов значительно отличаются от вод умеренных температур. Они относятся в основном к хлоридно-гидрокарбонатному натриевому и хлоридному натриево-кальциевому типам. Только в отдельных местах артезианских бассейнов встречаются воды с хлоридно-сульфатным кальциевым и сульфатно-хлоридным кальциевым составом. Минерализация их изменяется от 10 до 50 г/л.

Соленые воды повышенных температур известны во многих артезианских бассейнах как горно-складчатых, так и платформенных областей, в том числе Причерноморском, Азово-Кубанском, Терско-Кумском, Рио-Курунских, Западнотуркменском, Ферганском, Южнотаджикских, Илийском, Западносибирском, Кузнецком и Сахалинских. Не исключена возможность, что соленые очень горячие воды будут также встречены в Рыбинском, Якутском, а возможно, и в других артезианских бассейнах Восточной Сибири и Дальнего Востока.

В Причерноморском артезианском бассейне соленые очень горячие воды распространены на территории Крыма. Они вскрыты на Славянской и Бакальской разведочных площадях в отложениях палеогена, на Ново-

селовской, Новоалексеевской и некоторых других площадях — в отложениях мела и юры. Минерализация их в первом случае составила 20—23, во втором — 35—50 г/л. Химический состав вод — хлоридно-гидрокарбонатный натриевый. Повышенное содержание гидрокарбонатов отмечено на Бакальской и Славянской площадях. Реакция вод (рН) слабощелочная и слабощелочная. Из микрокомпонентов в них обнаружены бром, йод, бор. Спектральным анализом определены: марганец, литий, медь, титан, кремний, алюминий, железо, стронций и барий.

В Предобруджинском прогибе воды повышенных температур представлены, по всей вероятности, хлоридными натриево-кальциевыми растворами, обогащенными бромом, йодом. В Азово-Кубанском артезианском бассейне соленые воды повышенных температур распространены в Западно- и Восточнокубанском прогибах и на большей части его северного крыла.

В Западно-кубанском прогибе они приурочены в основном к водоносным комплексам миоцен-плиоцена, на остальной территории — эоцен-палеоцена и мела. В третичных отложениях повышенная минерализация их (40—50 г/л) отмечена на Георгие-Скифском и Анастасиевско-Троицком газонефтеносных месторождениях, пониженная (15—20 г/л) — на месторождениях Кипячее, Ключевое, Березанское, Брюховецкое, а также в районах Краснодара и Армавира.

Для меловых отложений характерно увеличение минерализации вод (40—50 г/л и более) на северном крыле бассейна (в области эпипалеозойской платформы). По преобладающему составу основных компонентов соленые очень горячие воды относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриевому типу. Содержание в них гидрокарбонатов, в зависимости от минерализации, колеблется от 2—5 до 25—30 экв%. На нефтяных и газовых месторождениях (Крымском, Новодмитриевском, Федоровском, Калужском, Анастасиевско-Троицком и др.) содержание брома нередко достигает 140—150, йода — 40—50 и даже 80—90 мг/л и аммония — 100—120 мг/л. За пределами месторождений указанные микрокомпоненты присутствуют в значительно меньших количествах, особенно йод и аммоний.

Спектральным анализом на месторождениях Троицком, Кипячем и в районе Майкопа в соленых водах повышенных температур обнаружены: марганец, литий, медь, кремний, алюминий, железо, стронций и в отдельных случаях мышьяк, молибден, титан, серебро и барий, рН большей частью указывает на слабощелочную реакцию.

#### ХАРАКТЕР ГАЗОВОГО СОСТАВА ВОД В СВЯЗИ С ТЕРМОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКОЙ

Вопросы формирования, распределения и миграции природных газов в зоне эпигенеза вследствие особой роли протекающих здесь процессов восстановления и присутствия промышленных скоплений углеводородов изучались многими исследователями. Наиболее полно эти вопросы обобщены в работах В. В. Белоусова (1937), А. Л. Козлова (1950), В. Н. Корценштейна (1960, 1964), В. А. Соколова (1956, 1966) и др.

Области развития преимущественно восстановительной геохимической обстановки (ниже зоны аэрации) в пределах СССР охватывают платформенные территории (Русскую, Скифскую, Западно-Сибирскую и Восточно-Сибирскую плиты), предгорные и межгорные прогибы (Прикарпатский, Предкавказский, Прикопетдагский и др.) и глубокие впадины с мощным развитием осадочного чехла. Здесь имеют широко распространение термальные воды, коллекторами которых являются осадочные отложения различных возрастов и геотермических режимов.

В осадочных породах палеозойского возраста величина геотермического градиента — 1—2°С на 100 м и редко достигает 2,5°С. В осадочных породах мезо-кайнозойского возраста, претерпевших меньшую лити-

фикацию и частично представленных рыхлыми разностями, величина геотермического градиента становится повышенной, достигая 3—4°С на 100 м.

На газовый состав термальных вод осадочных образований рассматриваемых областей существенное влияние оказывают вещественный состав пород и геотермический режим многослойных водонапорных систем (табл. 27). Характер газового состава этих вод обусловлен режимом следящих геотермических зон.

1. Геотермической зоной до 75°С, с распространением преимущественно биохимических газов, часто типичных сероводородных вод с H<sub>2</sub>S и HS<sup>-</sup> анаэробного происхождения, нередко обогащенных метаном, азотом и углекислотой.

2. Геотермической зоной от 75 до 100°С, преимущественно бессероводородной в нижних более прогретых водоносных горизонтах, с накоплением в них биохимического и химического происхождения углеводородов, азота и углекислоты.

3. Геотермической зоной от 100 до 200°С, с формированием в нижних высокотермальных водоносных горизонтах преимущественно химических и термокаталитических газов углеводородного состава, углекислоты, сероводорода и др.

4. Геотермической зоной более 200°С в максимальных прогибах осадочного чехла, с развитием преимущественно термометаморфических углеводородов метанового ряда (зона метанизации), углекислоты, сероводорода, водорода и др.

Имеющиеся данные показывают, что эти зоны наиболее четко прослеживаются в пределах складчатого фундамента Европейской части СССР и состоят из умеренно, резко, слабо и исключительно восстановительных подзон. Эти природные восстановительные подзоны в зависимости от геологической истории изучаемого района иногда сложно сочетаются на отдельных участках и районах, взаимно проникая одна в другую. Если основание осадочного чехла сложено плотными, безводными породами, отдельные подзоны восстановительной обстановки выпадают из общей геохимической схемы.

Следует отметить, что в областях глубокого погружения кристаллического фундамента Русской платформы водоносные горизонты, залегающие в трещиноватой зоне кристаллических пород, опробованы в единичных пунктах. Поэтому суждения о термогеохимической среде, химическом и газовом составе этих вод часто составляются по аналогии с вышележащими водоносными горизонтами, залегающими в большинстве случаев непосредственно на кристаллическом основании.

Подзона умеренно восстановительной обстановки в пределах описываемой территории прослеживается в основании осадочного кристаллического фундамента в виде узкой полосы на склонах Среднерусской и Балтийской синеклиз, Припятского, Днепровско-Донецкого и Пачелмского прогибов, Причерноморской впадины и Львовской мульды, занимает почти полностью Токмовский, Татарский и Котельнический своды, а также склоны Тиманского кряжа. Кристаллический фундамент в пределах этой подзоны погружен на значительную глубину и залегает на абсолютных отметках минус 1000 — минус 2000 м и глубже.

Здесь преобладают сульфатно-хлоридные натриевые, хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые воды с минерализацией от 75 до 200 г/л и более. Геохимическая обстановка имеет следующие показатели: Eh — от 0 до — 150 мв, изредка ниже; рН — от 5 до 9; температура — от 20 до 75°С. По имеющимся данным, подземные воды содержат растворенные азотные газы с небольшим количеством углеводородов. На западе, ближе к центральной части Балтийской синеклизы происходит постепенное обогащение газов углеводородами (до 55,3%) и биогенным азотом (до 22,3%). Упругость газов при этом возрастает. Азот преимущественно биогенный.



Таблица 27  
Типовой состав газов, растворенных в водах осадочных отложений

Местоположение скважины	Интервал опробования, м	Возрастные породы и их возраст	Температура воды в пластовых условиях	Количество растворенного газа, мг/л	Состав газа, объемные %						H <sub>2</sub> S, мг/л	pH	Eh, мв	Формула Курлова	
					CH <sub>4</sub> + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + R	Ar	He	Xe	CO <sub>2</sub>					H <sub>2</sub>
Геотермическая зона до 75°С	329—383	Песчанники, P <sub>g1</sub>	60	2635	23,52	64,47	—	—	—	8,3	3,71	117,4	7,6	-213	$M_3 \frac{Cl_{152}HCO_3 \cdot 3SO_4 \cdot 15}{(Na + K)_{95}}$
	2406—2412	Пески продуктивной толщи, ПК	69,5	1312,4	88,3	—	—	—	—	10,2	18,0	257,1	8,2	-241	$M_{3,6,5} \frac{Cl_{163}HCO_3 \cdot 2}{(Na + K)_{99}}$
	1846—1849	Песчанники, красноцветная толща, VII горизонт	61	634,2	90,0	—	—	—	—	8,0	2,0	43,5	7,9	-103	$M_{11} \frac{Cl_{193}HCO_3 \cdot 6}{(Na + K)_{96}}$
	1736	Песчанники и известняки, С	38	—	54,5	41,30	—	—	—	4,9	5,1	—	—	—	—
Геотермическая зона больше 75°С	2337—2357	Песчанники, С <sub>1</sub>	87	2001	90,9	3,7	—	—	—	2,9	—	—	7,3	+180	$M_{30,7} \frac{Cl_{196}}{(Na + K)_{94}Ca_5}$
	2891—2899	Песчанники, J <sub>2</sub>	122	—	—	—	—	—	—	—	—	8,2	+63	$M_{18} \frac{Cl_{179}HCO_3 \cdot 21}{(Na + K)_{98}}$	
	3636—3650	Доломиты, J <sub>3</sub>	135	—	75,3	3,2	—	—	—	—	19	Много	5,6	—	$M_{181} \frac{Cl_{199}}{(Na + K)_{88}Ca_{26}}$

Аналогичная закономерность в распределении растворенного в воде газа наблюдается и в восточном направлении, где четко вырисовывается подзона умеренно восстановительной обстановки. Здесь состав газа преимущественно азотный, углеводороды содержатся в небольших количествах (до 5%). В отдельных же скважинах в составе растворенных газов резко преобладают углеводороды — до 90%. В водах этой подзоны довольно часто присутствует сероводород, генетически связанный с битуминозными и нефтеносными породами и образующийся главным образом в результате редукции сульфатов углеводородами при участии бактерий в анаэробных условиях.

Схематически процесс восстановления сульфатов можно изобразить следующим образом:  $C_6H_{12}O_6 + 3Na_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2S + 3H_2O + Q$  кал. В результате десульфатизации вода обогащается H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, в ней повышается содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и появляется сода.

Решающий фактор, определяющий возможность накопления сероводорода в подземных водах, — это вещественный состав пород. Карбонатные и гипсоносные породы — более благоприятная среда для сохранения сероводорода, чем песчано-глинистые породы, содержащие большие количества железа, в которых сероводород полностью расходуется на образование пирита.

Подзона термальных вод слабо восстановительной геохимической обстановки занимает глубокие части крупных платформенных депрессий: Среднерусской, Балтийской, Печерской синеклиз, Львовской мульды, Прикаспийской и Причерноморской впадин, Припятского и Днепровско-Донецкого прогибов и др. По данным глубокого бурения и геофизических исследований, кристаллический фундамент в этих депрессиях залегает примерно на абсолютных отметках минус 2000 — минус 5000 м. Здесь в основании платформенного осадочного чехла, представленного песчаными и карбонатными породами преимущественно кембрия и среднего девона, широко распространены воды хлоридного натриево-кальциевого типа с минерализацией до 300 г/л.

Геохимическая обстановка этой подзоны имеет следующие показатели. Eh — от -10 до +120 мв; pH — от 3 до 6,5; температура — от 35 до 100°С. В условиях нормально восстановительной обстановки в водах могут мигрировать в закисной форме повышенные содержания железа Fe<sup>2+</sup> (до 2000 мг/л), марганца Mn<sup>2+</sup> (до 105 мг/л), кобальта Co<sup>2+</sup> (до 0,5 мг/л) и др. Эти же химические элементы в резко восстановительной среде, где следует ожидать высокие содержания сероводорода, дают трудно растворимые в воде соединения сульфидов.

Состав растворенного газа в подземных водах данной геохимической подзоны изучен недостаточно. По имеющимся данным, в составе газов преобладают легкие углеводороды, но присутствуют и тяжелые, местами встречаются повышенные содержания водорода (до 25—30%, Чесноковка), мигрировавшего сюда, по-видимому, из фундамента по зонам крупных тектонических нарушений.

Повышенная упругость растворенного газа (до 200—300 атм) в закрытых частях глубоко погруженных структур этой зоны, а также присутствие в его составе тяжелых углеводородов могут рассматриваться как благоприятный показатель для сохранения больших скоплений углеводородов.

Подзона термальных вод исключительно восстановительной геохимической обстановки занимает наиболее глубокие части платформенных депрессий: прогиб Большого Донбасса, Прикаспийскую синеклизу, Предтимацкий и Предуральский прогибы. По данным геофизических исследований, абсолютные отметки глубин залегания кристаллического фундамента в этих частях депрессий составляют минус 5000 — минус 15 000 м и более.

Предположительно эта геохимическая подзона может быть охарактеризована как область высоких температур (до 200°С) и давлений (более

500 атм), которой свойственны хлоридные воды и рассолы. В тех случаях, когда температура составляет около 200—350°С и выше, в результате гидрогенеза органического вещества и превращений нефтяных углеводородов, основными газовыми компонентами становятся метан и водород (Соколов, 1966).

Можно полагать, что при благоприятных литологических и термодинамических условиях здесь должны формироваться, кроме  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие газы.

Зона вод восстановительной обстановки в пределах Предкавказья подразделяется на резко, слабо и исключительно восстановительную подзоны.

Подзона термальных вод резко восстановительной геохимической обстановки распространена в предгорьях Большого Кавказа, где эпигерцинский фундамент вскрывается на абсолютных отметках от минус 700 до минус 2500 м. Непосредственно на кристаллическом основании залегают нижне- и среднеюрские и нижнемеловые терригенные (преимущественно песчаники и алевролиты) отложения. Водоносные горизонты, приуроченные к основанию осадочного чехла, характеризуются замедленным водообменом. Это подтверждается данными о напорах вод, высокой их минерализацией (до 50 г/л) и гелиеносностью (до 16%). Воды в основном хлоридные натриево-кальциевые с температурой от 30 до 75°С (Корценштейн, 1964).

Геохимическая среда этой подзоны имеет следующие показатели:  $Eh$  — от 0 до —140;  $pH$  — от 6,1 до 7,3. Среди растворенных газов преобладает азот (до 80%), в подчиненном соотношении находятся углеводороды (до 15—25%), углекислота (до 45%) и сероводород (до 1—2%).

Подзона термальных и перегретых вод нормально восстановительной геохимической обстановки распространена в области погружения эпигерцинского складчатого основания на абсолютных отметках от минус 1000 до минус 4000 м (северная и центральная части Предкавказья, полоса третичных предгорий Большого Кавказа). Эпигерцинский складчатый фундамент в северной части плиты трансгрессивно перекрыт нижнемеловыми, а в районах северо-восточного Ставрополя, Восточного и Западного Предкавказья — юрскими и нижнемеловыми отложениями, которые чаще всего представлены алевролитами, песчаниками, глинами, иногда известняками, гипсами и каменной солью (верхнеюрские отложения бассейнов Кубани и Лябы).

Состав вод нижнемеловых и юрских песчаников, как правило, хлоридный натриево-кальциевый с минерализацией до 100 г/л.

Температура вод в подзоне со слабо восстановительной обстановкой изменяется с глубиной примерно от 75 (абс. атм. около минус 1000 м) до 150° (абс. атм. около минус 4000 м).

Геохимическая среда этой подзоны определяется следующими показателями:  $Eh$  — от 0 до минус 150 мв и ниже,  $pH$  — от 4,5 до 7,3. Растворенные газы представлены главным образом углеводородами (до 95%), азотом (до 15—25%) и углекислотой (до 25%).

Подзона перегретых вод исключительно восстановительной геохимической обстановки приурочена к наиболее глубоким частям тектонических депрессий: Азово-Кубанскому и Терско-Каспийскому прогибам, выполненным мощными толщами мезо-кайнозойских отложений. Общая мощность этих отложений по результатам геофизических исследований достигает 10—12 км.

В этих термогеохимических условиях под действием высокой температуры (при 200°С и выше) и каталитического влияния самих пород идут процессы превращения органического вещества и углеводородов преимущественно в метан и углерод (графит). Достаточно устойчивыми за геологическое время в исключительно восстановительной геохимической обстановке остаются только метан и некоторые циклические соединения (Соколов, 1965).

В этих же термодинамических условиях, при наличии в породах сульфидов, гипсов и ангидритов, а в подземных водах сульфатов, по-видимому, могут возникать большие концентрации свободного сероводорода за счет метана и сульфатов. Существование сероводорода метаморфического происхождения подтвердилось фактическими данными, полученными при бурении в осевой части Терско-Каспийского прогиба сверхглубокой скважины Галюгаевская 1 (восточнее г. Моздока), в которой на глубине 5300 м в карбонатных отложениях нижнего мела при температуре 179° обнаружен сероводород.

Можно предполагать, что в нижних частях разреза описываемых тектонических депрессий, где температура составляет 200—350°С и более, происходит разложение метана с образованием водорода. На поступление водорода из глубин показывают высокие концентрации его в газах, растворенных в водах юрских отложений (скв. Прасковейская, 16—21,3%  $\text{H}_2$ ).

Таким образом, большие количества сероводорода и водорода говорят о возможности формирования исключительно восстановительной среды в глубоких частях тектонических депрессий Предкавказья.

#### О ТЕРМОМЕТАМОРФИЗМЕ ГЛУБИННЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ

Природа формирования ионно-солевого и газового составов глубинных минерализованных вод осадочной толщи в значительной мере зависит от процессов термометаморфизма. Однако эти процессы изучены пока недостаточно, так как они совершаются на значительной глубине, не доступной для непосредственного наблюдения. Изучение процессов термометаморфизма в глубинных зонах земной коры — одна из наиболее сложных и важных проблем современной гидрогеохимии.

За последние годы накопилось много данных о минерализованных термальных и перегретых водах, вскрытых в СССР и в некоторых зарубежных странах глубокими скважинами (3500—5000 м и более), главным образом при изысканиях на нефть и природные газы. Результаты опробования этих скважин позволили говорить о вертикальной и пластовой термогеохимической зональности подземных вод как о закономерном явлении.

Кроме того, опробования показали, что с глубиной меняются химический и газовый составы воды. Однако исследования в области геохимии подземных вод не дали пока решающего доказательства важной роли и глобальности процессов термометаморфизма в геохимической эволюции глубинных вод земной коры. Наоборот, во многих опубликованных работах (Дерпгольц, 1962, 1963, 1965; Капченко, 1962), посвященных генезису флюидов Земли, процессы термометаморфизма совершенно не рассматривались, а природа глубинных хлоридных рассолов, скоплений углеводородов и даже залежей каменной соли полностью связывалась с продуктами эманаций основной магмы. Эта точка зрения базировалась в основном на данных анализа включений в магматогенных минералах остатков минералообразующих хлоридных рассолов, концентрация которых достигает 500 г/л и является вторичной; она возникла, по-видимому, в процессе минералообразования.

Не отрицая вообще возможности происхождения глубинных флюидов, а следовательно, и водных растворов, за счет магматических процессов (путем сжижения выделившихся из магмы паров воды и сопутствующих им газов), особенно в период проявления вулканизма, необходимо иметь в виду, что в дериватах магмы вода не может присутствовать в большом количестве. По данным Н. А. Кудрявцева, свежие невыветрелые лавы содержат до 0,5% воды, некоторое количество углерода и углеводородов. Однако часть  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , несомненно, метаморфогенного происхождения и связана с прогреванием прилежащих к вулканическому очагу осадочных пород.

Если принять во внимание, что осадочные образования сами по себе богаты гравитационной и кристаллизационной водой, то следует признать, что при внедрении в них раскаленных интрузий или лав термальные водные растворы магматического происхождения должны смешиваться с подземными водами и растворяться в них. Как показали изотопные исследования, проведенные Д. Е. Уайтом (1958), конденсированные пары современных вулканов и фумарол Тихоокеанского (кольцевого) вулканического пояса (Кордильеры, Анды, островные дуги Австралии, Азии и др.) оказались разубоженными местными метеорными водами (90—95% и более).

К аналогичному заключению пришли и другие исследователи (Ненцетти, Либби, Баато, Церри и др.)<sup>1</sup>, изучавшие природу конденсированного пара в геотермической зоне Средиземноморского (широтного) вулканического пояса, на основе достаточно полных количественных доказательств по изотопам кислорода и водорода. Ненцетти (Nancetti, 1961), исходя из отношения  $\frac{O^{18}}{O^{16}}$ , показал, что пары, выделяющиеся из фумарол и скважин в районе Лардерелло (Италия), почти полностью состоят из метеорной воды, вовлеченной в циркуляцию на большой глубине. Либби в 1953 г.<sup>1</sup> получил в конденсированном паре из этого же района отношение  $\frac{T \text{ (тригий)}}{H \text{ (водород)}} = 0,4 \cdot 10^{18}$ , что дает время циркуляции воды более 40 лет.

Баато и Церри<sup>1</sup> установили, что восходящий пар, обедненный дейтерием  $\left( \frac{D : H - \text{образец}}{D : H - \text{стандарт}} \right)$ , мало отличается по содержанию дейтерия от поверхностной воды ( $1 \pm 0,1$ ).

Вне областей современного вулканизма также нельзя отрицать существование непрерывного пополнения земной коры водой и другими легколетучими веществами, выделяющимися из мантии (Виноградов, 1959). Однако в этих условиях связь глубинных вод земной коры Земли с мантией или с очагами магмы еще менее изучена. Для суждения об этом достоверных данных нет. К сожалению, и возможности изучения магматических проявлений, особенно в платформенных условиях, весьма ограничены.

Таким образом, можно утверждать, что водные растворы магматического происхождения занимают весьма небольшое место в общей массе подземной гидросферы.

Происхождение термальных и перегретых вод глубинных зон земной коры вдали от современных вулканов связано с целым рядом естественно-исторических процессов. Основные из них — процессы образования морских осадков и изменение показателей их поровых растворов (минерализация, солевой и газовой составы) в последующие геологические периоды под действием литификации, тектонических движений, водообмена с поверхностью, взаимодействия подземных вод и пород (диффузия, растворение, гидролиз, сорбция, ионный обмен), термометаморфизма, обусловленного внутренней теплотой земного шара. Эти факторы могут быть изучены только при углубленном гидрогеохимическом анализе в аспекте геологического времени. Такой анализ возможен только при обобщении и синтезе имеющихся региональных и экспериментальных материалов. При этом необходимо рассмотреть вопросы формирования специфического ионно-солевого и газового составов глубинных вод осадочной толщи в зависимости от вещественного состава водовмещающих горных пород и направленности термометаморфических и геохимических процессов в различных геоструктурных условиях. Именно в свете этих процессов, по-видимому, и можно понять эволюцию состава глубинных минерализованных вод.

<sup>1</sup> Цитируется по Ненцетти (Nancetti, 1961).

## Примеры проявления термометаморфизма в глубинных водах осадочной толщи

Изменение химического и газового составов глубинных вод осадочной толщи под влиянием процессов термометаморфизма — явление региональное. Эти изменения определяются (Щербаков, 1961б), с одной стороны, свойствами самих химических элементов и их соединений, а с другой — термогеохимической обстановкой окружающей среды, которая складывается из большого числа факторов: температуры и давления, окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$ , концентрации водородных ионов  $pH$ , влияния активных газов ( $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$  и др.), реагирующего вещественного состава органических и минеральных образований и т. д.

Весьма часто во многих раскрывающихся структурах определенно направленный термогеохимический процесс, связанный с миграцией газов, солей, процессами выветривания, жизнедеятельностью бактерий, изменением температур, давлений и иными факторами, приводит к обеднению ионно-солевого состава вод и разрушению нефтяных, газовых, рудных и других залежей. Известны случаи, когда в относительно закрытых структурах часто происходит медленная боковая миграция более молодых вод, в масштабе геологического времени неизбежно приводящая к существенному изменению газового режима подземных вод, частичному или полному уничтожению существующих в воде углеводородов.

Углеводороды, как доказано многими исследователями (Гинзбург-Карагичева, 1937; Бирштейнер, 1957), при благоприятных термогеохимических условиях окисляются за счет восстановления сульфатов с образованием  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2S$ . Углекислота и сероводород в силу своей активности часто связываются и только азот (воздушного происхождения или остаточный продукт биохимического разложения органического вещества) сохраняется в пластах. Будучи наиболее инертным газом, азот и есть показатель определенных физико-химических процессов, как обязательный спутник некоторых типов подземных вод.

Таковы, например, азотные акратотермы в Северном Забайкалье и в Монгольской Народной Республике, условия формирования которых определяются трещиноватостью кристаллических пород: метаморфических образований архея — протерозоя и каледонских гранитов (Албагачиева, 1965; Попов, 1959). К группе азотных вод относятся и безметановые подземные рассолы, вскрытые скважинами в рифейских, девонских и каменноугольных отложениях центральной части Русской платформы, где до сих пор не были встречены промышленные скопления углеводородов; по мнению Н. К. Игнатовича (1948), углеводороды выделились из указанных отложений в процессе своей геологической миграции или окислились до состояния смол и асфальтенов.

Противоположной оценки заслуживают комплексы пород глубоких тектонических депрессий, находящихся в зоне относительно застойного водного режима. Здесь наблюдаются благоприятные условия для обогащения газами специфического состава. Для большинства газовых месторождений, в геологическом прошлом находившихся в зонах закрытых структур до глубины 2500—3000 м, выявлена зависимость между снижением содержания азота и тяжелых углеводородов, а также возрастом метана и количества углекислоты, с одной стороны, и изменением с глубиной термогеохимических условий — с другой. Эта обстановка и среда наиболее типичны для платформенных условий, где широко развиты древние хлоридные натриево-кальциевые воды и рассолы.

Комплексы водовмещающих пород, особенно в предгорных прогибах и межгорных впадинах, находившихся в прошлое геологическое время и находящихся сейчас в зоне закрытых структур и высоких температур (более  $125^\circ C$ ), являются обстановкой и средой, благоприятной для образования и сохранения метановых углеводородов. Кроме древних хлоридных

натриево-кальциевых вод здесь развиты хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные), геологически молодые, обновляющиеся воды (Игнатович, 1948). Формирование под рассолами специфических (щелочных) вод малой и средней минерализации часто обуславливается процессами термометаморфизма, преобразующими ионно-солевой и газовый составы водных растворов и создающими лучшие условия для их проточности на более глубоких горизонтах.

Каждый артезианский бассейн, как и отдельную водонапорную систему или водогазонефтяную структуру, можно рассматривать и оценивать с точки зрения роли факторов, способствующих изменению химического и газового состава глубинных вод. В качестве примера рассмотрим кратко некоторые водонапорные системы Южнокаспийской впадины, Восточного и Западного Предкавказья и Сибирского Зауралья.

Водонапорные системы Южнокаспийской впадины приурочены к крупной межгорной депрессии, выполненной мощной толщей осадочных образований. Основная водовмещающая толща — песчано-глинистые отложения плиоцена, — называемая в восточной части впадины красноцветной толщей, а в западной — продуктивной. В разрезе этой толщи при бурении на глубине порядка 3500 м и более в песках и песчаниках вскрыты отдельные водоносные горизонты, разобщенные между собой плотными глинистыми водоупорами.

Области питания водонапорных систем Южнокаспийской впадины расположены в Копет-Даге, Эльбурсе, на Кавказе и других горных системах, где в ядрах денудированных складок прослеживаются закарстованные известняки и трещиноватые песчаники мела. От горно-складчатых областей меловые породы резко погружаются и в Южнокаспийской депрессии залегают, по данным геофизических исследований, на глубине 5—10 км под толщей кайнозойских песчано-глинистых образований, разбитых тектоническими трещинами.

Для Южнокаспийской впадины в настоящее время отчетливо намечаются две крупные гидрохимические зоны (Щербаков, 1946, 1956).

Первая — верхняя, гидрохимическая зона приурочена к сильно засоленным, преимущественно песчано-глинистым и глинистым породам верхов красноцветно-продуктивной толщи и акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов. Здесь, вследствие затрудненной циркуляции и относительной замкнутости среды, а также целого ряда иных естественно-исторических факторов (наличие галогенных фаций, седиментационного уплотнения, процессов диффузии и т. д.), в течение длительного геологического времени сформировались и сейчас сохраняются высокоминерализованные воды хлоридного натриево-кальциевого состава с умеренными температурами (от 24 до 60° С). Эти воды, как правило, имеют высокую минерализацию (от 40 до 310 г/л); отношение  $\frac{Na}{Cl} \sim 0,51-0,88$ . Геохимическая среда: Eh — от +20 до -198 мв; pH — от 5 до 6,4; газовый состав вод характеризуется наличием метана и азота (табл. 28).

Вторая — нижняя, гидрохимическая зона приурочена к менее засоленным глинисто-песчанистым породам нижней части красноцветно-продуктивной и палеогеновой толщи и, по-видимому, к карбонатно-терригенным отложениям мезозоя. В этой зоне вследствие тесной связи пластовых вод с поверхностью и глубинными зонами земной коры, а также активного воздействия процессов термометаморфизма сформировались воды хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава с повышенными температурами (50—100° С и выше). Отношение Na : Cl > 1.

Эти воды имеют пониженную минерализацию (от 10 до 40 г/л) и метаново-углекислый состав газов (см. табл. 28). Геохимическая среда: Eh — от +50 до -236 мв; pH — от 7,9 до 8,5.

Между двумя основными типами вод располагаются смешанные воды с различной минерализацией и преобладанием того или иного состава

Таблица 28

Гидрохимическая характеристика подземных вод красноцветно-продуктивной толщи Южного Прикаспия

Местоположение и номер скважины	Интервал отбора воды, м	Водоносные породы и их возраст	Глубина, м/ст/глы	Температура воды в пластовых условиях, °С	pH	Eh, мв	Количество растворенного газа в 1 л воды, мл	формула Курлова	щелочность, мг/л	Гидрохимическая характеристика	
										Na	Cl
Геот-Теле, скв. 25	380—392	Пески, красноцветная толща, I горизонт	1135	48	5,8	+20	—	(N <sub>2</sub> 2CH <sub>8</sub> ) * M <sub>27</sub> $\frac{Cl_{199,8}}{(Na+K) 72Ca22}$	0,3	0,75	332
Площадь «Большой Солончак», скв. 102	231—245,3	То же, II горизонт	600	36	6,4	-198	—	(CH <sub>4</sub> 88N <sub>4</sub> 10,3H <sub>2</sub> S1,7) M <sub>31</sub> $\frac{Cl_{199,6}}{(Na+K) 73Ca21}$	0,6	0,72	313
Площадь «Каспийское Товарищество», скв. 13—40	568—572	То же, III горизонт	250	46	6,0	-63	—	(CH <sub>4</sub> 96N <sub>3</sub> 8H <sub>2</sub> S1) M <sub>47</sub> $\frac{Cl_{189}}{(Na+K) 75Ca19}$	0,8	0,78	204
То же, скв. 55	2895 (фонтанирует)	То же, X горизонт	3000	105	8,4	-118	—	(CH <sub>4</sub> 78CO <sub>2</sub> 18N <sub>2</sub> 3) M <sub>23</sub> $\frac{Cl_{191HCO_3,1}}{(Na+K) 99}$	38,0	1,04	219
Площадь «Большой Солончак», скв. 531	3000 (фонтанирует)	То же	2850	93	8,44	-113	—	(CH <sub>4</sub> 81CO <sub>2</sub> 16N <sub>2</sub> 3) M <sub>22</sub> $\frac{Cl_{190HCO_3,0}}{(Na+K) 99}$	42,0	1,07	238
Алигул, скв. 467	2215—2320	»	350	79	8,3	+52	—	(CH <sub>4</sub> 82CO <sub>2</sub> 10N <sub>2</sub> 8) M <sub>17</sub> $\frac{Cl_{190HCO_3,12}}{(Na+K) 89}$	34,1	1,09	247
То же	2753	»	280	—	8,5	-186	—	(CH <sub>4</sub> 79CO <sub>2</sub> 11N <sub>2</sub> 10) M <sub>21</sub> $\frac{Cl_{184HCO_3,14}}{(Na+K) 99}$	40,1	1,12	272
Дагалик, скв. 39	2245—2275	»	—	83	8,2	-171	—	(CH <sub>4</sub> 81CO <sub>2</sub> 9N <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> S4) M <sub>16,9</sub> $\frac{Cl_{186HCO_3,8}}{(Na+K) 96,5}$	32,8	1,16	242
То же, скв. 405	3233 (фонтанирует)	Песчаники, подкрасноцветная толща	1940	100	8,1	+24	—	(CH <sub>4</sub> 85CO <sub>2</sub> 12N <sub>2</sub> 3) M <sub>25,9</sub> $\frac{Cl_{191HCO_3,7}}{(Na+K) 97}$	31,5	1,08	205
То же, грязевой вулкан Розовый Порогтель	(?)	(?)	530	41	8,4	-160	2210	(CH <sub>4</sub> 78CO <sub>2</sub> 16H <sub>2</sub> S6) M <sub>11,1</sub> $\frac{Cl_{199HCO_3,0}}{(Na+K) 99}$	49,5	1,10	201

Западная Туркмения, п-ов Челекен

\* Состав свободно выделяющихся газов дан в процентах.

Таблица 28 (окончание)

Местоположение и номер скважины	Интервал опробования, м	Волокнистые породы и их возраст	Дебит, м <sup>3</sup> /сутки	Температура воды в пластовых условиях, °С	рН	Е <sub>h</sub> , мв	количество растворенного газа в 1 л воды, мл	формула Курлова	щелочность, мг/экв	$\frac{Na}{Cl}$	$\frac{Cl}{Br}$
Западный участок, скв. 113	1846—1849	Песчаники, красная толща, VII горизонт	—	61	7,9	—	—	$(CaH_2CO_3)_{16}M_{11}$	35,2	1,01	238
То же, скв. 8	3356—3361	Песчаники, красная толща	—	93	8,1	-235	14 506	$(CaH_2CO_3)_{13}M_{13}$	43,0	1,01	252
Аншеронский полуостров, Пинховская водоносная толща, скв. 1334	2406—2412	Пески, продуктивная толща (ПТ)	250	60,5	8,2	-241	13 124	$(CaH_2CO_3)_{10,2}H_2Si_1,8)M_{11,5}$	74,8	1,01	249

Западная Туркмения, Небит-Даг

Западная Туркмения, Камышилджа

Аншеронский полуостров

в зависимости от степени смешения. Эта закономерность имеет региональный характер. Разгрузка вод нижней гидрохимической зоны происходит по тектоническим разломам (Каспийское море, грязевые вулканы), а также в результате подтока вод снизу вверх из одного горизонта в другой.

Построенный автором график зависимости степени минерализации подземных вод красноцветно-продуктивной толщи от глубин их залегания показывает, что для условий п-ва Челекен, Небит-Дага, Котур-Теше, Кум-Дага и других структур снижение минерализации вод примерно равно 1° Боме на 100 м (рис. 27). На этом основании автор предположил, что в водо-нефтяных месторождениях Западной Туркмении на глубинах около 1500—2000 м должны циркулировать воды с минерализацией около 6—4° Боме. Этот прогноз, сделанный еще в 1941 г., в настоящее время полностью подтвердился по результатам глубокого бурения (рис. 28).

На отдельных участках Южного Прикаспия воды хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава могут встречаться также и в верхней части стратиграфического разреза, включая и четвертичные породы. Однако это будут воды, поднявшиеся из нижней гидрохимической зоны и образующие гидрохимические аномалии.

Тектонические дизъюнктивные нарушения (сбросы) — прекрасные проводники и «распылители» глубинных напорных вод. Этим обстоятельством и объясняется тот факт, что воды с относительно пониженной минерализацией и высокой температурой (до 72° С) были встречены скважинами в районах Челекена, Небит-Дага, Котур-Теше, Кум-Дага и других структур, в зонах сбросов и структурных поднятий (горсты и блоки) верхней части разреза.

Поднимаясь с глубин по трещинам сбросов, маломинерализованные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды смешиваются с высокоминерализованными хлоридными натриево-кальциевыми водами, в результате чего и создается все многообразие минерализации последних (рис. 29).

Особенно интенсивной в недалеком прошлом была, по-видимому, разгрузка вод из нижней гидрохимической зоны Южного Прикаспия (Челекен, Монжуклы, Чикишляр, Киро-Даг, Булла и др.), о чем свидетельствуют мощные слои опочной брекчии, жилы и включения различных минеральных образований — продуктов деятельности глубинных вод. Дренаж глубинных вод в условиях Южного Прикаспия обусловлен интенсивной нарушенностью пород, начиная от низов плиоцена до древнекаспийских слоев включительно; при этом тектонические подвижки и образование разломов и трещин происходили неоднократно, особенно они были часты после отложения осадков бакинского яруса.

В результате неоднократной, активно протекающей разгрузки глубинных вод нарушалось гидрохимическое равновесие, что приводило к изменению количественного соотношения отдельных компонентов в водах, а следовательно, к метаморфизации их ионно-солевого и газового составов.

Деятельность самоизливающихся подземных вод создала на территории п-ова Челекен и ряда других брахиантиклинальных складок Южного Прикаспия огромные по объему образования вторичных карбонатов. К этой группе карбонатов относятся в основном образования травертина и кальцита, даже в настоящее время широко распространенные в толще плиоценовых и бакинских пород в виде мощных жил (рис. 30), тонких прожилков, больших и малых по площади покровов и каскадов.

При изучении п-ва Челекен автором были закартированы в районе урочища Бокульджа жилы кальцита, секущие бакинские песчаники в широтном и северо-восточном направлениях; эти жилы имеют мощность до 1 м и протяженность порядка 300 м и более. Значительное проявление продуктов деятельности глубинных вод наблюдается также в районе урочища Сары-Кая, где толща нижнебакинских песчаников, мощностью 15 м



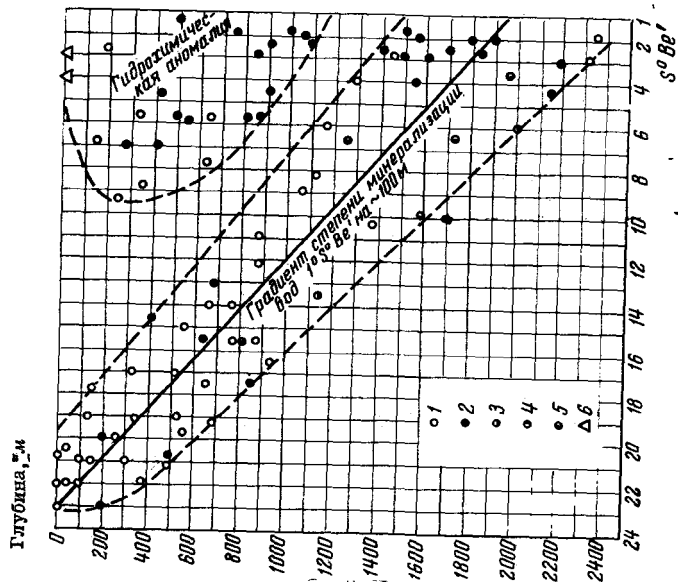


Рис. 27. Зависимость минерализации (в гра-  
дусах Боме) подземных термальных вод от  
глубины их распространения (Западная Турк-  
мения)  
Скважины в пределах структуры:  
1 — п-ова Челекен; 2 — Небят-Даг; 3 — Котгур-Те-  
пе; 4 — Окарема; 5 — Монжуклы; 6 — Розового и За-  
падного Порусгеели (грязевые вулканы на п-ве Че-  
лекен)

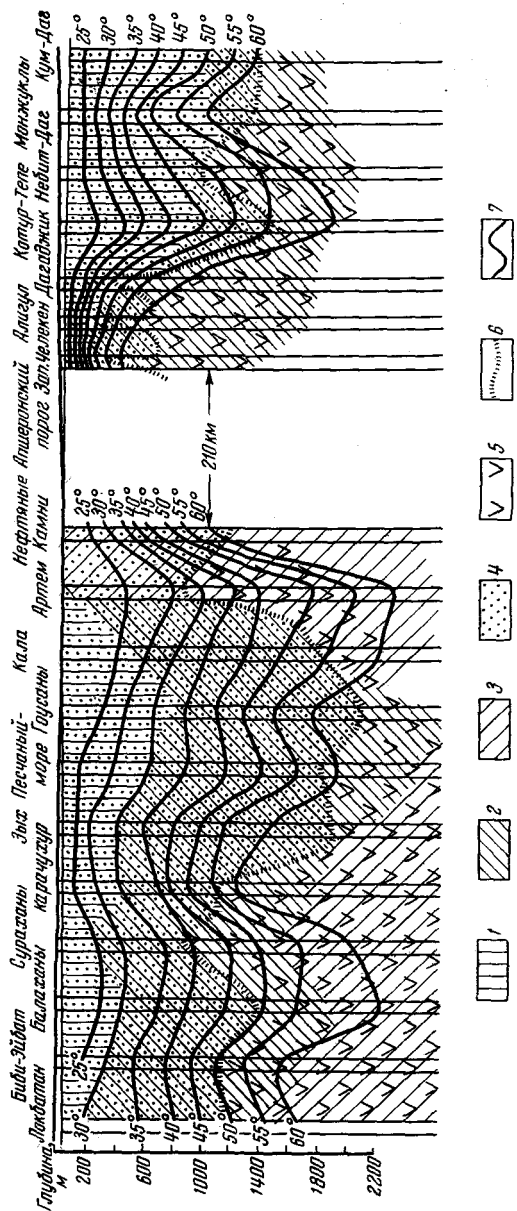


Рис. 28. Региональный гидрогеотермический профиль по линии Довбатан — Кум-Даг, Апшерон-При-  
балханская зона (по С. А. Алиеву, З. Я. Кравчинскому)  
1 — апшерон — ачкачыл; 2 — верхний и средний отдели продуктивной и красноцветной толщи; 3 — нижний отдел  
продуктивной и красноцветной толщи; 4 — хлоридные натриево-кальциевые воды; 5 — хлоридно-гидрокарбонатные  
натриевые (щелочные) воды; 6 — граница различных типов вод; 7 — геозоотерма

и протяженностью несколько сотен метров, настолько пронизана и про-  
питана карбонатами по порам и трещинам, что песчаники превратились  
в верхней части геологического разреза в карбонатизированные.

На основании приведенных кратких данных можно сделать вывод, что  
выход на поверхность, а также подток глубоких вод, обогащенных карбо-  
натами кальция, магния и железа, из нижних горизонтов в верхние был  
приурочен исключительно к зонам крупных разломов и оперяющих их  
мелких трещин. Отложение карбонатов происходило в зияющих полостях

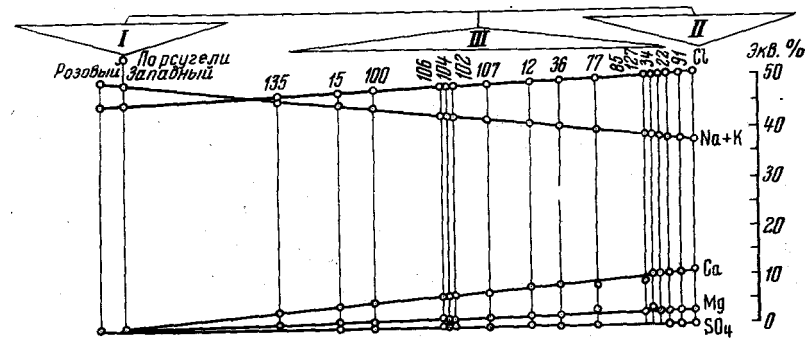
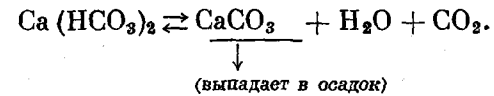


Рис. 29. Смешение минерализованных термальных вод красноцветной  
толщи п-ова Челекен

I — воды нижней гидрохимической зоны (хлоридно-гидрокарбонатного натриевого  
типа); II — воды верхней гидрохимической зоны (хлоридного натриево-кальциевого  
типа); III — смешанные воды

разломов, мелких трещинах и порах. Оно прослеживается также на зна-  
чительных площадях брахиантиклинальных структур Южного Прикаспия,  
где глубинные воды под естественным напором разливались большими  
потоками.

По подсчетам автора, произведенным в 1941 г., общий объем травер-  
тинов на п-ве Челекен составляет до  $0,3 \text{ км}^3$ . Объемный вес травертинов  
около 2,5, следовательно, общий вес  $7,5 \cdot 10^8 \text{ т}$ . Карбонаты отлагались  
из разгружающихся здесь хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод.  
Среднее содержание в этих водах  $\text{Ca} — 0,301 \text{ г/л}$ ,  $\text{HCO}_3 — 1,05 \text{ г/л}$ .  
По данным Г. Н. Зайцева, Н. С. Погорельского, А. А. Смирнова и др.  
(1961), при выделении из вод растворенной  $\text{CO}_2$  распад гидрокарбоната  
кальция с образованием углекислоты (улетучивается в атмосферу), воды  
и карбоната кальция (или травертина) происходит обычно по следующей  
схеме:



Из этой схемы видно, что на образование карбоната может пойти не  
более половины имеющегося в воде  $\text{CO}_3^{2-}$ . При общем весе  $\text{HCO}_3 — 1,05 \text{ г/л}$   
на образование карбоната теоретически может пойти  $0,521 \text{ г/л CO}_3^{2-}$ .  
Однако фактически часть  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в воде сохраняется даже после зна-  
чительной ее дегазации, и на образование карбоната кальция из каждого  
литра воды на п-ве Челекен расходовалось  $\text{CO}_3^{2-}$  лишь около  $0,3 \text{ г/л}$ .  
При образовании карбоната кальция к этому количеству  $\text{CO}_3^{2-}$  может  
присоединиться около  $0,2 \text{ г}$  кальция. Общий вес карбоната кальция, обра-  
зующегося из одного литра воды, на п-ве Челекен составляет около  $0,5 \text{ г/л}$ .  
Следовательно, образование здесь всех травертинов могло произойти лишь  
из  $15 \cdot 10^8 \text{ м}^3$  воды хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава.

Следует отметить, что на территории Южного Прикаспия сохранилась

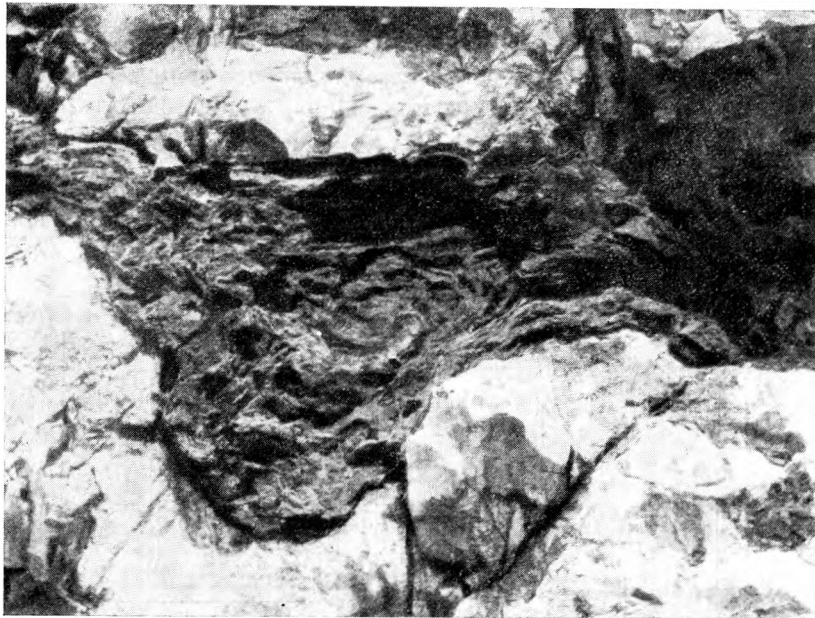


Рис. 30. Жила травертинов в районе п-ова Челекен

только небольшая часть древних травертинов. Поэтому количество изливающихся глубинных вод, обогащенных гидрокарбонатами кальция, вероятно, можно увеличить в несколько раз.

Наблюдения показывают, что в Западной Туркмении тектонические подвижки и естественная разгрузка глубинных вод с образованием травертинов продолжаются и до настоящего времени (Розовый Порсугель, источники и скважины на п-ве Челекен).

Имеющиеся данные о снижении минерализации и изменениях химического и газового составов подземных вод с глубиной показывают, что за период после отступления бакинского моря и по настоящее время в нижней части песчаных горизонтов красноцветно-продуктивной толщи Прикаспия благодаря глубинным термогеохимическим процессам и мощному дренажу на смену водам с относительно повышенной минерализацией, ранее циркулировавшим здесь, пришли воды с меньшей минерализацией, но обогащенные карбонатами. Этот вывод подтверждается тем, что наблюдаемый хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав глубоких вод не соответствует палеогеографической обстановке водовмещающих пород.

Предкавказье — это область, расположенная между предгорной частью северного склона Кавказа на юге, Доном и Манычем — на севере, Каспийским морем — на востоке и Керченским проливом и Азовским морем — на западе. Области питания и создания основного напора подземных минерализованных вод предкавказских водонапорных систем располагаются в горах и предгорьях Большого Кавказа, сложенных водопроницаемыми породами мезо-кайнозоя.

Важнейшая особенность водонапорных систем Предкавказья — отсутствие прямой гидравлической связи между рядом водоносных горизонтов, что определяет в основном гидрогеохимическую зональность рассматриваемого региона. Наряду с обособленными зонами для каждого горизонта возможны узлы взаимосвязи с другими смежными горизонтами. Допускается скрытая разгрузка подземных вод в виде перетоков из одного горизонта в другой (Корценштейн, 1960).

В настоящее время основная разгрузка подземных вод Предкавказья осуществляется через естественные источники и самоизливающие скважины.

На территории Предкавказья достаточно изучены воды меловых отложений, имеющие повсеместное распространение. В пределах северного склона Большого Кавказа из этих отложений выходят источники преимущественно пресных и слабоминерализованных сульфатных натриевых вод. К меловым отложениям приурочены также обильные минерализованные воды, различные по ионно-солевому и газовому составам, в районе Кавказских минеральных вод, наиболее детально описанные в работах Ф. А. Макаренко (1951), А. М. Овчинникова (1963), И. Я. Пантелеева (1963) и др.

В районе погружения и глубокого залегания меловые отложения вскрыты многими скважинами, которые дали большие притоки термальных вод. Например, из аптских и альбских песчаников были получены самоизливом воды с дебитом порядка 500—600 м<sup>3</sup>/сутки (Прикумск).

Глубокое прогибание Восточного Предкавказья предохранило подземные воды и рассолы меловых отложений от разбавления при активном воздействии слабоминерализованных вод горно-складчатой области Кавказа. Ионно-солевой и газовый составы этих вод и рассолов могли изменяться главным образом за счет взаимодействия с минеральным веществом водовмещающих пород, изменения термодинамических условий и наложения глубинных процессов термометаморфизма.

Высокоминерализованные (до 140 г/л) хлоридные натриево-кальциевые воды встречены в неокомском и аптском горизонтах в районе Южно-сухокумского нефтяного месторождения, а также в аптском и нижнеальбском горизонтах в северной части Озек-Суатской зоны поднятий (Кисич, 1964). В составе растворенных газов этих глубинных вод больше всего углеводородов, среди которых первое место занимает метан, меньше — углекислого газа и водорода. Углекислый газ в больших количествах (до 20—30%) присутствует в водах глубоких горизонтов в районе среднего течения р. Кумы, где наблюдаются высокие пластовые температуры (120°С и выше).

Резкое прогибание в неогеновом и четвертичном периодах значительной части Восточного Предкавказья с закрытым термогеохимическим режимом явно способствовало сохранению в глубоких горизонтах высокоминерализованных хлоридных натриево-кальциевых вод (табл. 29). Однако повышенное содержание в растворенном газе свободной углекислоты создает и, по-видимому, создавало ранее благоприятные условия для перехода в воды и переноса некоторых количеств карбонатов кальция и частично магния и железа. Это подтверждает кольматация карбонатными образованиями (кальцитом и травертином) пор и трещин скальных пород и эксплуатационных труб скважин Озек-Суатской зоны поднятий.

Особенно интересны в этом отношении отложения вторичных карбонатных образований (травертина, кальцита) в районе Кавказских минеральных вод. Так, известно, что на северо-восточном и юго-восточном склонах горы Машук (у г. Пятигорска, рис. 31) имеются огромные поля травертинов (в основном карбонаты кальция). По подсчетам Ф. А. Макаренко (1951), а также Г. Н. Зайцева, Н. С. Погорельского, А. А. Смирнова и др. (1961), карбонаты здесь отлагались из разгружающихся углекислых подземных вод. Среднее содержание в этих водах Са — 0,450, НСО<sub>3</sub> — 1,350 г/л. На образование карбонатов, как и в условиях п-ва Челекен, может пойти не более половины имеющегося в воде СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При общем содержании НСО<sub>3</sub> 1,350 г/л на образование карбонатов теоретически может пойти 0,675 г/л СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а фактически на образование карбоната кальция из каждого литра воды в данном случае расходовалось СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> лишь около 0,5 г/л. При образовании карбоната кальция к этому количеству СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> может присоединиться около 0,335 г Са. Общий вес карбоната

Таблица 29

Гидрогеохимическая характеристика подземных вод нижнемеловых и верхнеюрских отложений Восточного Предкавказья

Местоположение и номер скважины	Интервал опробования, м	Волонские породы и их возраст	Дебит, м <sup>3</sup> /сутки	Температура воды в пластических условиях, °С	рН	Е <sub>h</sub> , мВ	Количество растворенного газа в 1 л воды, мл	Гидрогеохимическая характеристика		
								Формула Курлова	Щелочность, мг-экв	
Прасковейская площадь, скв. 23	3625—3628	Песчаники, Сг <sub>1</sub>	—	160	7,1	—	826	(СН <sub>4</sub> + ТУ * 35СО <sub>2</sub> ·33Н <sub>2</sub> ·23) М <sub>ка,1</sub> $\frac{С198НСО_4 \cdot 1}{(Na + K) 94Ca5}$	0,61	344
Олеж-Суат, скв. 53	3335—3343	То же, Сг <sub>1</sub> +J <sub>3</sub>	—	146	6,4	+133	2998	(СН <sub>4</sub> + ТУ71СО <sub>2</sub> ·21N·8) М <sub>ю,5</sub> $\frac{С199,7}{(Na + K) 71Ca24}$	0,85	326
То же, скв. 30	3204—3200	То же, Сг <sub>1</sub> , (неоком)	365	141	6,8	+126	1239	(СН <sub>4</sub> + ТУ74СО <sub>2</sub> ·23) М <sub>ю,3</sub> $\frac{С198,6НСО_4 \cdot 1,2}{(Na + K) 85Ca10}$	0,56	291
Южно-Сухокумская площадь, скв. 16	3336—3300	То же, Сг <sub>1</sub>	249	131	6,3	+113	1120	СН <sub>4</sub> +ТУ78,6СО <sub>2</sub> ·4,2Н <sub>2</sub> ·3,4) М <sub>ка,5</sub> $\frac{С198,9}{(Na + K) 76,5Ca20,5}$	0,78	242
Русский Хутор, скв. 4	3179—3183	*	—	123	7,0	+149	2563	(СН <sub>4</sub> + ТУ786СО <sub>2</sub> ·45N·5) М <sub>ю,5</sub> $\frac{С196НСО_4 \cdot 1,4}{(Na + K) 94Ca7,7}$	0,70	342
Галюгаевская площадь, скв. 1**	5327 (забой)	Известняки с включением гипса, Сг <sub>1</sub>	—	179	—	—	—	(Н <sub>2</sub> S много) М <sub>ка</sub> $\frac{С198СНО_4 \cdot 7}{(Na + K) 85Ca14}$	0,95	—
Перекрыстная площадь, скв. 2	3636—3650	Доломиты с прожилками известняков, J <sub>3</sub>	—	135	5,6	—	—	(СН <sub>4</sub> + ТУ75,3Н <sub>2</sub> S19N·3,2) М <sub>ка</sub> $\frac{С199}{(Na + K) 68Ca26}$	0,85	—

\* Здесь и далее ТУ — тягучие углеводороды.

\*\* 18.X.1963 г. в скв. 1 наблюдался выброс воды с резким сероводородным запахом.



Рис. 31. Травертиновое поле в районе Горячей горы, г. Пятигорск

кальция, образующегося из одного литра воды, на Машуке составляет около 0,835 г.

По подсчету Г. Н. Зайцева, Н. С. Погорельского, А. А. Смирнова и др. (1961), образование всех травертинов могло произойти здесь лишь из  $15 \cdot 10^{11}$  м<sup>3</sup> углекислых вод.

Иной точки зрения придерживался Н. К. Игнатович (1948), считавший, что травертины Машука образовались тогда, когда воды источников Пятигорска были хлоридными натриево-кальциевыми и имели более значительную минерализацию. На этом этапе хлоридные натриево-кальциевые воды, аналогичные, например, тем, которые сейчас обнаруживаются в Дагестане и на п-ве Челекен (йодо-бромные воды), вытеснились. Образующиеся в настоящее время в Пятигорске травертины, по мнению Н. К. Игнатовича (1948), имеют иной состав и другие условия образования.

При проходке сверхглубокой скв. 1, заложенной в Затеречной равнине (левый берег р. Терек, у станицы Галюгаевской), с глубины 5327 м из нижнемеловых известняков с включениями гипса наблюдался выброс высокоминерализованных (164 г/л) вод хлоридного натриево-кальциевого типа с резким сероводородным запахом. Пластовая температура в этой скважине на глубине 5300—5400 м очень высокая (178,9—180,8°С). Перегретые минерализованные воды, обогащенные сероводородом, вскрыты также отдельными скважинами на разведочных площадях юго-восточнее Сухокумска, где на глубине 3500—4000 м пластовая температура вод достигает 130—150°С. По данным Д. Г. Осика и Г. А. Алиевой, в составе спонтанного газа самоизливающей скв. 2, вскрывшей на глубине 3636—3650 м верхнеюрские доломиты с прослоями ангидритов, отмечено высокое содержание H<sub>2</sub>S (до 258,4 мг/л, или 19,1 объемных %).

Весьма интересно присутствие высоких концентраций глубинного сероводорода на Лакском месторождении (юго-запад Франции, северный склон Пиренеев), описанное в работе А. Л. Козлова (1959). В 1949 г. здесь было открыто сравнительно небольшое нефтяное месторождение, а в 1951 г. непосредственно под нефтяными залежами было вскрыто крупнейшее газовое месторождение, запасы которого оцениваются в 300—400 млрд. м<sup>3</sup>. Газ приурочен к верхнеюрским и нижнемеловым доломитам. Глубина залегания кровли газовой залежи — 3500—4000 м, а мощность газоносной толщи — около 1000 м. Пластовое давление газа — 670 ат, температура — 150°С. Давление газа на устье скважины — 530 ат. Содержание метана около 69, углекислоты — 8,6—9,6, сероводорода — 15—17, азота — 0,4—0,6%. В газе отмечается высокое содержание конденсата, однако нефти пока не обнаружено.

Обращает на себя внимание необычно большое количество сероводорода. Только за счет глубинного сероводорода, содержащегося в газе этого месторождения, можно обеспечить покрытие всей потребности Франции в сере.

Наличие сероводорода в перегретых водах нижнемеловых и верхнеюрских сульфатно-карбонатных толщ Восточного Предкавказья, а также на северном склоне Пиренеев указывает на особую термогеохимическую обстановку, связанную, по-видимому, с глубинными процессами термометаморфизма. При этом вещественный состав пород является одним из решающих факторов, определяющих возможность образования и накопления сероводорода в подземных водах. Карбонатные и сульфатные коллекторы, часто лишенные соединений железа, максимально благоприятны для накопления сероводорода в водах.

В Западном Предкавказье активная миграция глубинных вод нижнемеловых отложений протекала в прошлом и идет в настоящее время. Область питания находится в полосе выходов песчаных отложений на северном склоне Кавказа. Здесь воды альба и апта образуют единый водонапорный комплекс. Поток глубинных вод направлен с юго-востока на северо-

запад. Область разгрузки располагается в районе Азовского моря (Котов, 1963).

В апт-альбском водонапорном комплексе выделяются две гидрохимические зоны. Особенно четко они прослеживаются в альбской песчаной толще, распространенной почти повсеместно. На южном борту Восточнокубанского прогиба и на Адыгейском структурном выступе развиты, по данным В. С. Котова (1963), преимущественно пресные и слабоминерализованные воды.

Даже в наиболее погруженной части Восточнокубанского прогиба залегают хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные) воды пониженной минерализации (20—24 г/л), но с весьма высокой температурой (до 110—116°С, табл. 30) и повышенным содержанием нефтяных кислот. В составе растворенного газа преобладает метан (78—93%); в подчиненных количествах находятся: углекислый газ (4—9), тяжелые углеводороды (1—4), азот и редкие газы (0,5—3%).

На северном крыле прогиба, уже в области Скифской плиты, развиты хлоридные натриево-кальциевые воды, минерализация которых достигает 40—80 г/л. Температура вод в пластовых условиях заметно снижается с юга на север (до 48,9—84,0°С), в этом же направлении изменяется состав растворенных в воде газов: содержание метана увеличивается до 96,8%, а углекислого газа уменьшается (0,7% и меньше).

В условиях Западного Предкавказья очаги разгрузки подземного стока мелового напорного водонапорного комплекса, имеющего глубокую циркуляцию, по-видимому, проходят вдоль Новороссийского синклинария и Керченско-Таманской зоны краевого прогиба. Многочисленные грязевые вулканы служат как бы «окнами» глубоких водоносных комплексов. Через грязевые вулканы на поверхность поступают преимущественно хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные) воды, газообразные углеводороды, нефть с высокими температурами.

В этих условиях процессы термометаморфизма, разлагая органическое вещество, вызывают восстановительные реакции, а также способствуют накоплению в составе термальных вод микрокомпонентов (В, Вг, J и др.) и газов (СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub> и др.). К продуктам деятельности грязевых вулканов относятся, кроме мощных покровов, перемятых глин и брекчий, каскады и натеки известковых туфов, сернистых железистых образований и др.

На интенсивную миграцию термальных вод, обогащенных карбонатами, указывает выполнение кальцитом многочисленных трещин и пустот в различных скальных породах Западного Предкавказья. Особенно характерно выполнение трещин вторичными карбонатами в известняках верхнего мела (район г. Новороссийска), отличающихся грубой слоистостью и неравномерными плоскостями напластования. Ширина трещин варьирует от 1—2 до 10—15 мм. Наблюдения за пересечением карбонатных жил и прожилков показывают, что процессы карбонатного минералообразования были длительными и одновременными.

В Сибирском Зауралье газовые и нефтяные месторождения связаны в основном с базальным водо-газонефтеносным комплексом, захватывающим верхи складчатого фундамента, кору выветривания, средне- и верхнеюрские песчаные проницаемые отложения. Этот комплекс представляет собой единую водонапорную систему, ограниченную в подошве монолитными породами фундамента, а в кровле — плотными аргиллитами верхней юры и валанжин-готерива.

Основной областью питания продуктивного базального комплекса служат горно-складчатые сооружения Урала. В этом комплексе встречены воды самого различного состава. В полосе выхода и в области неглубокого погружения (до 100—150 м) распространены преимущественно слабоминерализованные воды, температура которых не превышает 15—20°С. К востоку от Урала воды приобретают напор, минерализация их резко



Таблица 30

## Гидрогеохимическая характеристика подземных вод нижнемеловых отложений Западного Предкавказья

Местоположение и номер скважины	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Дебит, м³/сутки	Температура воды в пластовых условиях, °С	Гидрогеохимическая характеристика						
					pH	Eh, мВ	Количество растворенного газа в 1 л воды, мл	Формула Курлова	Щелочность, мг-экв	Na/Cl	Cl/Br
Апшеронская площадь, скв. 2	2337—2357	Песчаники, C <sub>1</sub> art	—	87,0	7,3	+186	2001	(CH <sub>4</sub> + TV 93,4 N <sub>2</sub> 3,7 CO <sub>2</sub> 2,9) M <sub>11</sub> , $\frac{C196}{(Na+K)94Ca5}$	16,4	0,97	—
Каневская площадь, скв. 7	1955—1972	Песчаные пачки с прослоями глин, C <sub>1</sub> alb	—	84,2	7,2	+122	1346	(CH <sub>4</sub> + TV 95,3 CO <sub>2</sub> 1,8) M <sub>22</sub> , $\frac{C196}{(Na+K)94Ca5}$	11,6	0,98	211
Ленинградская площадь, скв. 2	2178—2190	Эффузивно-осадочные породы, C <sub>1</sub>	—	78,0	7,8	+131	2094	(CH <sub>4</sub> + TV 88,6 N <sub>2</sub> 2,9 CO <sub>2</sub> 1,0) M <sub>21</sub> , $\frac{C199}{(Na+K)83Ca12}$	5,6	0,83	296
Сердюковская площадь, скв. 23	2704—2739	То же	—	111,5	7,8	+135	3006	(CH <sub>4</sub> + TV 82,5 N <sub>2</sub> 8,8 CO <sub>2</sub> 5,8) M <sub>21</sub> , $\frac{C194HCO_3 5,5}{(Na+K)98}$	18,7	1,01	—
Брюховецкая площадь, скв. 1	3188—3200	Пески, C <sub>1</sub> alb	135,0	126,0	8,6	+117	5000	(CH <sub>4</sub> + TV 87,3 CO <sub>2</sub> 7,2 N <sub>2</sub> 4,1) M <sub>18</sub> , $\frac{C177HCO_3 22}{(Na+K)98}$	39,0	1,23	—
Березанская площадь, скв. 22	2745—2758	То же, C <sub>1</sub> alb	4,0	110,0	7,9	+48	2594	(CH <sub>4</sub> + TV 86,3 CO <sub>2</sub> 6,1 N <sub>2</sub> 5,2) M <sub>18</sub> , $\frac{C189HCO_3 10}{(Na+K)96}$	21,8	1,15	—
Советская площадь, скв. 1	2510—2515	То же, C <sub>1</sub> alb	—	100,0	8,1	+30	638	(CH <sub>4</sub> + TV 78,0 CO <sub>2</sub> 9 N <sub>2</sub> 8,5) M <sub>11</sub> , $\frac{C182HCO_3 14}{(Na+K)98}$	26,4	1,18	—
Майкопская площадь, скв. 12	2634—2658	Песчаники, C <sub>1</sub> alb	—	110,0	8,4	+50	3246	(CH <sub>4</sub> + TV 92,4 CO <sub>2</sub> 4 N <sub>2</sub> 2,1) M <sub>17</sub> , $\frac{C186HCO_3 11}{(Na+K)96}$	23,6	1,14	261

Таблица 31

## Гидрогеохимическая характеристика подземных вод юрских отложений Западно-Сибирской низменности

Местоположение и номер скважины	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Дебит, м³/сутки	Температура воды в пластовых условиях, °С	Гидрогеохимическая характеристика						
					pH	Eh, мВ	Количество растворенного газа в 1 л воды, мл	Формула Курлова	Щелочность, мг-экв	Na/Cl	Cl/Br
Максимин Яр, скв. 1-р	2408,5—2418	Песчаники, J <sub>2</sub>	до 30	73,5	6,7	-101	—	(CH <sub>4</sub> + TV 85,8 N <sub>2</sub> 10,9 CO <sub>2</sub> 1,6) M <sub>21</sub> , $\frac{C198}{(Na+K)84Ca12}$	13,4	0,86	216,9
ольшереченск, скв. 1-р	2596—2603	То же, J <sub>2</sub>	до 5	95,5	5,7	-109	—	(CH <sub>4</sub> + TV 92,6 CO <sub>2</sub> 2,8 N <sub>2</sub> 2,6) M <sub>24</sub> , $\frac{C199}{(Na+K)86Ca11}$	3,8	0,87	221,9
Покровское, скв. 3-р	1538—1542	То же, J <sub>2</sub>	16	53	6,4	-67	—	(CH <sub>4</sub> + TV 93 N <sub>2</sub> 6) M <sub>27</sub> , $\frac{C199}{(Na+K)81Ca15}$	2,0	0,82	198
Пос. Келлог (р. Блогут), скв. I	1455	То же, J <sub>2</sub>	54,4	37,9	6,1	-71	—	(CH <sub>4</sub> + TV 89 N <sub>2</sub> 11) M <sub>2</sub> , $\frac{C198}{(Na+K)88Ca12}$	7,6	0,86	—
Тюмень, скв. 1-р	1469—1475	Песчаники, породы фундамента и коры выветривания, J <sub>2</sub> + Pz	56,0	48	6,3	-89	—	(CH <sub>4</sub> + TV 72 N <sub>2</sub> 19 CO <sub>2</sub> 5) M <sub>16</sub> , $\frac{C198}{(Na+K)94Ca11}$	3,0	0,86	266
Шаим, к юго-западу от Малымынской площади, скв. 18	1205—1228	То же, J <sub>2</sub> + Pz	103,0	66,3	7,1	-05	1170,0	(CH <sub>4</sub> + TV 98,2 CO <sub>2</sub> 1,8) M <sub>16</sub> , $\frac{C196}{(Na+K)94Ca5}$	11,2	0,64	181
Малымынская площадь, скв. 13	1657,7—1673	То же, J <sub>2</sub> + Pz	318,0	83,5	7,6	-12	1650,0	(CH <sub>4</sub> + TV 91,2 CO <sub>2</sub> 3,9) M <sub>16</sub> , $\frac{C195}{(Na+K)93Ca5}$	6,4	0,63	186
Мартымынская площадь, скв. 91	1611—1615	Песчаники, J <sub>2</sub>	—	62	6,8	-16	1400,0	(CH <sub>4</sub> + TV 98 CO <sub>2</sub> 3) M <sub>17</sub> , $\frac{C195}{(Na+K)91Ca8}$	13,6	0,93	185
То же, Трехозерная площадь, скв. 12	1530—1540	То же, J <sub>2</sub>	—	100	8,4	+151	1554,0	(CO <sub>2</sub> 98 CH <sub>4</sub> + TV) M <sub>22</sub> , $\frac{C163HCO_3 24}{(Na+K)99}$	200,0	1,88	178
То же, скв. 46	1518—1521	То же, J <sub>2</sub>	—	100	8,0	+143	1611,0	(CO <sub>2</sub> 98 CH <sub>4</sub> 2) M <sub>22</sub> , $\frac{C162HCO_3 35}{(Na+K)99}$	122,6	1,52	157
Уватская площадь, скв. 1-р	2891—2894	То же, J <sub>2</sub>	до 4,8	122	8,2	+68	—	(CO <sub>2</sub> 65 CH <sub>4</sub> + TV 20 N <sub>2</sub> 15) M <sub>17</sub> , $\frac{C179HCO_3 21}{(Na+K)98}$	46,0	1,21	129



возрастает, прослеживается зональное распределение химического и газового составов в воде.

В районе Максимкина Яра минерализация вод возрастает до 53,8 г/л, воды — хлоридного натриево-кальциевого состава. Температура доходит до 73,5° С (табл. 31).

На газовых месторождениях Алясовского вала (Березовское, Деминское, Южноалясовское, Североалясовское, Ипримское и др.) минерализация вод сравнительно невысокая (4,5—18,3 г/л), что связано с активными геохимическими процессами в зонах газовых залежей. Здесь встречены по составу два типа вод: хлоридные натриево-кальциевые и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные). Растворенный в водах газ — метан. Температуры вод — 50—54° С (Толстиков, 1963). Интересно, что распространение щелочных вод тяготеет к югу и юго-востоку, т. е. к полосе аномально высоких температур, где по данным сейсморазведки отмечены крупные разломы в складчатом фундаменте. В районе Увата в среднеюрских песчаниках на глубине 2891—2894 м вскрыты щелочные воды с пониженной минерализацией (13 г/л) и высокой пластовой температурой (122° С). В растворенных в водах газах преобладает углекислота — 65%. Углеводороды, представленные в основном метаном, содержатся в количестве 18, азот — около 15%.

Наиболее ярко проявляется роль дизъюнктивных нарушений в распределении термальных щелочных вод в базальном водонапорном комплексе на нефтяных месторождениях Шаимской группы (Мальмьинское, Мартымынское, Трехозерное и др.). На значительной площади Шаимского вала на глубинах 1205—1673 м развиты хлоридные натриево-кальциевые воды с минерализацией от 11 до 18 г/л. Геохимическая среда вод этого состава определяется следующими показателями; Eh — от +0,5 до —120 мв, рН — от 6,8 до 7,6. Температура вод в пластовых условиях — 62—83,5° С. Растворенный в водах газ — преимущественно метан (до 91,2—98,2%).

На относительно небольшом участке Трехозерной площади, расположенной в зоне крупного дизъюнктивного нарушения восточной части Шаимского купола, скважинами 12 и 46 на глубинах примерно 1518—1540 м вскрыты хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные) воды. Их общая минерализация изменяется от 23,9 до 29,6 г/л. Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh — от +143 до 150 мв, рН — от 8 до 8,4. Растворенный газ — углекислота (до 96—98%). Температура вод в пластовых условиях — 100° С.

По данным Г. А. Толстикова (1963), через тектонические нарушения из фундамента происходит внедрение струй углекислого газа. В силу этого фоновые хлоридные натриево-кальциевые воды преобразуются на отдельных участках в аномальные щелочные.

Следовательно, и в условиях Сибирского Зауралья также идут термогеохимические процессы, влияющие в течение геологического времени на изменение состава глубинных минерализованных вод осадочной толщи.

#### Процессы формирования специфического газового и химического составов глубинных минерализованных вод

Накопленные за последние годы фактические материалы по гидрогеохимии глубинных зон земной коры, а также данные экспериментальных исследований подчеркивают большую роль процессов термометаморфизма в преобразовании газового и химического составов минерализованных вод осадочной толщи. Ярким примером проявления этих процессов может служить обогащение глубинных перегретых вод и рассолов осадочной толщи углекислотой, сероводородом и водородом.

Кроме того, анализ имеющихся данных показывает, что при термоме-

таморфизме на больших глубинах происходит региональное преобразование высокоминерализованных хлоридных натриево-кальциевых вод и рассолов в специфические хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (щелочные) воды средней и малой минерализации.

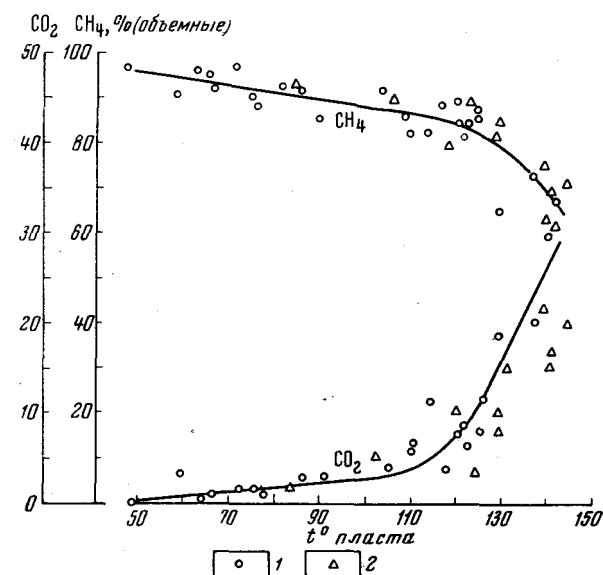


Рис. 32. Содержание растворенных углекислоты и метана в подземных водах в зависимости от пластовой температуры мезокайнозойских отложений Предкавказья

1 — воды Западного Предкавказья (данные В. С. Котова);  
2 — воды Центрального и Восточного Предкавказья (данные В. Н. Корценштейна)

Проявление процессов термометаморфизма зависит от совокупности ряда факторов. К таким факторам можно отнести наличие закрытых, погруженных на большую глубину, геоструктур (краевые прогибы, межгорные впадины и др.); присутствие реагирующего вещественного состава органических и минеральных образований (углеводороды, битумы, карбонатные, сульфатные и другие породы и ассоциации минералов); соответствующий термодинамический режим водовмещающих пород и т. д.

Наиболее интенсивно процессы термометаморфизма могут протекать в зонах глубоких погружений тектонических депрессий, где водонапорные системы часто перекрыты мощными толщами плотных пород (глины, гипсы, ангидриты и др.), что обуславливает их естественную герметизацию. В этих природных условиях, вследствие высоких температур и давлений при взаимодействии воды и пород, весьма энергично происходит преобразование реагирующего вещественного состава с выделением газов и переходом в воды отдельных компонентов пород.

Исследованиями многих ученых установлено, что преобразование органического вещества осадочных пород с выделением в окружающую среду активных в химическом и энергетическом отношении соединений (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и др.) происходит по мере погружения пород и повышения их температуры. Начиная с 125° С, в составе воднорастворимых газов резко увеличивается содержание углекислоты (рис. 32), а на отдельных участках — водорода и сероводорода.

Однако образование свободной углекислоты в таких термодинамических условиях связано не только с изменениями органического вещества. Как показали опыты Н. И. Хитарова (1963), не менее интенсивно могут видоизменяться и осадочные породы, особенно содержащие карбонаты.

При погружении, попадая в перегретые участки, они могут влиять на природу возникающих растворов. Например, мергели эссендукской свиты (палеоген, Северный Кавказ) в условиях давления насыщенного пара (в зависимости от температуры), начиная с 200°С, выделяют в результате взаимодействия с водой заметные количества свободной углекислоты. Один литр воды за 4 часа взаимодействия с 50 см<sup>2</sup> поверхности мергеля при 200°С и 16 атм обогащается почти 100 мг СО<sub>2</sub>. При 400°С и 800 атм обогащение вод углекислотой достигает почти 200 мг.

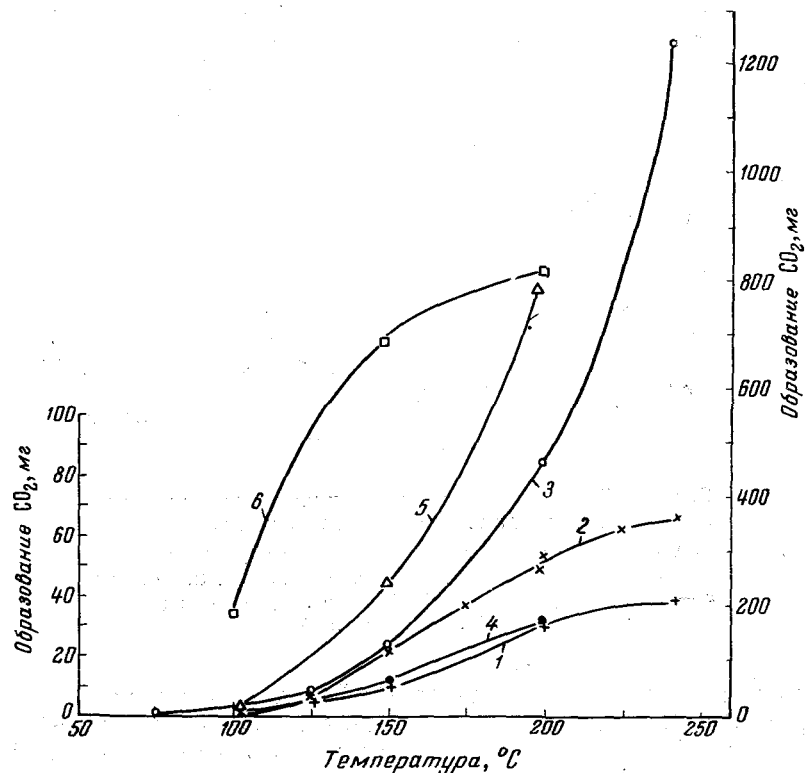
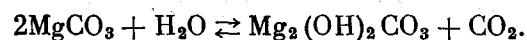
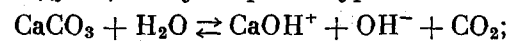


Рис. 33. Зависимость генерации углекислоты от температуры при взаимодействии воды с различными горными породами (по И. Г. Киссину, С. И. Пахомову)

1 — СаСО<sub>3</sub>; 2 — известняки; 3 — доломитизированные известняки; 4 — граниты; 5 — глины сарматские; 6 — глины майкопские; слева — масштаб для СаСО<sub>3</sub>, известняков и гранитов, справа — для доломитизированных известняков и глин

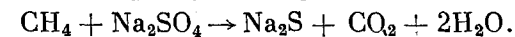
Возможность генерации углекислоты при умеренно высоких температурах (75—200°С), которые характерны для глубоких зон артезианских бассейнов, подтвердили также последние опытные работы И. Г. Киссина и С. И. Пахомова (1967). Авторы показали, что наиболее вероятным процессом, приводящим к образованию углекислоты при взаимодействии карбонатных пород с водой при повышенных температурах, является гидролиз карбонатов (рис. 33). Схематически эти реакции для кальцита и магнезита можно выразить следующими суммарными уравнениями:



В опыте со сферосидеритом было получено около 2 г углекислоты.

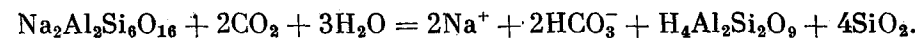
Процесс образования волластонита при метаморфизме общеизвестен. При этом выделяется большое количество углекислоты.

Образование свободной углекислоты можно объяснить также реакциями взаимодействия сернокислых солей (тенардита, мирабилита и др.) и метана при высоких температурах по уравнению



Экспериментальные данные подтверждают реальность этой реакции, скорость которой достигает легко обнаруживаемой величины уже при температуре около 100°С (Григорьев, 1954). Следовательно, при высокой температуре в воде и в присутствии карбонатов или сернокислых солей и углеводородов могут образоваться значительные количества свободной углекислоты.

При взаимодействии перегретых вод, насыщенных СО<sub>2</sub>, с аллюмосиликатами и, в частности, с полевыми шпатами (плаггиоклаз, ортоклаз и др.) образуются глины, а щелочные металлы переходят в водные растворы, обогащая их гидрокарбонатами и солями хлора как наиболее растворимыми солями. Например, разложение плаггиоклаза под действием угольной кислоты происходит по следующему уравнению:



Взаимодействие сернокислых, хлористых, углекислых и других солей приводит к тому, что в глубоких минерализованных водах могут остаться только наиболее хорошо растворимые соли щелочных металлов, тогда как соли щелочноземельных металлов выпадают в осадок.

Анализ палеогеологических условий отдельных артезианских бассейнов (прикаспийских, предкавказских, предкарпатских, западносибирских и др.) показывает, что выпадение карбонатов кальция и магния в осадок из напорных хлоридных натриево-кальциевых вод происходит в определенных геоструктурных условиях, например: 1) на крыльях и в замках антиклиналей или синклиналей; 2) в дизъюнктивных тектонических нарушениях; 3) в ослабленных приконтактных зонах; 4) в зонах расщепления; 5) в локализованных изгибах пластов, прослоев и др.

В этих условиях движение напорных минерализованных вод направлено всегда избирательно, преимущественно по восстанию пластов, геоструктурным восходящим путям (вертикальным и наклонным) к верхним частям земной коры. Это и обуславливает резкое уменьшение парциального давления углекислоты в результате ухода ее в поры и трещины вмещающих пород, либо за счет химического взаимодействия с последними.

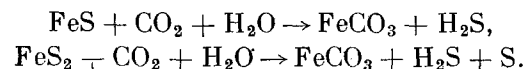
Формирование состава глубоко залегающих хлоридных гидрокарбонатно-натриевых (щелочных) вод, широко распространенных на территории Прикаспия, Предкавказья и Сибирского Зауралья, по-видимому, должно объясняться взаимодействием реагирующего вещественного состава органических и минеральных образований и вод под влиянием рассмотренных выше термометаморфических процессов в аспекте геологического времени. Весьма вероятно, что в глубоких горизонтах при повышенных температурах и высоких давлениях происходят в большей или меньшей мере также перераспределение катионов между минерализованными водами и вмещающими их осадочными породами. Опыты Викландера (Wiklander, 1950) показали, что длительное взаимодействие глинистых пород с концентрированными кальциевыми растворами при температуре лишь 65—70°С приводит к замене кальцием фиксированных в породах натрия и калия.

Особого внимания заслуживает изучение генезиса сероводорода и водорода в перегретых водах глубинных зон земной коры, где под воздействием процессов термометаморфизма изменяется вещественный состав органических и минеральных образований. Сила воздействия этих процессов — в их непрерывности и длительности во времени.

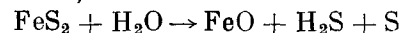
В природе сероводород распространен очень широко, от дневной поверхности и до больших глубин твердой коры литосферы. Возникает он при самых разнообразных процессах как биогенных, так и химических.

При биохимических процессах сероводород образуется в результате жизнедеятельности бактерий, в основном десульфуризаторов. Температура для роста бактерий не должна превышать 75° С, хотя в некоторых случаях их жизнедеятельность наблюдалась и при температуре 98° С (Бирштейн, 1957). Этому вопросу уделено большое внимание в отечественной и зарубежной литературе. В настоящем разделе рассматриваются только процессы образования сероводорода за счет разложения сульфидов и взаимодействия сульфатов и метана в условиях высоких температур.

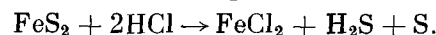
Особенно интенсивно происходит образование сероводорода при разложении различных сульфидов под действием углекислоты и термальных вод по следующим схемам:



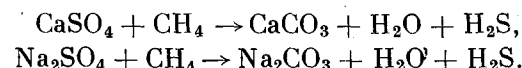
Сероводород образуется также при разложении пирита водяным паром (температура свыше 100° С):



или в присутствии соляной кислоты при высокой температуре:



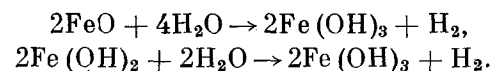
Следует отметить, что при температуре свыше 500—600° С вода становится настолько сильной кислотой, что может вытеснять другие кислоты (в нормальных условиях гораздо более сильные) из их соединений, например,  $\text{NaCl} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$ . В иных условиях, как показали эксперименты С. М. Григорьева (1954), в автоклаве происходит образование сероводорода при взаимодействии метана и сернокислых солей при температуре 100—150° и давлении до 100 атм. Реакция идет по уравнениям:



Опыты по химическому восстановлению сульфатов производились также Сакаи (Sakai, 1957), который показал, что при температуре порядка 500° С в присутствии метана сульфаты полностью восстанавливались. Вероятно, полное отсутствие сульфатов в глубинных водах во многих случаях может объясняться чисто химическими процессами их восстановления без участия бактерий.

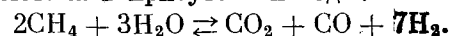
Способы образования водорода в земной коре с достаточной полнотой рассмотрены в работе В. А. Соколова (1966); источником водорода в данном случае служит вода, химическое разложение которой приводит к появлению этого элемента.

Рассматривая возможность образования водорода из воды за счет химических процессов, В. А. Соколов приходит к выводу, что в зоне с повышенной температурой (100—200° С) реакции воды с закисью и гидроксидом железа могут приводить к образованию значительных количеств водорода:



На большей глубине при более высоких температурах постепенно приобретает значение термokatалитическое разложение воды с образованием водорода и кислорода. Часть образовавшегося кислорода будет израсходована на окислительные процессы, а водород может оказаться в избытке в газовой фазе.

Образование водорода при высоких температурах происходит также путем разложения метана в присутствии воды:



По данным А. А. Введенского (1960)<sup>1</sup>, при температуре 550° С в составе равновесной смеси будет находиться 22% метана и около 50% водорода.

Для того чтобы понять региональные закономерности снижения общей минерализации подземных вод осадочной толщи с глубиной в пределах предгорных прогибов, межгорных впадин и других областей тектонического погружения, нужно уяснить их геологическую историю. Наиболее характерным для описываемых вод следует считать их мобильность, обусловленную резкими колебательными движениями и термодинамическими особенностями земной коры. Следствием этого является интенсивная глубокая циркуляция подземных вод. Здесь идут сложные и длительные процессы замещения, смешения и разбавления высокоминерализованных вод и рассолов глубоких водоносных комплексов геологически молодыми, обновленными водами слабой солености на путях их передвижения.

В этих процессах решающее значение имеет динамичность подземных вод и степень связи их с поверхностью и глубинными зонами Земли.

Процесс разбавления и рассоления глубинных минерализованных вод происходит с участием вод пяти главных генетических типов: 1) инфильтрационных вод, связанных с областями питания в горных сооружениях, 2) поровых вод глинистых толщ морского происхождения, 3) связанных вод гидратационных минералов (глинистые минералы, хлорит, серицит и др.) при низкой степени метаморфизма, 4) вод, поступающих из глубоких зон в результате дегидратации минералов-гидратов при высокой степени метаморфизма, 5) вод, поднимающихся из мантии.

На процессы рассоления минерализованных вод и метаморфизм их состава большое влияние оказывают и иные геохимические процессы, например, химические реакции, приводящие к выпадению в осадок сульфатных и карбонатных солей, естественная сорбция отдельных катионов и анионов из воды окружающими породами и др.

В целом вопросы образования в глубоких зонах земной коры больших концентраций углекислоты, сероводорода и водорода, а также формирования глубинных термальных и перегретых хлоридно-гидрокарбонатных натриевых (щелочных) вод осадочной толщи, представляющие большое геохимическое значение, остаются еще далеко не разрешенными. Окончательное решение их требует особых региональных исследований с постановкой специальных экспериментов в области глубинной гидрогеохимии.

#### СОСТАВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Еще в начале текущего столетия русские ученые проявили интерес к изучению содержания в подземных водах таких микроэлементов, как йод, бром, бор, стронций, барий и др. Одним из первых указывал на возможность извлечения бора, йода и брома из восходящих термальных источников В. Г. Хлопин (1919 г.). К ранним исследованиям, посвященным распределению микроэлементов в подземных водах газонефтеносных районов, относятся работы Н. В. Тагеевой (1943 г.), В. А. Сулина и А. А. Варова (1934 г.), И. М. Губкина и С. Ф. Федорова (1937 г.) и др.

Большую работу по изучению подземных йодо-бромных вод Русской платформы, Кавказа и Прикаспия провела группа сотрудников ВСЕГИНГЕО (Н. К. Игнатович, Н. А. Плотников, Л. П. Нелюбов, В. М. Курканов, М. П. Толстой, А. А. Смирнов, А. В. Щербаков, Л. В. Славянова и др.). В результате многолетних работ им удалось выявить основные закономерности в распределении и концентрации йода, брома, бора и дру-

<sup>1</sup> Цитируется по В. А. Соколову (1966).

гих микроэлементов в подземных водах различных химических типов, а также впервые на отдельных месторождениях йодо-бромных вод дать оценку их запасов. Результаты исследований частично опубликованы в работах Н. К. Игнатовича (1948), В. М. Куканова (1940 г.), М. П. Толстого (1940 г.), А. А. Смирнова (1945 г.), А. В. Щербакова (1945а, б) и др.

Позднее было опубликовано несколько монографических работ (А. И. Силин-Бекчурин, 1949; М. А. Гатальский, 1954; Г. М. Сухарев, 1959; Л. С. Балашов, 1960, и др.). Все эти работы посвящены описанию подземных термальных вод отдельных районов территории СССР. Термальные воды и рассолы в ряде случаев могут быть использованы в качестве промышленного сырья, так как они содержат ценные химические элементы (бор, бром, йод, литий и др.).

В будущем, наверное, приобретут немалое значение и другие элементы. Больше всего в настоящее время имеется сведений о распространении и концентрации в подземных водах бора, брома и йода, меньше — фтора, стронция, бария, еще меньше мышьяка и лития. Отличительная особенность количественных характеристик распределения перечисленных микроэлементов — это значительные колебания их содержаний в подземных водах, которые изменяются от нескольких единиц и, довольно часто, до сотен миллиграммов в одном литре.

Высокие содержания микроэлементов характерны для пластовых артезианских вод, распространенных в пределах межгорных и предгорных впадин, краевых прогибов и прилегающих к ним платформенных краевых зон, так как эти структуры, как правило, являются районами локализации рудных минералов, природных газов, нефтей и органических веществ. В таких условиях наблюдается активное окислительных геохимических обстановок в толщу пород, часто обогащенных различными соединениями микроэлементов. Активное взаимодействие термальных вод с осадочными породами, особенно в присутствии углекислоты, способствует переходу многих микроэлементов из твердой фазы в жидкую.

В стратиграфическом отношении месторождения термальных промышленных вод могут быть связаны с комплексами пород различных возрастов. Однако локализация этого типа подземных вод в осадочных отложениях чаще всего приурочивается стратиграфически к ограниченному числу систем — кембрию, девону, перми, юре, палеогену и неогену; по генезису фаций — к морским, прибрежным и реже — континентальным.

В пределах межгорных впадин, предгорных обрамлений (краевых прогибов) распространены воды пяти основных химических типов: хлоридные натриево-кальциевые, хлоридные кальциево-натриевые, хлоридные магниевые-натриевые, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые и гидрокарбонатные хлоридно-натриевые. Воды всех перечисленных типов часто обогащены бромом, йодом, бором и другими редкими элементами. Однако каждый из микроэлементов имеет свои определенные пределы концентраций.

Хлоридно-гидрокарбонатные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые воды межгорных впадин и предгорных обрамлений, как правило, обогащены бромом, бором и йодом (рис. 37, 38). Минерализация этих вод от 10 до 330 г/л. Обычно минерализация вод этих типов редко составляет ниже 10 г/л. Один литр воды содержит: от 15 до 2000 мг брома, от 5 до 510 мг бора, от 1,5 до 130 мг йода, от 1 до 105 мг бария, от 3 до 1000 мг стронция, от 0,5 до 20 мг фтора, от следов до 60 мг мышьяка и от 0,04 до 100 мг лития. Температура вод доходит до 100° С.

Хлоридные кальциево-натриевые и хлоридные магниевые-натриевые рассолы имеют высокую минерализацию (до 600—700 г/л), связанную с наличием во вмещающих их породах крупных залежей поваренной и калийной солей. Содержание на 1 л воды составляет: до 8600 мг брома, до 6000 мг бора, до 30 мг йода, до 8000 мг стронция, до 200 мг бария, до 25 мг фтора и до 100 мг цезия.

Рис. 34. Зависимость между содержанием брома и минерализацией подземных вод хлоридного, натриево-кальциевого состава

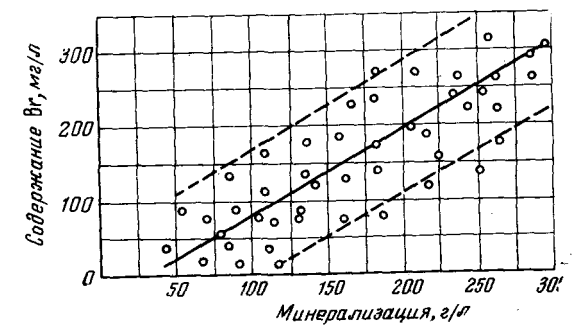


Рис. 35. Зависимость между содержанием брома и минерализацией подземных вод хлоридного кальциевого и хлоридного магниевого составов

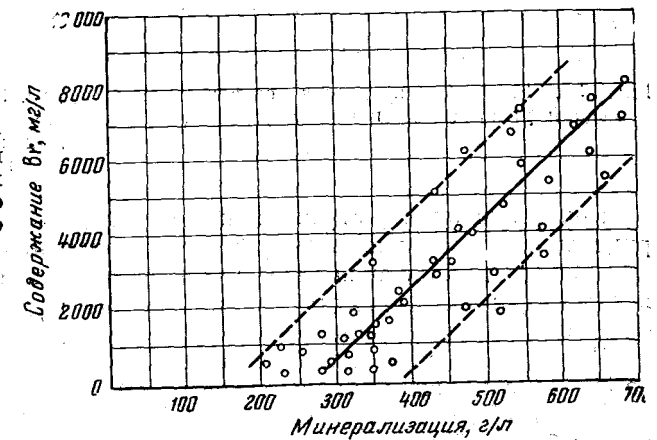
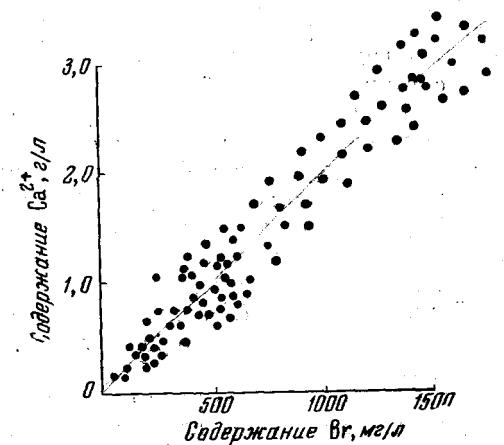


Рис. 36. Зависимость между содержанием брома и кальция в подземных водах Туркмении



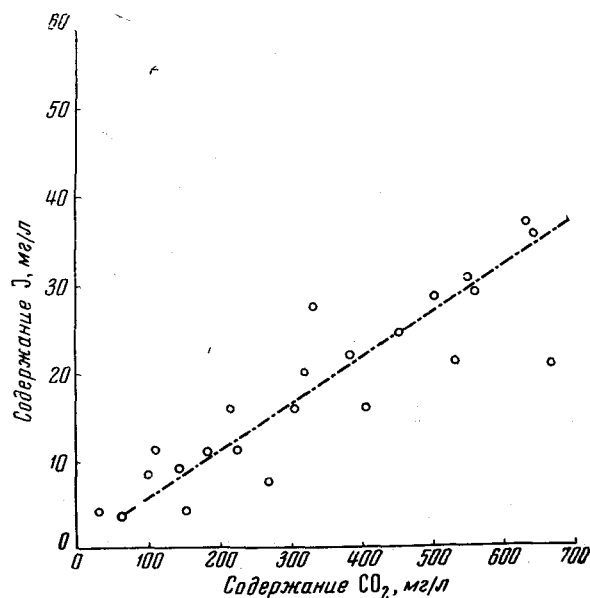


Рис. 37. Зависимость между содержанием йода и углекислоты в подземных водах

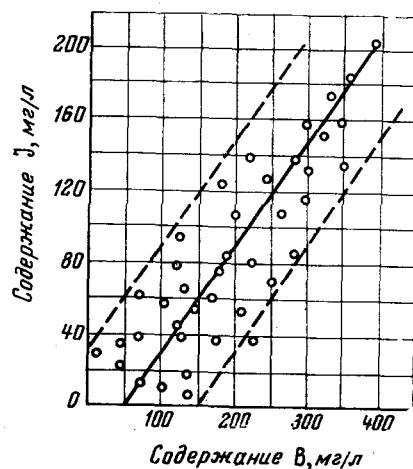


Рис. 38. Зависимость между содержанием йода и бора в подземных водах хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава

Рис. 39. Зависимость между содержанием свободной углекислоты и бора в подземных водах

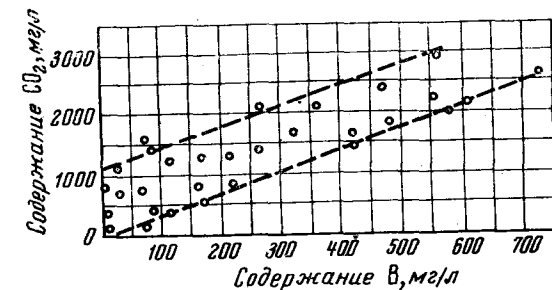
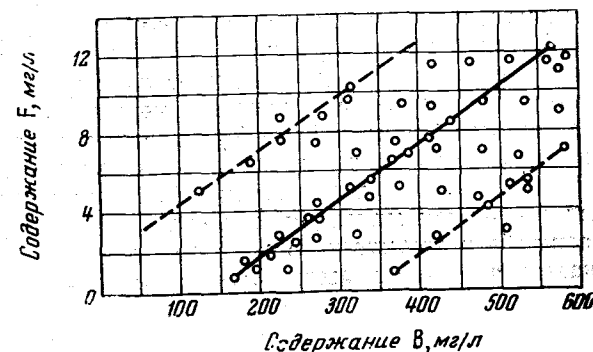


Рис. 40. Зависимость между содержанием фтора и бора в подземных водах

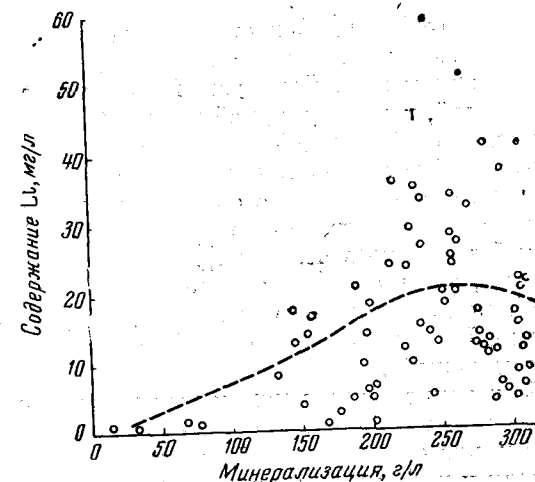


Поведение брома, стронция и рубидия довольно однообразно в хлоридных натриево-кальциевых, кальциево-натриевых и магниевых натриевых рассолах по отношению к минерализации рассолов и содержанию в них хлора: концентрации брома, стронция и рубидия непрерывно увеличиваются с ростом общей минерализации и хлора.

Гидрокарбонатные хлоридные натриевые воды имеют минерализацию до 30—50 г/л и высокую щелочность (рН 7,5—9), в 1 л воды содержится: бора — от 4,5 до 1614 мг, йода — от 5,5 до 28, брома — от 2 до 30 мг. Содержание бора и йода в подземных водах не зависит от степени минерализации, но в большинстве случаев наблюдается увеличение концентрации этих элементов в подошвенных и приконтурных водах. Аналогичное положение иногда наблюдается и с содержанием в водах брома.

К последней группе промышленных вод следует отнести и воды грязевых сопок областей погружения горно-складчатых систем. Гидрогеохимические условия грязевых сопок, характеризующиеся наличием в них преимущественно хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод, битумов (газообразные углеводороды, нефть) и высокими температурами, тождественны гидрогеохимическим условиям нефтяных провинций, сопряженных с горно-складчатой областью. Эти условия вызывают течение восстановительного комплекса реакций, а также накопление в составе продуктов деятельности грязевых сопок бора, йода, брома, аммония и других обычных для вод нефтяных провинций элементов. В водах грязевых сопок содержится: бора — до 1630 мг/л, йода — до 50 мг/л. Имеющиеся литературные данные о подземных водах грязевых сопок позволяют сделать вывод, что вследствие небольшого дебита разгружающихся глубоких напорных вод они вряд ли могут представлять серьезный практический интерес, хотя содержание бора в этих водах иногда достигает значительных количеств (до 2000 мг/л). Надо полагать, что затрудненный выход глубоких напорных боросодержащих вод в основном и определяет малые дебиты сопок. Это дает основание считать, что на больших глубинах могут быть встречены водообильные горизонты с высоким содержанием бора, йода и лития (рис. 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41).

Рис. 41. Зависимость содержания лития от общей минерализации подземных вод (по А. Б. Воронову)





В пределах платформенных областей, сложенных осадочными отложениями, для подземных вод устанавливается определенная закономерность в отношении проявлений брома, стронция и рубидия. Так, возрастание минерализации и количество хлора в подземных водах сопровождается возрастанием содержания брома до 2500 мг/л, стронция — до 1500 и рубидия — до 30 мг/л.

По имеющимся данным, повышенное содержание йода и бора отмечается в водах раскрывающихся газонефтеносных структур, особенно при наличии в районах их распространения крупных долин, являющихся дренами. В подземных водах нефтеносных геологических структур содержание бора колеблется от следов до 65 мг/л и йода — от следов до 30 мг/л.

Причины отмеченного в ряде случаев низкого содержания йода и бора в высокоминерализованных водах платформенных областей можно объяснить наличием здесь весьма затрудненного водообмена и отсутствием благоприятных термогеохимических условий (высоких температур, низких pH, углекислоты и т. д.), что резко снижает процесс перехода йода и бора из пород в воды. Следует также иметь в виду, что летучие соединения бора и йода будут накапливаться в сводовой части положительных геологических структур, где степень динамичности пластовых вод несколько повышенная, что связано с их дренажем.

В типично платформенных условиях, вдали от горно-складчатых областей, миграция йода и бора протекает в более затрудненной гидродинамической обстановке, вследствие чего возможности формирования месторождений подземных йодо-боросодержащих вод здесь даже при весьма благоприятных фациально-литологических предпосылках, сравнительно ограничены. Однако и в закрытых структурах платформенных типов происходят медленная миграция и смена подземных вод, в результате чего в масштабе геологического времени здесь на отдельных участках могут оказаться воды с повышенными концентрациями йода и бора.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В ЗОНЕ МЕТАМОРФИЗМА

Метаморфизм горных пород, по Н. А. Елисееву, — это существенные изменения горных пород под воздействием внутренних эндогенных процессов земной коры с сохранением твердого состояния породы, без заметного расплавления. В некоторых случаях в особых условиях метаморфизм сопровождается частичным и иногда интенсивным переплавлением (ультраметаморфизм).

Явления метаморфизма зависят в основном от трех главных факторов: температуры, давления и химической активности веществ. Происходящие под влиянием этих факторов изменения заключаются в распаде старых соединений, в молекулярной перегруппировке и образовании новых, более устойчивых ассоциаций минеральных видов, т. е. сводятся к частичной или полной перекристаллизации пород с образованием новых структур и в большинстве случаев с образованием новых минералов. При этом либо не происходит изменения валового химического состава пород (метаморфизм без привноса вещества), либо наблюдается явное изменение состава (метаморфизм с привносом вещества). В зависимости от преобладания того или иного фактора принято различать следующие основные типы метаморфизма: динамометаморфизм, контактовый и региональный (динамотермальный).

Выяснение состава подземных растворов, образующихся во время процессов метаморфизма, представляется очень сложной задачей, во-первых, потому, что свойства самой воды сильно изменяются при высоких температурах и давлениях, а во-вторых, термальные воды, связанные с региона-

ми метаморфизма, практически всегда представляют собой смеси вод различного происхождения. Вероятно, некоторое представление о метаморфических растворах можно получить при изучении состава жидких включений в минералах, образующихся в результате метаморфизма, хотя следует отметить, что многие исследователи рассматривают эти включения как ювенильные растворы, выделяющиеся из магмы. По нашим представлениям, при метаморфизме осадочных пород в первую очередь под воздействием высоких температур должны изменяться подземные растворы, заключенные в водоносных горизонтах, и поровые воды глинистых пород; ювенильные же растворы, вероятно, играют лишь небольшую роль при метаморфизме.

Как известно, процесс метаморфизма определяется в основном температурой, давление же в этих условиях может изменяться в широких пределах; температура может повышаться вследствие опускания осадочных пород (геосинклинальные условия) на большие глубины — региональный метаморфизм или же вследствие поднятия интрузивных тел — приконтактный метаморфизм.

### ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВОД И ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В зоне метаморфизма на первый план выступает температурный фактор совместно с высоким давлением; под действием этих факторов сами воды приобретают качественно отличные свойства, становясь надкритическим флюидом, активно воздействующим на вмещающие породы.

Согласно последним представлениям (Копелиович, Коссовская, Шуттов, 1964; White end a., 1963), начальные стадии метаморфизма с образованием таких минералов, как хлорит, эпидот и альбит, обычно протекают на глубинах 7,5—10 км при температурах, вероятно, около 200—250° С. Существующее представление о верхней границе газовой метановой зоны также имеет весьма много общего со взглядами минералогов. Так, например, В. А. Соколов считает (1966, стр. 70), что «при температуре 200° и выше жидкие нефтяные углеводороды подвергаются медленному разложению. Равновесие происходящих здесь реакций смещено в сторону образования метана и лишнего остатка с малым содержанием водорода».

Как видно, намечаемое положение границы, разделяющей зоны (стадии) глубинного эпигенеза и начального метаморфизма, достаточно конкретизировано температурными данными по минералообразованию и метанизации жидких углеводородов. Обычные термодинамические условия при региональном метаморфизме характеризуются примерно давлением от 500 до 1000 атм и температурой от 200 до 800° С. Полный интервал метаморфических условий — температура до 1100° С, давление — до 1500 атм.

Таким образом, осадочные породы, образование которых происходило при небольших температурах, попадают в совершенно иные термодинамические условия. При этом, конечно, ранее установившиеся равновесия между элементами, находящимися в растворе, и элементами, содержащимися в кристаллической решетке минералов и пород, становятся неустойчивыми. Главными факторами, воздействующими на сдвиг равновесий, должны быть следующие: 1) изменение свойств самой воды под влиянием высоких температур и давлений, 2) взаимодействие надкритических флюидов с вмещающими породами.

Достоверных фактических данных о химических типах глубинных водных растворов, циркулирующих в зоне метаморфизма, крайне мало. Однако уже сейчас можно утверждать, что на первой ступени метаморфизма в интервале температур примерно 200—500° С в глубоких горизонтах галогенных фаций могут существовать рассольные воды хлоридного состава.

Как сообщают Д. Е. Уайт, Е. Т. Андерсон и Д. Е. Груббс (White, Anderson, Grubbs, 1963), в Южной Калифорнии близ Ниланда в долине Империял около оз. Солтон-Си скважиной на глубине 1596 м вскрыты рассольные воды с соленостью 332 г/кг и температурой не ниже 270°С. Рассольные воды имеют хлоридный натриево-кальциевый состав и характеризуются высоким содержанием калия, лития, марганца, серебра, бора, бария, меди, свинца, стронция, никеля и других элементов (табл. 32).

В своем сообщении авторы статьи приписывали глубинным рассолам «магматическое происхождение». Этот вывод они основывали на следующих положениях.

1. В отличие от термальных вод вулканических областей, представ-

Таблица 32

Сравнение состава рассолов в соленосных бассейнах  
(по С. И. Смирнову, 1967)

Компоненты	Долина Империял, США	Бассейн Парадокс, США	Соленосные бассейны СССР	Озеро Сирлис, США	Подземные воды США и Новой Зеландии
	частей на миллион		мг/л	частей на миллион	
Σ солей	332 000	250 000—439 000	—	340 000—360 000	923—4577
Cl	184 000	29 800—259 106	—	121 400	2,7—2427
Br	—	1 150—6 100	—	800	0,1—0,8
J	—	42—450	—	30	0,1
SO <sub>4</sub>	Мало	4—7 400	—	45 700	9—482
Na	54 000	9 800—140 484	—	110 000	27—1398
K	23 000	18 800—41 957	39 730	12 000—26 000	5,5—220
Li	321	66—500	700	30—90	0,1—13,8
Cs	—	—	0,6	—	0,25—0,85
Rb	—	700	96	Нет	0,25—0,80
Ca	40 000	240—76 176	173 633	16	4—209
Mg	Мало	260—47 789	17 734	Следы	0—78
Sr	2000	1300	8 000	Много	0,1—10
Ni	2	—	0,6	—	—
Cu	20	—	29	Нет	—
Pb	100	6	84	—	—
Zn	500	60	140	—	—
Ba	200	0	170	Нет	—
Cr	0,5	—	4,5	—	—
Fe	3000	0—1 004	3 400	Мало	Следы—3
Mn	1000	260	2 000	Нет	—
Ag	2	0,4	—	—	—
B	500	600—20 000	6,5	3 500	0,5—88
F	—	25	22	20	0,6—21,5
NH <sub>4</sub>	—	849—1 330	—	18	0—10
W	—	—	—	56	—
Sb	—	—	—	5	0—0,4
As	—	—	0,03	150	2,2—3,1
P	—	2000	—	300	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	3 000	—	155—770
t°С	Выше 270°	До 100	До 100	22—24,5	59—285

ляющих собой инфильтрационные воды, нагретые до высоких температур в процессе глубокой конвективной их циркуляции, ниландский рассол в активную циркуляцию не вовлечен. На это указывает высокая концентрация в нем рассеянных элементов и повышенное — сравнительно с расчетным гидродинамическим напором — давление.

2. По главным компонентам химического состава (натрий, кальций, хлор) рассол является аналогом ископаемых высокоминерализованных вод нефтяных месторождений докритических отложений, но отличается от них высокой концентрацией калия и лития и отсутствием сульфатов.

3. Хлоридные рассолы с высоким содержанием калия и лития могут образоваться на последних стадиях формирования морских и континентальных соляных отложений, но в отличие от ниландского рассола они содержат много магния и сульфатов и мало кальция и тяжелых металлов. Кроме того, в ниландском рассоле присутствуют такие элементы, как золото, мышьяк, висмут и сурьма.

Однако впоследствии, опираясь на изотопный состав рассола и геологические условия данного района, Уайт изменил свое мнение. В другой статье он отмечал, что, по его представлению, поверхностные воды проникают в глубину, вероятно, по трещинам в основании Шоколадных гор и растворяют соли эвалоритов, залегающих в отложениях бассейнов (Уайт, 1965 г.).

Сопоставление ионно-солевого состава рассолов с составом термальных вод некоторых вулканических областей (см. табл. 32) позволило С. И. Смирнову (1967, стр. 90) высказать предположение, что «ниландский рассол находится в парагенетической связи с эвалоритами, обогащенными калием и тяжелыми элементами».

Первым указанием на такой генезис ниландского рассола служит высокая его соленость, потому что в стратиферу рассолы со столь высокой соленостью всегда связаны с галогенными формациями. Исключений из этого эмпирического правила указать нельзя: в природе нет иных процессов, физико-химических или геологических, ведущих к концентрированию минерального вещества в глубоких подземных водах, кроме процессов растворения или выщелачивания соленосных отложений. Магматические процессы всегда действуют в сторону рассеяния легко растворимых и летучих солей, вследствие чего формирование концентрированных хлоридных рассолов из растворов с меньшей концентрацией при повышенных температурах и давлениях термодинамически невозможно. Некоторые исследователи (Дершгольц, 1963; Капченко, 1962; Кудрявцев, 1963, и др.) пришли к выводу, что и соляные залежи имеют ювенильное происхождение. Однако хорошо известно, что содержание хлора в вулканических экстракциях и в термальных водах современных вулканических областей обычно невелико; в то же время нет никаких данных, позволяющих усомниться в образовании соляных отложений вследствие процессов галогенеза в поверхностных водоемах районов с аридным климатом.

Указанием на генетическую связь ниландского рассола с эвалоритами служат также высокие концентрации в нем калия, лития и стронция. Высокая концентрация этих элементов в подземных водах эмпирически известна только в рассолах соленосных бассейнов (Смирнов, 1967).

В условиях метаморфизма второй, более активной, ступени (интервал температур 500—1100°С) вода, вероятно, может находиться в виде жидкости, пара и надкритического флюида. Согласно современным данным (Smith, 1953), нет принципиального различия между водой в жидком состоянии и плотным надкритическим флюидом. Функция температуры и давления не претерпевает разрыва непрерывности при критической температуре и критическом давлении. Следовательно, жидкое состояние существует выше критической температуры.

В то же время все свойства плотного надкритического флюида очень сильно отличаются от свойств жидкой воды при нормальном давлении и

невысокой температуре. В связи с этим образование надкритических флюидов должно повлиять на взаимодействие между породами и водами, способствуя переходу некоторых элементов в растворенное состояние или же выделению их из раствора при изменении термодинамических условий.

Следует подчеркнуть, что влияние высокой температуры и высокого давления на свойства воды в большинстве случаев имеет противоположную направленность. Так, например, диэлектрическая постоянная, вычисленная Е. Франком (Frank, 1961) для воды в надкритических условиях, заметно изменяется (табл. 33).

Таблица 33

Изменение диэлектрической постоянной воды

Температура, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	3,1	6,9	12,5	20,4	31
500	2,8	6,1	10,9	17,6	27
600	2,6	5,3	9,7	15,5	23
800	2,2	4,6	7,9	13,0	18

Таким образом, повышение температуры приводит к резкому падению диэлектрической постоянной, но повышение давления способствует некоторому ее возрастанию. Когда давление настолько велико, что плотность надкритического флюида соответствует плотности воды при 1 атм и 4° С, диэлектрическая постоянная флюида примерно в три-четыре раза меньше диэлектрической постоянной воды в тех же условиях, однако для флюида с плотностью 0,2 г/см<sup>3</sup> при одинаковой температуре воды и флюида плотность возрастает в десять раз.

Несколько иной характер изменения носит константа диссоциации воды в надкритических флюидах, она повышается и при высоких температурах и при высоких давлениях (табл. 34). Абсолютная величина К в

Таблица 34

Значение  $K_{H_2O}$  при различных температурах и плотностях (рассчитана по данным Б. Н. Рыженко и Н. И. Хитарова, 1961)

Температура, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	$2,51 \cdot 10^{-16}$	$3,98 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-13}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
500	$2,51 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-13}$	$3,98 \cdot 10^{-12}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
600	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$	$1,58 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$
700	$2,51 \cdot 10^{-13}$	$1,58 \cdot 10^{-12}$	$6,31 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$

надкритических флюидах значительно выше, чем К воды в нормальных условиях<sup>1</sup>, как показывают расчетные данные Франка (Frank, 1961).

Таким образом, вода в надкритических условиях при высоких давлениях должна приобретать свойства кислоты, при этом рН нейтральной среды плотного флюида будет значительно ниже, чем рН нейтральной среды для воды в поверхностных условиях, так как при условии нейтраль-

<sup>1</sup> При 22° С и 1 атм  $K_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

ности надкритический плотный флюид будет содержать гораздо больше диссоциированных молекул воды. Так, например, при температуре 600° С и плотности 0,6 г/см<sup>3</sup> рН нейтральной точки будет соответствовать 5, значит в этих условиях рН 6 будет показывать, что вода обладает щелочной реакцией.

Наряду с изменением диэлектрической постоянной и константы диссоциации изменяется также и вязкость воды в надкритических условиях. Приводим данные о вязкости флюида, рассчитанные Е. Франком (табл. 35).

Таблица 35

Приближенная характеристика вязкости воды, выраженная в 10<sup>-4</sup> пуаз

Температура, °C	Водяной пар при атмосферном давлении	Плотность воды, г/см <sup>3</sup>				
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	2,3	3,7	5,3	7,1	9,2	10,7
500	2,7	3,9	5,3	7,0	8,5	10,3
600	3,1	4,2	5,5	7,0	8,3	10,1
800	3,9	4,7	5,9	7,1	8,3	9,8

Эти данные, как подчеркивает Е. Франк (Frank, 1961), должны еще уточняться, однако основной вывод не вызывает сомнений.

Растворяющая способность воды связана с ее диэлектрической постоянной, которая очень велика в условиях небольших температур и нормального атмосферного давления. Растворимость твердых веществ в водяном паре, как правило, повышается при возрастании температуры и в особенности плотности пара. Однако большинство твердых веществ почти полностью теряют способность к растворению, проходя через критическую температуру, а затем растворимость их снова может возрастать: из веществ, широко распространенных в земной коре, сюда относятся кварц, карбонатные и сульфатные соли (Файф, Тернер, Ферхутен, 1962).

По-иному ведут себя галогены и силикаты щелочных металлов, растворимость их продолжает увеличиваться и после прохождения точки критической температуры воды. Копленд и другие ученые исследовали газовую фазу концентрированного раствора NaCl при температуре 396° С и установили в этой фазе значительное количество NaCl, повышающегося по мере уплотнения газовой фазы. Содержание NaCl в паре при температуре 396° С:

Плотность пара, г/см <sup>3</sup>	Содержание NaCl в паре, %	Плотность пара, г/см <sup>3</sup>	Содержание NaCl в паре, %
0,20	0,21	0,28	0,51
0,20	0,23	0,29	0,69
0,24	0,30		

Мори и Хессельгессер (1957 г.) исследовали растворимость ряда неорганических веществ в водяном паре при 500° С и давлении примерно 1000 атм (соответствует плотности водяного пара 0,54 г/см<sup>3</sup>) и нашли, что при этом растворяется: SiO<sub>2</sub>—0,26%, CaSO<sub>4</sub>—10,002, BaSO<sub>4</sub>—0,004, SrSO<sub>4</sub>—0,014, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—0,43%.

Интересно отметить, что порядок растворимости многих веществ при этом изменяется, например, BaSO<sub>4</sub> в обычных условиях примерно в 400 раз менее растворим по сравнению с CaSO<sub>4</sub>, в то время как в надкритическом флюиде он в два раза более растворим, чем CaSO<sub>4</sub>.

Оказалось, что эквивалентная электропроводность электролитов в разреженных надкритических флюидах (0,1—0,2 г/см<sup>3</sup>) ничтожна (Хитаров, 1961а), несмотря на то, что такой разреженный флюид уже обладает большой растворяющей способностью. По мере повышения плотности

флюида при одинаковой температуре эквивалентная электропроводность возрастает на несколько порядков, причем максимум для 0,01 молярного раствора KCl приходится на плотность 0,4—0,5 г/см<sup>3</sup>. Очень важно наблюдение Франка, что соляная кислота в определенной надкритической области является более слабым электролитом, чем хлоридные соли щелочных металлов, так как максимум электропроводности для 0,1 молярного раствора HCl при одинаковой температуре отмечается при значительно больших плотностях (0,7—0,8 г/см<sup>3</sup>). Е. Франк (Frank, 1961) приводит ряд данных о константах диссоциации, выведенных им из экспериментальных определений электропроводности (табл. 36).

Таблица 36

Константы диссоциации различных электролитов в надкритических флюидах

Электролит	Температура, °C	Константы диссоциации при плотности, г/см <sup>3</sup>			
		0,3	0,5	0,7	0,8
NaCl	550	3,5·10 <sup>-6</sup>	1,6·10 <sup>-3</sup>	7,0·10 <sup>-2</sup>	—
KCl	450	3,6·10 <sup>-5</sup>	2,8·10 <sup>-3</sup>	4,0·10 <sup>-2</sup>	—
То же	550	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	0,9·10 <sup>-2</sup>	—
»	650	6,3·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	—	—
»	750	3,7·10 <sup>-6</sup>	—	—	—
HCl	400	4,0·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-4</sup>	7,0·10 <sup>-3</sup>	2,0·10 <sup>-1</sup>
То же	500	2,7·10 <sup>-6</sup>	6,3·10 <sup>-5</sup>	2,9·10 <sup>-3</sup>	2,7·10 <sup>-2</sup>
»	600	1,8·10 <sup>-6</sup>	2,7·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	—
»	700	0,7·10 <sup>-6</sup>	1,4·10 <sup>-5</sup>	—	—

Из данных табл. 36 видно, насколько быстро возрастает константа диссоциации хлоридных солей вместе с плотностью, в особенности в интервале 0,3—0,5 г/см<sup>3</sup>. Константа диссоциации HCl все время отстает от констант NaCl и KCl; при плотности 0,5 г/см<sup>3</sup> различие составляет около двух порядков. Это дает основание полагать, что при температурах 400—700° C в интервалах плотности надкритических флюидов 0,5—0,7 раствор NaCl должен обладать щелочной реакцией, так как в этих условиях соляная кислота будет относительно слабым электролитом (Fyfe, Verhoogen, 1959).

Константы диссоциации слабых кислот — угольной, кремневой, борной также сильно изменяются в зависимости от температуры; все они при повышении температуры проходят через максимум, а затем начинают уменьшаться, причем наиболее слабые при комнатной температуре кислоты достигают максимальной диссоциации при наиболее высокой температуре. Константа диссоциации угольной кислоты возрастает примерно до температуры 100° C, а затем начинает уменьшаться, борная и кремниевая кислоты имеют максимум диссоциации при несколько более высокой температуре. Отсюда Файф и Ферхуген (Fyfe, Verhoogen, 1959) делают вывод о том, что при высоких температурах и давлениях в растворах, где происходит диссоциация, будет немного случаев кислой среды, так как все кислоты становятся очень слабыми.

Однако следует отметить, что при высоких давлениях, когда плотности надкритического флюида приближаются к единице, соляная кислота, вероятно, сильно диссоциирована (например, при 400° C и 0,8 г/см<sup>3</sup> плотности константа диссоциации 2,0·10<sup>-1</sup> по Е. Франку — Frank, 1961). Что касается слабых кислот, то данные, приводимые Файфом и Ферхугеном, были определены только при различных температурах, но не при различных плотностях. Вероятно, увеличение плотности флюида должно приводить к повышению константы диссоциации этих слабых кислот. Не вполне

ясен также вопрос об относительном изменении силы различных кислот при повышенных температурах и давлениях. Файф и Ферхуген считают, что порядок силы различных кислот может изменяться в этих условиях по сравнению с порядком при нормальных условиях, в то время как Франк придерживается противоположного мнения.

При высоких температурах может происходить частичное разложение NaCl в присутствии воды по схеме:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$  (газ), что было экспериментально подтверждено О. И. Мартыновой и Ю. Ф. Самойловым (1957) при температурах 500° C и выше. По их исследованиям, величина давления мало влияет на разложение NaCl, однако максимальное давление, при котором они проводили свои эксперименты, составляет около 140 атм.

В другом опыте, на который ссылается Файф (Fyfe, Verhoogen, 1959), при пропускании водяного пара с давлением в 1 атм через хлористый натрий последний полностью разложился за 30 мин. По-видимому, процессом гидролиза хлоридных солей объясняется сильное понижение pH при пропускании растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub> через кварц при высоких температурах и давлениях (Хитаров, 1961б). Поскольку для прохождения реакции большое значение имеет удаление ее продуктов, гидролиз NaCl должен интенсивно проходить, если HCl имеет возможность выхода.

При метаморфизме высокой степени гидролиз NaCl или CaCl<sub>2</sub>, содержащихся в подземных растворах, весьма возможен. При этом образующийся NaOH будет использован для альбитизации, а HCl перейдет в надкритический флюид, создавая кислую реакцию. Интенсивность этого процесса, как уже указывалось выше, будет зависеть от многих причин — температуры, давления, возможности удаления образующейся HCl.

Установлено, что при высоких температурах и высоких давлениях выявляется четко выраженная тенденция к комплексообразованию (Беус, 1958; Беус, Соболев, 1962; Щербина, 1956). В присутствии хлоридов щелочных металлов образуются соединения типа Na<sub>3</sub>FeCl<sub>6</sub>, NaFeCl<sub>4</sub>. Вместо железа в комплекс могут вступать и многие другие элементы, например, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb (Щербина, 1962). С понижением температуры комплексы частично или полностью распадаются.

Взаимодействие надкритических флюидов различного состава с осадочными породами и минералами экспериментально изучалось многими советскими и зарубежными исследователями (Хитаров, 1961б, 1963; Althaus, Winkler, 1962; Fyfe, Verhoogen, 1959, и др.). Однако целью этих работ в основном (за исключением некоторых опытов Н. И. Хитарова) было выяснение условий образования различных минералов при взаимодействии с растворами, а не метаморфизация самих растворов.

Изучая значение природных условий, прежде всего важно установить, какое количество воды могло сохраниться в осадочных породах до их преобразования под влиянием процессов метаморфизма (Красинцева, Щербаков, 1966). Экспериментальные исследования П. А. Крюкова (1966 г.) и В. Д. Ломтадзе (1953) показали, что отделение воды от глинистых пород под действием гравитационных нагрузок зависит не только от давления, но и от характера глинистых минералов. Так, при нагрузках 2000 кг/см<sup>2</sup> в кембрийской глине осталось менее 5% воды (Ломтадзе, 1953 г.). Естественная влажность глин зависит не только от глубины залегания, но и от геологического возраста пород. То обстоятельство, что с возрастом пород уменьшается содержание в них воды, очевидно, следует связывать с длительностью приложения нагрузки. В малосжимаемых породах (песчаниках) количество воды под влиянием нагрузки изменяется значительно меньше, чем в глинистых. Поэтому на больших глубинах естественная влажность песчаников превышает влажность глинистых пород; например, глинистые породы нижнего мела в Предкавказье на глубине 2600—3200 м содержат влаги всего 1,4%, а песчаники — около 3% (Красинцева и Щербаков, 1966).

Глинистые породы, помимо воды, определяемой высушиванием, содержат еще воду, входящую в кристаллическую решетку минералов и выделяющуюся лишь при высоких температурах; количество ее может составлять 4—5 и даже 14%. Под влиянием метаморфизма большая часть этой воды выделяется из пород: в зеленых сланцах содержится всего 3,15% структурной воды, в эпидотовых амфиболитах — 0,6—0,69, в амфиболитах — 1,03 и в гранулитах — 0,35%.

Таким образом, при метаморфизме должна происходить мобилизация подземных растворов различного состава, содержащихся в осадочных породах и несколько разбавленных водой, освобождающейся вследствие дегидратации.

Состав образующихся перегретых вод надкритических флюидов будет зависеть от многих причин: состава подземных вод и поровых растворов, заключенных в осадочных породах до их преобразования под влиянием метаморфизма, состава вмещающих их пород, возникающих при метаморфизме температур и давлений.

В связи с этим состав надкритических флюидов и образующихся при снижении температуры и давления перегретых растворов и паров может быть резко различен. Надкритические флюиды, вероятно, должны содержать большие количества хлора. К этому выводу приводит состав подземных вод и поровых растворов в зоне эпигенеза и жидких включений в минералах областей метаморфизма (табл. 37): и те и другие обычно богаты хлоридами.

В надкритических флюидах хлор может переноситься в разной форме: в виде комплексных соединений типа  $\text{NaFeCl}_4$ , в которые вместо Fe могут входить многие другие элементы; в виде простых солей типа  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  и в виде  $\text{HCl}$ . Преобладание тех или иных форм зависит от термодинамических условий. Высокие давления способствуют растворимости солей щелочных металлов, следовательно, значительные концентрации этих солей могут возникать в надкритических флюидах большой плотности. Для образования комплексов, а также для гидролиза  $\text{NaCl}$  с выделением  $\text{HCl}$  благоприятны высокие температуры. С понижением температуры ослабевает прочность кислотных комплексов и интенсивность реакции гидролиза  $\text{NaCl}$ .

Очень большие давления также понижают скорость гидролиза (Fyfe, Verhoogen, 1959). Следует напомнить, что константа диссоциации  $\text{HCl}$  убывает с температурой, поэтому надкритический флюид при небольшой плотности и очень высокой температуре, хотя и содержит много  $\text{HCl}$ , но не обладает ярко выраженными кислотными свойствами и, следовательно, в этих условиях не сможет активно воздействовать на вмещающие породы. Кремниевая кислота вследствие ее большой растворимости при высоких температурах и высоких давлениях всегда должна присутствовать в надкритических флюидах. При наличии в осадочных породах карбонатов углекислота также входит в состав флюидов. Как указывает Н. И. Хитаров (1963), присутствие воды в породах способствует этому процессу. Однако эта реакция характерна для области температур не выше  $500^\circ\text{C}$  (Fyfe, Verhoogen, 1959). При более высокой температуре важное и ведущее значение приобретает реакция  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ .

При взаимодействии флюидов, содержащих комплексные галогидные соединения, с осадочными породами происходит их альбитизация, при этом вместо натрия в раствор перейдет кальций:  $2\text{Na}[\text{FeCl}_4] + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Ca}[\text{FeCl}_4]_2$  (Калинин, 1961).

Большое количество кальция в растворе, а также понижение температуры приводят к частичному или полному распаду комплексов, в результате которого в растворе появляются  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{HCl}$ . Тяжелые металлы, входящие в комплекс, могут частично выпадать в осадок. Растворимость галогенных солей многих малорастворимых элементов значительно возрастает с температурой. По данным М. Я. Гавриша и И. С. Галенгера

Таблица 37  
Ультрамикрхимические анализы жидких включений в вакуолях минералов  
(по И. Н. Масловой)

Вмещающая порода или минерал	pH	Форма выражения анализа	Na	K	Ca	Mg	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Σ	Cl	$\text{SO}_4$	$\text{HCO}_3$	$\text{SiO}_2$	Σ	Формула Курлова
Кварц	—	г/л мг-экс % экс	23,3 1,01 95,73	4,15 0,029 2,85	0,310 0,015 1,42	—	—	—	—	—	0,265 0,004 —	—	—	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{61,2} \text{Na}96}$
Шаровые лавы	5—5,5	г/л мг-экс % экс	26,0 1,131 33,07	0,044 0,001 0,03	46,0 2,295 66,90	—	0,0021	72,04 3,427 100,0	130,0 3,666 99,50	0,360 0,0075 0,20	0,60 0,0098 0,30	0,0075	130,96 3,6833 100,0	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{208} \text{Ca}67 \text{Na}33}$
Шаровые лавы	5—5,5	г/л мг-экс % экс	7,0 0,304 18,0	0,60 0,015 0,95	27,55 1,375 81,0	0,010 0,001	0,001	35,16 1,695 100,0	60,0 1,692 99,53	0,050 0,001 0,06	0,435 0,007 0,41	1,145	60,48 1,700 100,0	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{96} \text{Ca}81 \text{Na}18}$
Шаровые лавы	5—5,5	г/л мг-экс % экс	7,6 0,33 12,75	0,40 0,010 0,37	45,0 2,246 86,81	0,020 0,002 0,07	0,003	53,03 2,587 100,0	91,0 2,566 99,73	0,042 0,0008 0,03	0,380 0,006 0,24	0,850	92,27 2,573 100,0	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{145,2} \text{Ca}87 \text{Na}13}$
Мандельштейн	4,0—4,5	г/л мг-экс % экс	8,2 0,357 9,25	0,25 0,006 0,16	70,0 3,483 90,56	0,015 0,0012 0,03	0,0026	78,47 3,857 100,0	135,0 3,807 99,77	0,052 0,0011 0,03	0,450 0,0074 0,20	0,970	136,5 3,816 100,0	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{215} \text{Ca}91 \text{Na}9}$
Туфы	5—5,5	г/л мг-экс % экс	57,0 2,479 30,97	0,09 0,002 0,03	108,0 5,389 69,00	—	—	165,10 7,870 100,0	283,0 7,981 99,86	0,570 0,0112 0,14	—	—	283,57 7,992 100,0	$\frac{\text{Cl100}}{\text{M}_{449} \text{Ca}69 \text{Na}31}$
Туфы	5—5,5	г/л мг-экс % экс	36,00 1,365 77,45	0,150 0,004 0,20	9,0 0,4490 22,10	0,060 0,005 0,25	0,0033	45,21 2,023 100,0	71,90 2,002 99,31	0,2450 0,005 0,26	0,520 0,009 0,43	0,030	72,70 2,016 100,0	$\frac{\text{Cl99}}{\text{M}_{118} \text{Na}77 \text{Ca}22}$



(1955), при температуре 350°С растворимость CaCl возрастает в 100, AgCl — в 290 раз.

Кислотность растворов, возрастающая с понижением температуры, будет постепенно нейтрализоваться в результате взаимодействия с вмещающими породами. При наличии карбонатов и сульфатов будут выделяться CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Карбонаты кальция и магния, а также сульфиды тяжелых металлов в этих условиях становятся растворимыми.

Следовательно, при температурах, близких к критическим, состав подземных водных растворов в зоне метаморфизма должен быть хлоридным натриево-кальциевым или хлоридным кальциево-натриевым, обогащенным тяжелыми металлами, кремнекислотой, углекислотой и сероводородом.

При дальнейшем охлаждении перегретые водные растворы будут постепенно выделять наименее растворимые компоненты в соответствии с изменяющимися термодинамическими условиями (горячие хлоридные натриево-кальциевые рассольные воды с температурой менее 400°С часто содержат большие количества железа, марганца и свинца; Щербаков, 1956в).

Описанные закономерности формирования состава флюидов при метаморфизме показывают, что хлориды должны мигрировать из зоны высоких степеней метаморфизма в виде комплексных соединений, хлоридных солей и хлористого водорода. Только какая-то часть их связывается в минералах типа скаполита. Вероятно, этим и объясняется то, что в регионально-метаморфических фациях никогда еще не наблюдалось месторождений соли, хотя трудно допустить, что сильно засоленные породы не попадали в метаморфические условия. По-видимому, в этих случаях хлориды выносятся в область более низких температур. Можно предположить, что одной из причин накопления хлоридов в глубоко залегающих слоях земной коры в виде рассолов может быть миграция и перераспределение галогенов в толщах осадочных пород при региональном метаморфизме.

В настоящем разделе была рассмотрена эволюция состава подземных вод, поровых растворов и твердых галогенов, в процессе погружения осадочных толщ, перемещающихся в обстановку метаморфизма. Вопросу об участии ювенильных водных растворов в этих процессах не было уделено внимания из-за отсутствия достоверных эмпирических фактов. Можно только отметить, что вопрос этот очень сложный, так как до сих пор нет ясного критерия для отличия ювенильных вод от вод, прошедших через цикл седиментации или метеорной инфильтрации.

#### ХАРАКТЕР ГАЗОВОГО СОСТАВА ВОД В СВЯЗИ С ТЕРМОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКОЙ

Газы зоны метаморфизма (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, HF, NH<sub>3</sub>, B(OH)<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) выделяются из горных пород при воздействии на них высоких температур. В большинстве случаев газы метаморфического происхождения приурочены к областям молодой вулканической деятельности, интенсивной тектоники и сильной метаморфизации горных пород.

Наиболее наглядно выделяются газы метаморфического происхождения из фумарол, формирование которых происходит только в сфере непосредственного воздействия очагов современного вулканизма. Почти все действующие фумаролы лежат вблизи берегов морей или на островах и сосредотачиваются на тех тектонических разломах, которые находятся в близкой и тесной связи с молодыми горами. Эти горы сформированы главным образом в третичное и частично в антропогеновое время; тектонические движения продолжаются здесь и в настоящее время. К этим районам относятся Камчатка (СССР), Аляска (США), Япония, Новая Зеландия, Индонезия, Италия, Исландия и др.

Горообразовательные движения в этих районах способствовали возникновению крупных тектонических трещин. Весьма часто фумаролы распо-

лагаются у продольных сбросов, идущих параллельно крутым склонам гор. В некоторых межгорных впадинах линии сбросов обладают сложным расположением; в таком случае и фумаролы группируются в беспорядке. Примером могут служить впадины западных частей США.

Вулканическая деятельность сопровождается выделением из жерла побочных кратеров и многочисленных трещин водяного пара и различных газов. Среди последних преобладают CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, B, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HF, B(OH)<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> и др.

Температура самых горячих фумарол — 500—700°С; они состоят главным образом из паров воды (от 60 до 99,9% общего объема выделений), соляной кислоты, хлоридов калия, натрия, аммония и др.

Выделения паров и газов в вулканических районах достигают иногда грандиозных размеров. Так, в долине «Десяти тысяч дымов» на Аляске вырываются в воздух миллионы кубических метров паров и газов (23 000 000 л/сек при температуре около 600°С). Вместе с парами воды здесь выходит в течение года 1 250 000 т HCl и 200 000 т HF. В районах Катмая и Везувия ныне действующие вулканы в течение года выносят в атмосферу миллионы тонн HF или HCl (Виноградов, 1959).

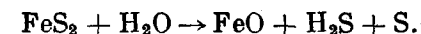
Фумаролы более низких температур (500—100°С) называют кислыми; в них преобладают пары воды, SO<sub>2</sub>, HCl, CO<sub>2</sub>.

Фумаролы с температурами 100—40°С носят название щелочных, они не содержат хлоридов металлов, за исключением легколетучего хлористого аммония; в них встречаются: пары воды, углекислый аммоний и сероводород. Фумаролы обычных температур называют мофеттами: они выделяют преимущественно CO<sub>2</sub> с примесью H<sub>2</sub> и углеводороды. После прекращения вулканической деятельности на склонах вулканов долгое время действуют еще сероводородные сольфатары с углекислотой и углеводородами.

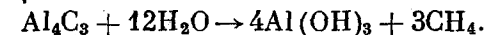
Интересны результаты экспериментального изучения состава газов, выделяющихся из горных пород при различных температурах. Наиболее легко выделяется углекислый газ. Азот выделяется труднее, так как для этого требуется значительное время и очень высокая температура.

Многие связывают образование углекислоты с карбонатными породами, разложение которых в закрытом пространстве происходит при температуре 530°. В присутствии воды процесс разложения карбонатов начинается при более низких температурах (250—300°), что связано, по-видимому, с гидролизом карбонатных минералов. Углекислота при метаморфизме всегда находится в избытке и ведет себя как вполне подвижный компонент.

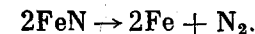
Образование больших количеств сероводорода в зоне метаморфизма обусловлено восстановлением сульфатов углеводородами при температурах 200—500°. Небольшое количество сероводорода может образоваться при разложении пирита в процессе нагревания пород в присутствии водяного пара:



При действии воды на карбиды металлов могут образоваться углеводороды по следующей схеме:



Азот выделяется из металлических нитридов при нагревании до температур 600—900°С.



Содержание газов в растворе в глубоких зонах земной коры лимитируется внешним давлением, которое принимается равным нагрузке вышележащих пород.

В зоне глубинных процессов термометаморфизма при повышении давления должны доминировать восстановительные процессы. По данным

**ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ  
ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД  
В ПРОЦЕССАХ РУДООБРАЗОВАНИЯ**

В. В. Щербины (1967 г.), при высоких давлениях должны происходить следующие изменения химических свойств элементов и их простейших соединений: 1) усиление основных и ослабление кислотных свойств; 2) преобладание восстановительных реакций над окислительными; 3) разрушение комплексных анионных соединений, образующихся с увеличением молекулярного объема.

**СОСТАВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Вопрос о составе и концентрации микроэлементов в флюидах глубоких зон земной коры остается пока проблемным. Отсутствуют также достоверные данные и о глубинных процессах перехода микроэлементов из твердой фазы в флюид, если не считать экспериментальных исследований советских и зарубежных ученых.

Хорошо известно, что растворимость большинства химических соединений под воздействием высоких температур и давлений значительно увеличивается. Поэтому в глубинных слоях Земли создаются наиболее благоприятные условия для обогащения флюидов многими микроэлементами, в том числе и тяжелыми металлами.

В результате опытов Н. И. Хитарова (1961) по взаимодействию растворов хлоридов калия, натрия и кальция с рудоносными породами при температурах 400—600°С и давлениях 200—300 атм был получен рудоносный раствор с концентрацией свинца до 3—5 г/л.

Таблица 38

**Вынос растворенных веществ гидросольфатами  
Курильских островов, т (по Е. К. Мархинину)**

Компоненты	В сутки	За год	Компоненты	В сутки	За год
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>700	>255 500	Ca	>34	>12 300
HCl	>259	>108 185	Fe	>35	>12 800
F	>0,260	>95,0	Al	>70	>25 000
Br	>0,026	>9,5	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	>269	>108 185
J	>0,0016	>6,0	HBO <sub>3</sub>	>0,96	>350
	>29	>10585	H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	>0,55	>200
N + K	>14	>5250			

Наиболее благоприятные условия для миграции микроэлементов создаются в геосинклинальных областях соленосных отложений, особенно в зонах современного или недавнего вулканизма, где всегда высокий геотермический градиент. В этих условиях высокотемпературные (> 300°С) рассольные воды могут иметь высокую минерализацию (до 700 г/л), связанную с наличием во вмещающих их породах крупных залежей поваренной и калийной солей. Содержание микроэлементов на 1 л рассолов составляет: брома — до 8600 мг, бора — до 6000, йода — до 30, бария — до 200, стронция — до 8000; фтора — до 20, мышьяка — до 150, лития — до 700 мг.

Важную роль гидросольфатар Курильских островов в выносе в море железа и алюминия подчеркнул К. К. Зеленев (1959 г.). По его данным, одна единственная небольшая речка Юрьева, стекающая с вулкана Влодавца, ежедневно выносит в море десятки тонн железа и алюминия.

Е. К. Мархинин (1966 г.), используя данные о дебите и составе термальных источников Курильских островов, количественно оценил массу вещества, растворенного и переносимого гидротермальными водами (табл. 38).

Имеющиеся фактические материалы отражают большую роль термальных вод в процессах рудообразования. В ходе указанных процессов создается определенный характер оруденения, зависящий от химического и газового составов подземных вод и гидрогеологических режимов. Однако изучению влияния глубинных терм, как и вообще подземных вод, на рудные месторождения достаточного внимания в литературе уделено не было. Не разработана пока и специальная методика для выяснения гидрогеологических условий формирования и разрушения рудных концентраций, хотя попытки решить эту проблему уже делались некоторыми советскими и зарубежными исследователями.

Основным недостатком при разработке теории рудообразования следует считать отсутствие комплексности исследований. Как известно, формирование рудных месторождений определяется рядом сложно сочетающихся факторов: тектонической структурой, вещественным составом вмещающих пород и гидрогеохимическими условиями среды. Последний фактор наименее исследован. Но, изучая гидрогеохимические процессы в широком региональном плане, мы неизбежно придем к выводу об исключительном значении подземных вод и глубинных растворов в образовании и разрушении многих рудных концентраций.

Геологическая история природных вод в геохимических процессах литосферы показывает, что этапы аккумуляции рудообразующих компонентов из рассеянного состояния чередуются с этапами нового их рассеяния в земной коре. Именно вода, в частности подземная, является важнейшим фактором не только аккумуляции и сохранения минерального вещества, но также и разрушения и рассеяния его при определенных природных условиях.

Почти все химические элементы заключены в горных породах, являющихся как бы источником рудообразования, возникающего очень часто в результате процессов аккумуляции элементов из первичного рассеянного состояния. Однако рудоносные растворы могут быть результатом не только магматической деятельности, но также тех гидрогеохимических процессов, которые создают новые подвижные минерализаторы при ассимиляции магматическими породами других осадочных и метаморфических пород. Поднимающиеся с глубин изверженные породы могут служить источником разнообразных летучих соединений.

Глубинные водные растворы наиболее ярко проявляются в пределах геосинклинальных областей или сопряженных с ними структур (межгорные впадины, предгорные краевые прогибы и прилегающие к ним платформенные краевые зоны), выполненных довольно часто вулканогенно-осадочными образованиями.

Особенно благоприятными для размещения месторождений рудоносных термальных растворов будут те площади геосинклинальных областей, с которыми связана современная или относительно недавняя вулканическая деятельность. Такие месторождения располагаются вблизи действующих или недавно потухших вулканов, выполняющих под влиянием выделений магмы роль активизаторов гидрогеохимической обстановки и гидрохимического режима. Возможно, это объясняется тем, что вулканы являются «окнами» разгрузки термальных вод вулканогенно-осадочных водоносных комплексов, содержащих часто высокие концентрации рудообразующих компонентов (В, F, Fe, Cs, Rb, As и др.).

Основным источником рудообразующих компонентов в термальных водах, приуроченных к трещиноватым зонам тектонических разломов и жерлам вулканов, служит также минеральное вещество, мигрирующее из глубинных очагов термометаморфической деятельности. Так, по экспериментальным данным Н. И. Хитарова (1961), при температуре 400°С и давлении 120 атм в рудоносном растворе (суммарная концентрация солей до 80 г/л) содержание свинца может достигать до 2500 мг/л. Перенос свинца возможен не только в жидкой, но и в газовой фазе в виде сложных комплексов, включающих серу, хлор и свинец.

Но рудоносный раствор в областях магматической и вулканической деятельности может подниматься и из более глубоких зон земной коры. При этом различные минеральные растворы, особенно углекислые термы и хлоридные водные рассолы, — весьма благоприятная среда для выщелачивания из пород рудных элементов и переноса их в новые участки земной коры. Таким образом, создаются условия взаимодействия глубинных растворов с породами и водами более верхних зон, что, естественно, приводит к образованию некоторых типов рудных концентраций. Например, восходящие железистые углекислые термы, встречая на своем пути геохимические барьеры — восстановители (H<sub>2</sub>S, реагирующее органическое вещество), могут образовать те или иные сульфидные концентрации жильного или пластового типа.

Природа рудообразующих растворов и эволюция их состава остается до сих пор не выясненной, но разработка и применение новейших геофизических методов позволит судить о свойствах веществ на различных глубинах.

В этом отношении значительный интерес представляет работа А. П. Виноградова (1959), содержащая новейшие данные о строении Земли и происхождении базальтовых и гранитных магм. Современная техника позволяет путем моделирования при соответствующих высоких температурах и давлениях воспроизводить сложные геохимические процессы, происходящие на глубинах 10—15 км. В связи с этим за последнее время в геологической литературе появились интересные работы, освещающие с разных сторон формирование рудных месторождений. Поскольку проблема рудообразования интересует нас главным образом с точки зрения участия в этих процессах подземных вод, то в данной работе мы ограничимся анализом их геологической деятельности на примере Украинской железорудной провинции Большого Кривого Рога и металлогенической провинции Большого Донбасса.

### ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ БОЛЬШОГО КРИВОГО РОГА

Вопрос о роли подземных вод в формировании и разрушении железорудных месторождений Большого Кривого Рога необходимо рассматривать в связи с термогеохимическими процессами широкого регионального плана. Эти процессы, совершающиеся в тех или иных участках земной коры, непосредственно зависят от тектонической структуры района, ко-

торая, в свою очередь, определяет особенности гидрогеологических процессов как в геологическом прошлом, так и в настоящем.

В докембрии на юго-западе Русской платформы формировались осадочные и вулканические формации, метаморфизованные и гранитизированные впоследствии под влиянием динамотермического метаморфизма. В них протекали палеогидрогеологические процессы, приводящие к рудообразованию.

Один из наиболее сложных вопросов палеогидрогеологии — это реконструкция природных условий, при которых происходило формирование подземных вод в прошлом. Трудность его заключается в природе самой воды, характеризующейся большой подвижностью и изменчивостью газового и ионно-солевого составов. Разобраться в совокупности этих явлений можно лишь подходя к изучению формирования глубинных вод с исторической точки зрения, т. е. прослеживая смену геологических событий, оказавших то или иное воздействие на глубинные и поверхностные воды (их режим, динамику, солевой и газовый составы и т. п.).

Изучение геологической истории рудных месторождений показывает, что подземные воды играют и играли в прошлом ведущую роль в процессах выщелачивания и растворения горных пород, переноса и перетолжения минеральных солей, дающих начало разнообразным минеральным отложениям.

С деятельностью подземных вод связаны процессы регионального и локального метаморфизма пород, образование стяжений и окаменелостей, развитие в толщах пород карбонатных, гипсовых, кварцевых и других минеральных жил и горизонтов.

Формирование рудообразующих растворов и сами процессы отложения и преобразования различных минералогических типов и ассоциаций, слагающих железорудные залежи, также происходят с участием термальных вод. В условиях Украинской железорудной провинции также четко прослеживается неоднократное наложение продуктов деятельности термальных глубинных вод на докембрийские комплексы пород.

Накопившийся за последние годы фактический материал показывает, что условия образования, существования и разрушения железорудных месторождений «гидротермального» типа находятся в зависимости от совокупности ряда естественноисторических факторов. К таким факторам можно отнести: а) накопление морских осадков, б) геоструктурную обстановку, обусловленную характером орогенических и эпейрогенических движений, в) минералогический состав пород, обогащенных железом, г) температуру, связанную с процессами метаморфизма и близостью магматического очага, д) давление, е) химический и газовый составы вод, ж) водный режим и т. д.

Автором рассмотрена палеогидрогеологическая обстановка формирования и разрушения железорудных месторождений Большого Кривого Рога в зависимости от перечисленных факторов.

### ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА БОЛЬШОГО КРИВОГО РОГА

Украинская железорудная провинция, по данным Я. Н. Белевцева (1955) и Г. И. Каляева (1964), состоит из группы взаимосвязанных геосинклинальных прогибов и поднятий, образующих геосинклинальную систему Большого Кривого Рога (рис. 42). Она располагается в центральной части Украинского щита и ограничена Кировоградским и Приазовским блоками, консолидировавшимися в предшествовавший цикл (мегацикл) геологического развития.

Среди литологических и эффузивно-магматических формаций Большого Кривого Рога выделяются:

1. Диабазо-спилитовая формация, встречающаяся во всех структур-

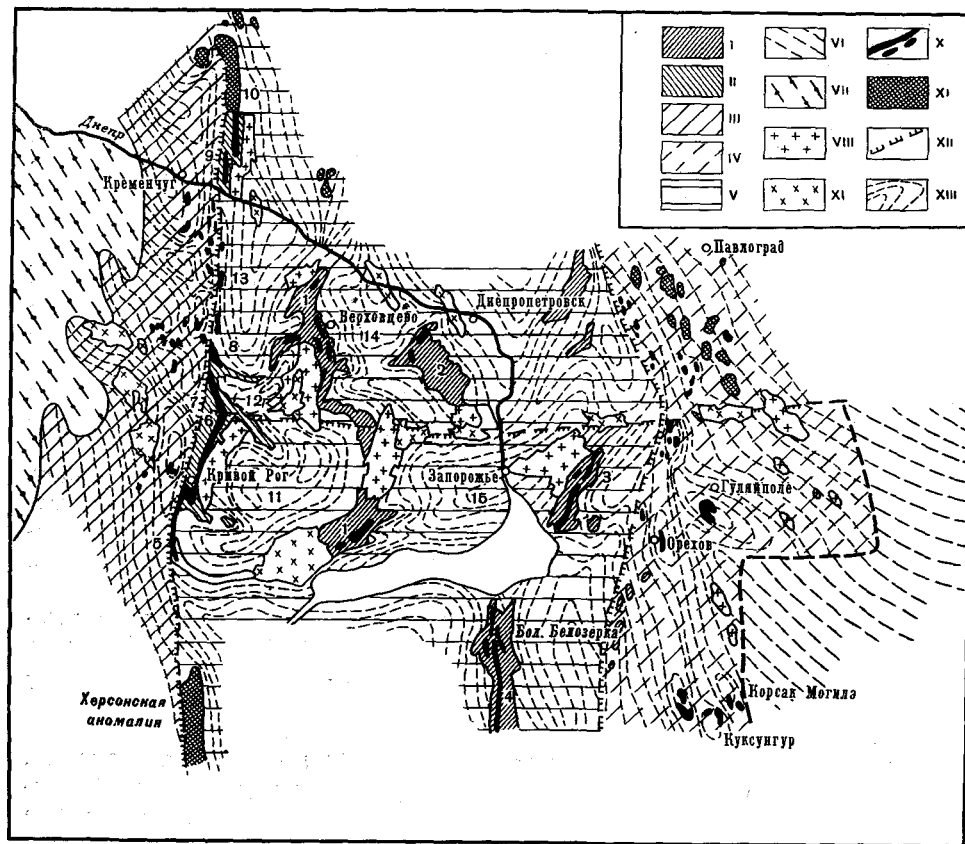


Рис. 42. Тектоническая схема геосинклинали Большого Кривого Рога (по Г. И. Каляеву)

- I.** Внутригеосинклинальные синклинали: 1 — Верховцевская и Чартомлыкская, 2 — Сурская, 3 — Конкская, 4 — Белозерская.
- II.** Внутренняя зона Криворожско-Кременчугского краевого прогиба и ее структурные элементы: 5 — Лихмановская синклиналь, 6 — Криворожский синклиниорий, 7 — Восточноанновская синклиналь, 8 — желтореченская синклиналь; 9 — Горшине-Плавнинская синклиналь, 10 — Галещинский синклиниорий. Внешние парагеосинклинальные зоны: III — Предкриворожская (Западно-вигулецкая); IV — Орехово-Павлоградская; V — геоантиклинальные поднятия — мигматитовые купола: 11 — Саксаганский, 12 — Демурицкий, 13 — Пятихатский, 14 — Криничанский, 15 — Запорожский; VI — Призовский блок; VII — Кировоградский блок; VIII — синорогенные плагиоклазовые граниты среди мигматитов; IX — посторогенные плагиоклазо-микроклиновые граниты; X — железистые породы; XI — интенсивные магнитные аномалии; XII — зоны разломов; XIII — господствующие простирания

ных зонах и представлена в основном амфиболитами, биотито-амфиболовыми ортосланцами, апоспилитами с подчиненными прослоями железистых кварцитов. Железистые породы в этой формации имеют подчиненное значение, но их выделяют в качестве джеспилитовой подформации осадочно-вулканогенного этапа. В южном замыкании Криворожского синклиниория имеется наиболее изученный и полный для этой зоны разрез диабазо-спилитовой формации. Он состоит из толщи амфиболитов, апоспилитов и амфиболитовых сланцев, достигающей мощности 1500—2000 м.

2. Кератофиро-сланцевая формация, состоящая из апокератофиров, слюдяных сланцев, туфогенных кварцито-песчаников и сланцев, подчиненное значение имеют амфиболиты. Эта формация установлена в Верховцевском, Белозерском и Чартомлыкском синклиниориях.

3. Нижняя формация, состоящая из конгломератов, аркозовых кварцито-песчаников и филлитов. Наиболее полно она представлена в Криворожском синклиниории, где достигает мощности 600 м.

4. Джеспилитовая формация, представленная железистыми кварцитами и джеспилитами, переслаиваемыми со слюдяными, хлоритовыми и амфиболовыми сланцами. В Кривом Роге она представляет осадочно-метаморфический тип джеспилитовой формации. Мощность ее достигает 2200 м.

5. Углисто-терригенная формация, сложенная углистыми и графитовыми сланцами и графитовыми гнейсами. В ее нижней части выделяются железистые кварцито-песчаники и сланцы, иногда вмещающие руды.

6. Лагунная формация, состоящая в основном из битуминозных графито-углистых пиритиносных сланцев и доломитизированных мраморов. Мощность этой формации до 600 м.

7. Молассовая формация, представленная конгломератами, кварцито-песчаниками, кварцито-биотитовыми сланцами и карбонатными породами.

8. Интрузивные и ультраметаморфические формации, включающие гипербазитовый, гранито-батолитовый, гранитовый (аплитоидный и пегматитовый), сиенитовый и другие комплексы.

#### ГЛАВНЕЙШИЕ ТИПЫ СТРУКТУРНО-МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ ЗОН БОЛЬШОГО КРИВОГО РОГА

Геосинклинальная система Большого Кривого Рога состоит из внутригеосинклинальных и внешних зон, разделенных поднятиями — гнейсо-мигматитовыми куполами, достигающими в поперечнике 30—40 км. По данным Г. И. Каляева (1964), в Большом Кривом Роге можно наметить главные структурно-металлогенические зоны; 1) зону внутригеосинклинальных структур, 2) внутреннюю зону Криворожско-Кременчугского краевого прогиба, 3) внешнюю зону Предкриворожского краевого прогиба, 4) зону глубинных региональных разломов.

Зона внутригеосинклинальных структур. Составление мощности зеленокаменных формаций внутренних синклиниориев — диабазово-спилитовой, офолитовой и кератофиро-сланцевой — показывает, что максимальное прогибание происходило в районе Суры, где мощность пород достигает 8 км. К западу и востоку эти мощности сокращаются. В краевых зонах эвгеосинклинали появляются толщи с более выдержанным терригенным характером и возрастает роль джеспилитовой формации, которая прослежена в Чартомлыкском и Белозерском синклиниориях. Во внутренней части геосинклинальной системы Г. И. Каляев (1964) выделяет отдельные подзоны: срединные — подзоны Верховцевскую и Сурскую; удаленные (от средней части эвгеосинклинали) — Белозерскую, Конкскую и Чартомлыкскую.

Внутренняя зона Криворожско-Кременчугского краевого прогиба включает крупнейшие месторождения железорудной провинции. Она прослежена на протяжении 220 км при ширине 25 км в современном срезе и характеризуется региональным метаморфизмом со ступенями: аспидных сланцев, филлитов, слюдяных магнетитов и роговообманковых магнетитовых кварцитов. По мнению Я. Н. Белевцева, Г. И. Каляева и др. (1964), высокие ступени метаморфизма, ультраметаморфизма и гранитизации свойственны геосинклиналям или промежуточным зонам, переходным к платформе.

Внутренняя зона Криворожско-Кременчугского краевого прогиба состоит из ряда синклиналей: Ингулецкой, Саксаганской, Восточноанновской, Желтореченской, Горшине-Плавнинской и Галещинской, расположенных кулисообразно. Между ними размещаются массивы метасоматических плагиоклазовых и более молодых микроклин-плагиоклазовых гранитов,

образовавшихся в средней и конечный этапы развития геосинклинали в пределах древних унаследованных поднятий.

Гранитные массивы находятся на периферии внешней зоны краевых прогибов.

Внешняя зона Предкриворожского краевого прогиба образована Западно-Ингулецкой полосой метаморфических пород. К такому же типу относится и Орехово-Павлоградская полоса, включающая приазовские структуры: Корсак-Могилу, Куксунгур, Каменную Могилу и Гуляйпольскую синклинали. В этой части железорудной провинции пока не выделены аналоги внутренней Криворожской зоны краевого прогиба.

Резкое отличие зоны краевого прогиба от внешних зон, проявляющееся в характере складчатости, мощностях и особенно в метаморфизме пород, нередко служит основанием для отнесения их к разновозрастным образованиям. Формации внешней и внутренней зон Криворожско-Кременчугского прогиба следует рассматривать как тождественные и разновозрастные.

Во внешних зонах нередко выпадают из разреза формации первой стадии цикла. Там же, где они есть, мощности их невелики. Джеспилитовая формация обычно имеет мощности менее 200 м. Хорошо развита и достигает значительных мощностей лишь верхняя терригенная формация (до 2000 м и более), что свидетельствует о сравнительно позднем формировании внешней зоны.

Зона глубинных региональных разломов — это крупные структуры, определившие в докембрии место заложения и линейность древних геосинклинальных рвов. Линейная форма внутренней зоны Криворожско-Кременчугского прогиба, по-видимому, обусловлена наличием здесь глубинного разлома.

По мнению Я. Н. Белевцева и С. А. Скуридина (1957), начальный этап формирования криворожских структур обозначился на всей территории юго-западной части Русской платформы необычайно интенсивными разломами, имеющими общее субмеридиональное простирание. На территории Большого Кривого Рога выявлено три глубинных разлома.

Первый — Криворожский глубинный разлом пересекает Украинский щит и уходит в смежные с ним Днепровско-Донецкую и Причерноморскую впадины. Прослеживаясь на протяжении более 400 км к югу от Никола-Козельска, он следует вдоль Херсонской аномалии, являющейся непосредственным продолжением Криворожско-Кременчугской зоны в пределах Причерноморской впадины. По мнению Б. В. Сологуба (1959 г.), этот разлом продолжается южнее в Степном Крыму, где в районе Тарханкутского полуострова обнаруживаются аномалии силы тяжести, вероятно, вызванные развитием пород с повышенной плотностью. Следы этого же разлома четко выступают на северном погружении кристаллических пород щита — вдоль западного борта Галещинской синклинали.

В зоне глубинного Криворожского разлома, в дизъюнктивных нарушениях или вне их, нередко залегают тальковые или тальково-амфиболовые породы, представляющие собой метаморфизованные ультрабазиты.

Второй — Девладовский глубинный разлом прослеживается в широтном направлении на протяжении почти 250 км. Он выражен системой многочисленных трещин, по которым располагаются цепочки малых интрузий ультрабазитов-перидотитов и серпентинитов. Вдоль этого разлома развиваются массивы микроклиновых гранитоидов днепровского типа и диабазы, завершающие интрузивный цикл.

Третий глубинный субмеридиональный разлом приурочен к сопряжению Орехово-Павлоградской зоны со смежной антиклинальной полосой. К нему по линии Новоданиловка — Орехово — Новопавловка — Терсянка также приурочены межпластовые интрузии ультрабазитов габбро-перидотитов, актинолитов, серпентинитов и других пород. По геофизическим данным (Сологуб, 1959 г.), Орехово-Павлоградский разлом прослеживается

в направлении Мелитополя и южнее — в районе Новоцарицынских гравитационных аномалий.

По данным Г. И. Каляева (1964), древние глубинные разломы Большого Кривого Рога представляют интерес, поскольку к ним приурочены интрузии ультрабазитов, с которыми связаны проявления никеля и кобальта.

## ПАЛЕОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БОЛЬШОГО КРИВОГО РОГА

Анализ имеющихся фактических данных показывает, что в начале протерозоя на значительной части Русской платформы, в том числе и в пределах Украинского кристаллического щита, в условиях развивающейся морской трансгрессии происходила седиментация песчаных и железисто-илистых отложений.

Надо полагать, что отложению железисто-илистых пород предшествовал длительный период размыва архейского фундамента, являвшегося в прошлом основным источником сноса осадков в протерозойское море. Среди отложений этого моря можно различить как обломочные породы, возникшие за счет разрушения участков суши, так и породы химико-органические. К первым относятся конгломераты, кварц-филлиты, слюдистые и иные сланцы, ко вторым — доломиты, асбидные и углистые сланцы.

Водные потоки рек и ручьев, поступавшие с периферических участков архейской суши, приносили в протерозойский морской бассейн, наряду с продуктами разрушения кристаллических пород, также и железо, которое концентрировалось в основном лишь в первичных железисто-илистых осадках.

Мы допускаем, что в процессах седиментации осадков протерозойского моря принимали участие также напорные подземные воды, которые могли при разгрузке в бортах и дне моря приносить с материка различные соли.

Для определения точных границ протерозойского моря на Русской платформе достоверных данных нет. Если же сопоставить все складчатые структуры железорудной формации, зафиксированные на территории Карелии, Украинского кристаллического щита и Воронежского выступа, литолого-петрографический состав которых сходен между собой, и относимые исследователями к протерозою, то можно говорить о весьма большой площади, занимаемой в прошлом протерозойским морем.

Особенно большое сходство наблюдается между породами средней свиты криворожской серии Криворожья и Кременчугской магнитной аномалии, характеризующихся многократным переслаиванием железисто-кремнистых пластов. Они, по-видимому, являются продуктом ритмической седиментации коллоидов железа и кремния при многократно изменяющихся геохимических условиях. Ю. Г. Гершойг установил также большое сходство верхних сланцевых толщ Криворожья и районов Кременчугской и Курской магнитных аномалий и сделал вывод об их одновременном образовании при сходных физико-химических условиях и в пределах одного и того же водного бассейна.

При сопоставлении кристаллических сланцев криворожской серии с аналогичными кристаллическими и железисто-кремнистыми сланцами Курской и Карельской магнитных аномалий можно прийти к заключению, что простирание этого древнего горного сооружения составляет около 2500 км; размытые остатки синклинальных структур железисто-кремнистого типа саксаганской серии свидетельствуют о наличии на Русской платформе обширной геосинклинальной области протерозойского возраста.

В среднем и верхнем протерозое трансгрессия расширилась. Дно бассейнов седиментации при общей тенденции к опусканию испытывало пе-



риодические колебания, что приводило к перемежаемости отлагавшихся глинистых и железисто-кремнистых осадков, а также к перерывам в осадкообразовании. На перерыв в отложении осадков и смену условий седиментации указывает резкое изменение состава пород средней свиты; терригенные отложения сменялись в значительной степени химическими осадками.

Между средней и верхней свитами криворожской серии отмечается крупный перерыв. Доказательством этого положения служит наличие в основании верхней свиты на отдельных участках конгломератов и песчаников и включений в конгломератах верхней свиты пород средней свиты. Наконец, существенные отличия в литологическом составе пород верхней свиты (преобладание терригенных осадков, ограниченное распространение железистых пород) так же можно рассматривать как подтверждение резкого изменения физико-географической обстановки.

Регрессия протерозойского моря привела к выходу осадков на поверхность. Отступающее море служило базисом эрозии для развивающейся дренажной сети, которая отводила поверхностные воды. Последующие, значительно усилившиеся дислокационные процессы превратили осадки протерозойского моря в относительно плотные породы и смяли их в складки. В результате этих дислокаций на территории Русской докембрийской плиты возникли горы «альпийского» типа, цепи которых были вытянуты с севера на юг. Высота докембрийских гор достигала 3 км, возможно, и больше.

Геоструктурные формы протерозойских пород в докембрии исследователи еще не в состоянии восстановить. Есть основание предполагать, что в пределах Криворожско-Кременчугского железорудного бассейна прослеживалась глубокая субмеридиональная синклинали с интенсивно гофрированными крыльями. Синклинали и сопряженные с ними антиклинали выделяются на крыльях как структуры второго порядка.

Положение Криворожско-Кременчугской синклинали совпадало с современным положением складчатого железорудного пояса, зажатого между гранитами, мигматитами и другими кристаллическими породами послекриворожского возраста.

Синклинали и антиклинали второго порядка, по-видимому, находились в пределах современных полос магнитных аномалий (села Лозоватка, Зеленое и Артем на западе и Верховцевская, Тепловско-Грановская и Сурская аномалии на востоке).

Крылья главной Криворожско-Кременчугской синклинали, уходя далеко на запад и восток, сопрягались с рядом других крупных синклиналей, к которым можно отнести Курскую магнитную аномалию, а также аномалии Побужья, Овруча, Корсак-Могили и др. Автор допускает также связь этих структур с северными магнитными аномалиями, например, Могилевско-Сухиничской, Барятинской, Псковской, Холмской и др.

После того, как протерозойские осадочные породы на юго-западе Русской платформы были дислоцированы в горно-складчатую область, они начали интенсивно разрушаться за счет механического и химического воздействия атмосферных осадков и поверхностных вод.

В то время здесь, в межгорных тектонических депрессиях, возникли бассейны напорных подземных вод глубокой циркуляции. Образование их связано с резко выраженной дифференциацией колебательных движений, имевших место в пределах Русской докембрийской плиты. Уже тогда, по-видимому, начал формироваться основной прогиб, разъединивший в девоне центральную часть докембрийской плиты на Украинский кристаллический щит и Воронежский кристаллический выступ.

К основному примыкали второстепенные прогибы, которые врезались в Украинский кристаллический массив в виде рукавов от основного прогиба, занимая положение, почти перпендикулярное к простиранию последнего. Формирование прогибов сопровождалось интенсивными колебатель-

ными движениями, которые способствовали образованию региональных тектонических разломов и ослабленных полостей, размещавшихся главным образом на стыке бортов прогибов с горно-складчатой областью. Тем самым были созданы «окна» для разгрузки глубоких подземных вод.

Можно предполагать, что области питания подземных водных бассейнов, существовавших в докембрии, были обособленными для юго-западной и северо-восточной частей Русской докембрийской плиты, в некоторой степени отвечающих Украинскому кристаллическому щиту и Воронежскому кристаллическому выступу.

У первого подземного бассейна области питания были где-то на северо-западе, а сток глубинных вод шел с северо-запада на юго-восток; у второго — область питания была на северо-востоке, и сток шел с северо-востока на юго-запад. Совершенно ясно, что структуры здесь были погружены на большую глубину и связанные с ними подземные воды обладали высокой температурой и повышенным содержанием растворенных газов. Тектонические подвижки в значительной мере способствовали интенсивности процессов циркуляции глубинных вод, поскольку движение их осуществлялось не только по порам пород, но и по трещинам и разломам.

Свидетелями разгрузки глубинных вод являются жилы и включения различных минеральных ассоциаций, представлявшие в прошлом своеобразные лаборатории образования продуктов деятельности подземных вод. В Криворожье, Кременчугской и Курской магнитных аномалиях среди докембрийских пород установлено присутствие в жилах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и других минеральных образований. Наиболее детально изучены минералы Криворожья, образование которых представляется весьма сложным и разнообразным.

Наблюдения Я. Н. Белевцева и В. С. Домарева над возрастными соотношениями жил и прожилков одного и того же рудного поля, отличающихся друг от друга по морфологии и генерации, показали, что процессы образования эндогенных минеральных ассоциаций в условиях Криворожья носят прерывистый (пульсирующий) характер, обусловленный возобновлением ослабленных зон, разломов и трещин.

Среди многочисленных минералообразующих проявлений в докембрии четко выделяются четыре последовательные этапа, связанные с деятельностью глубинных высокотемпературных вод: 1) образование богатых железорудных залежей, 2) щелочной метасоматоз, 3) карбонатизация, 4) окварцевание.

Образование богатых железорудных залежей. Для правильного понимания условий образования богатых руд в пределах полосы докембрийских железорудных формаций необходимо учитывать, что территория Русской платформы в период регрессии протерозойского моря и больших дислокационных процессов была преобразована в горно-складчатую область.

В это время, как нами уже указывалось, существовали необходимые условия для формирования подземного стока напорных артезианских вод глубокой циркуляции. Такие условия могли создаваться при наличии разницы в гидростатических уровнях области питания и области разгрузки.

Глубинные воды имели высокую температуру, но их нельзя считать дериватами магмы. Нельзя также согласиться и с тем, что обогащение водных растворов железом происходило за счет магмы, как это считал И. И. Танатар (1937 г.).

Убедительными доводами, опровергающими связь термальных вод с магмой, служат:

1) образование богатых руд только на восточном крыле Криворожско-Кременчугского синклиория;

2) отчетливая приуроченность наиболее значительных оруденений к замкам синклинали складок, являющихся, в свою очередь, элементами восточного крыла Криворожско-Кременчугского синклиория;

3) приуроченность богатых железорудных залежей только к определенному литолого-петрографическому комплексу пород, а именно, к серии железистых кварцитов (роговиков и джеспилитов);

4) отсутствие видимой связи железорудных тел с интрузиями, пересекающими в отдельных местах железо-сланцевую полосу.

Все это свидетельствует о том, что рудообразование происходило в результате деятельности глубинных термальных вод, причем путями их миграции служили пласты трещиноватых железистых кварцитов.

Здесь был древний артезианский бассейн, в котором термальные воды в условиях синклиналиного погружения становились высокотермальными ( $>200^{\circ}\text{C}$ ). Глубинные термальные воды, движущиеся в толще железистых пород под гидростатическим напором, обладали, по-видимому, высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , что и определяло интенсивность обогащения их железом.

Воздействие этих вод на железистые породы сводилось, очевидно, к разрушению железистых силикатов и карбонатов. Закисные соединения железа, входящие в состав железистых силикатов и карбонатов, при одних и тех же условиях легче растворяются, чем окисные. Поэтому они сравнительно более подвижны в нормально восстановительной среде, где их содержание в подземных водах достигает  $2000\text{ мг/л}$ ; при переходе же в окисную форму железо осаждается. По-видимому, только некоторая часть железа растворялась и в виде гидрокарбонатов уходила по пластам в структурное погружение вместе с поверхностными растворами. Насыщение вод углекислотой могло происходить в тектонических разломах среди плотных (скальных) пород путем разложения карбонатных толщ при действии интенсивных процессов глубинного метаморфизма.

По мере продвижения глубинных вод вверх по пластам менялся также их химический состав. В результате уменьшения температуры (по мере приближения к поверхности) и снижения в воде содержания  $\text{CO}_2$  (за счет диффузии ее в смежные участки) значение рН возрастало. Тем самым в зоне циркуляции подземных вод возникала щелочная среда. Переход кислых газообразных растворов в щелочные особенно интенсивно проходил при взаимодействии с окружающими породами по мере восхождения этих растворов в верхние зоны земной коры.

Таким образом, богатые магнетитовые и сидеритовые железорудные залежи в Криворожско-Кременчугском бассейне тесно связаны с деятельностью термальных вод глубокой циркуляции; они сформировались в подавляющей массе в результате вторичного эпигенетического обогащения железисто-кварцитовых пород, главным образом железистых роговиков и джеспилитов.

Щелочной метасоматоз. В пределах складчатого пояса докембрийских железорудных формаций Большого Кривого Рога широко проявлялись процессы щелочного метасоматоза, в результате которых образовался ряд минералов.

Наиболее интенсивно метасоматические процессы протекали в северной части Криворожья, где в результате изучения минералогических комплексов рудных зон и отдельных минералов установлено наложение вторичных процессов на железное оруденение (Семеновко, 1946). Метасоматические процессы были длительными, одновременными; они проявились в несколько этапов: эгиринизация, альбитизация, рибекитизация, биотитизация и др.

Разнообразие процессов минералообразования, связанного с щелочным (натриевым) метасоматозом, зависело от разнообразия физико-химических условий среды, в которых эти процессы протекали, в частности, характер образования минералов, очевидно, определялся вещественным составом пород, с которыми вступали во взаимодействие щелочные водные растворы.

Альбитизация могла подвергаться в основном породы, богатые алюминием. Такими породами в северной части Криворожья были кварц-биоти-

то-хлоритовые и гранито-биотито-амфиболовые сланцы, реликты которых иногда наблюдаются в альбититах.

Эгиринизации подвергались породы различного состава и текстуры. Наблюдается эгиринизация магнетито-амфиболитовых и гранато-магнетито-амфиболовых сланцев, магнетитовых руд и альбититов. Наряду со слабо эгиринизированными породами имеются породы, состоящие из эгирина на  $75-80\%$ , так называемые эгириниты.

Рибекитизация распространилась значительно шире, чем проявления эгиринизации и альбитизации, причем между этими процессами устанавливается тесная пространственная связь. Рибекитизация, приуроченная к полям эгиринизации и альбитизации, занимает секующее положение в общей структуре. Этому процессу подвергается эгирин с образованием по нему псевдоморфоз щелочного амфибола; чаще образуются новые кристаллы рибекита.

Щелочной амфибол-рибекит представлен в альбититах обычно волосовидными агрегатами игольчатых кристаллов, которые образовались, по-видимому, после формирования самих альбититов.

Процессы биотитизации изучены слабо. Большой частью они связаны с железистыми роговиками и гранато-амфиболовыми, магнетито-амфиболовыми и слюдистыми сланцами и имеют весьма ограниченное распространение.

Щелочной метасоматоз связан с восходящими высокотемпературными водными растворами, для которых пути движения были открыты более поздними тектоническими подвижками. Под воздействием высоких температур, возникших в связи с внедрением кислых интрузий в толщу щелочных и железорудных формаций, насыщенных подземными водами, последние превращались в щелочные термы с температурой до  $400^{\circ}\text{C}$ .

Следует особо подчеркнуть роль вод метаморфического происхождения в процессе метасоматоза. Воды этого типа могут формироваться в результате обезвоживания и перекристаллизации осадочных пород при региональном метаморфизме. В дериватах магмы не могло быть больших количеств водных растворов. Если же гипотетически и допустить присутствие в магме какого-то количества ювенильных водных растворов, то при внедрении кислой интрузивной магмы в толщу осадочных пород, какой была в прошлом серия железорудных формаций, ювенильные воды смешивались бы с вадозными и «распылялись» в них.

Карбонатизация. Процессы карбонатизации пород связаны в основном с разгрузкой в прошлом подземных вод, обогащенных гидрокарбонатами кальция и магния, а также растворенной углекислотой. Они широко распространены в Криворожско-Кременчугском железорудном бассейне, следы их наблюдаются во всех породах докембрийских железорудных формаций. Эти процессы происходили после завершения основного этапа щелочного (натриевого) метасоматоза.

Наблюдения показывают, что карбонатные образования весьма часто секут альбитизированные, эгиринизированные и рибекитизированные породы в виде прожилков волокнистого карбоната. Карбонатные проявления встречаются среди слоев различного состава: безрудных кварцитов, железистых роговиков, джеспилитов и других пород в виде прожилков и скопелений, а иногда и значительных по своим размерам прослоев и столбов.

В минералогическом отношении карбонаты представлены доломитом —  $\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$ , анкеритом —  $\text{Ca}(\text{Fe, Mg}[\text{CO}_3])_2$ , кальцитом и арагонитом —  $\text{CaCO}_3$ , в меньшей степени сидеритом —  $\text{FeCO}_3$  и магнезитом —  $\text{MgCO}_3$ .

Наиболее четко карбонаты прослеживаются в северной части Криворожья, где доломиты и карбонатизированные кварциты криворожской серии протягиваются двумя основными полосами на западном и восточном крыльях Желтореченской синклиналиной складки, причем в верхней части разреза они в значительной степени затронуты карстом.

Совершенно очевидно, что интенсивность процессов карбонатизации зависит от физико-химических условий, в которых циркулируют и разгружаются подземные воды. Установлено, что главную роль при этих процессах играет растворенный в воде углекислый газ. При движении напорных вод по ослабленным зонам и порам водовмещающих пород к поверхности Земли понижается давление, что ведет к разложению гидрокарбонатов на углекислоту и нормальные карбонаты, выпадающие в осадок.

Процессы карбонатизации на отдельных хорошо прогретых участках есть одновременно и процессы метасоматоза. Карбонатизация как метасоматический процесс сравнительно широко распространена в Северном Криворожье, где карбонатно-магнетитовые руды образовались за счет изменения амфиболо-магнетитовых роговиков, сланцев и эгиринитов. При образовании карбонатно-магнетитовых руд привносился Са и в большом количестве  $\text{CO}_2$ . Содержание магния, щелочей и глинозема оставалось без изменения.

Карбонатно-метасоматические процессы проявились также в виде частичной карбонатизации различных пород Криворожья (аркозовых песчаников, амфиболо-магнетитовых руд и др.). При этом наряду с образованием доломита в наиболее раннюю стадию нередко развивался сидерит, а в более поздние — кальцит.

**О кварцевании.** Процессы окварцевания широко распространены в пределах Большого Кривого Рога и наблюдаются в той или иной степени во всех породах криворожской серии (железистых рудах, роговиках, джеспилитах, гранато-амфиболовых, аспидных и других сланцах). Они происходили на разных этапах деятельности термальных вод. Так, например, дорудный возраст отдельных кварцевых жил фиксируется в залежах рудников им. Фрунзе. Наиболее интенсивное окварцевание свойственно конечной стадии деятельности термальных вод после карбонатного метасоматоза.

С течением времени происходила интенсивная денудация горно-складчатых областей протерозоя с выравниванием рельефа и уничтожением неглубоких тектонических разломов, что приводило к прекращению формирования углекислых вод. В дальнейшем из областей питания поступали азотные воды с повышенными значениями рН (9,5 и выше). При движении в тектонических депрессиях эти воды также могли сильно нагреваться и интенсивно растворять кремнекислоту. При восходящем движении вод по породам или трещинам их температура понижалась, что приводило к выпадению из раствора кремнекислоты.

Окварцевание на этом этапе связано с одной из последних тектонических фаз, характеризующейся широким развитием разрывных трещин, которые и послужили путями для разгрузки глубоких термальных вод. Следы интенсивного окварцевания в виде широко развитых кварцитов наблюдаются в толще нижней свиты криворожской серии.

Среди пород, подвергшихся ранее щелочному метасоматозу, окварцевание проявляется спорадически в виде скоплений кварца, сопровождающихся кварцевыми прожилками. Такого типа окварцевание наиболее ярко выражено в районе Желтореченской синклинали, где им захвачены в основном эгиринизированные породы.

При изучении пространственного распределения кварца прослежено сокращение площадей окварцевания с глубиной. В пределах Желтореченской железорудной полосы тела вторичного кварца залегают среди пород криворожской серии по плоскостям их напластования; здесь же встречены жилы кварца, секущие породы вкрест простирания.

Совершенно по-иному ведут себя жилы кварца, а также серицита в пределах саксаганской (центральной) полосы; здесь они секут снизу вверх вкрест простирания толщ криворожской серии. Этот тип окварцевания хорошо прослеживается на ряде рудников (им. Дзержинского, им. Киро-

ва и др.). Вероятно, образование жил кварца и серицита протекало одновременно, причем саксаганский тип кварца образовался в более раннюю фазу тектогенеза.

Параллельно с развитием позднего кварца иногда наблюдается накопление тонкоочешуйчатого талька, хлорита и серпентина. Возможно, с этим же этапом связано образование значительной части сульфидов (пирита, халькопирита, галенита), наблюдающихся в кварцевых и отчасти карбонатных жилах.

## ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ БОЛЬШОГО ДОНБАССА

Большой Донбасс — одно из крупнейших природных хранилищ многих полезных ископаемых. В числе этих ископаемых можно назвать каменные угли, нефть, природные газы, каменные соли, самородную серу, железные и полиметаллические руды и др. Кроме того, этот регион изобилует подземными рассолами промышленного значения, содержащими высокие концентрации ряда редких и рассеянных химических элементов.

Многолетняя практика показала, что разнородность и сложность размещения природных богатств на территории Большого Донбасса, особенно в закрытых его частях, очень затрудняет их поиски, разведку и освоение. Перспективы же выявления новых месторождений полезных ископаемых связаны в основном с успешным решением проблемы их формирования и разрушения.

Известно, что эта проблема относится к наиболее сложным проблемам естествознания. Поэтому не случайно, что к ее решению в настоящее время приковано внимание многих советских исследователей. В частности, формирование, сохранение и разрушение рудных, газонефтеносных, соляных и рассольных месторождений зависит от совокупности ряда естественноисторических факторов (наличие благоприятных комплексов пород и фаций, структурно-гидрогеохимических и палеогидрогеологических условий и т. п.). При решении поставленной проблемы учет природной обстановки необходим.

Осадки, обогащенные рассеянными элементами и органическим веществом, отлагались на территории Большого Донбасса в течение длительного времени, охватывающего девон, карбон, пермь, триас, юру и мел. По своим фациально-литологическим признакам они типичны для газонефтеносных и угленосных бассейнов, сопряженных с кристаллическими массивами.

Уже в период накопления континентальных и морских осадков на территории Большого Донбасса сложились весьма благоприятные структурные и гидрогеохимические предпосылки, сыгравшие в последующем значительную роль в образовании рудных скоплений и газонефтяных залежей. К таким предпосылкам можно отнести: наличие органического вещества, повышенные концентрации рассеянных металлов (Pb, Hg, Sb, Cu и др.), наличие благоприятных структурных и литологических экранов и ловушек и т. п.

Однако формирование рудных концентраций и газонефтеносных месторождений могло происходить только при участии основного фактора миграции и концентрирования подземных водных растворов, т. е. при благоприятных палеогидрогеохимических условиях. Эти условия тесно связаны не только с геологической историей изучаемой территории, но и с разнообразным физико-географическим комплексом, определившим в дальнейшем развитие рудообразующих и других гидрогеохимических процессов. Поэтому реконструкция геологической истории подземных вод Большого Донбасса является первоочередной задачей для правильного

прогноза поисков рудных и газонефтеносных месторождений по геолого-структурным, геохимическим и гидрогеологическим показателям.

Попытки объяснить роль водных растворов в процессе растворения, миграции и накопления отдельных химических элементов (Cu, Zn, Pb, Sb, Hg, Ag и др.) для условий открытой части Донбасса уже предпринимались некоторыми исследователями. В частности, следует отметить работы И. И. Танатара (1915, 1934), рассмотревшего генезис медистых песчаников Бахмутской котловины и особенности полиметаллических месторождений Нагольного кряжа, А. А. Саукова (1946) — о генезисе Никитовского ртутного месторождения, А. А. Якжина (1952) — о металлогении Нагольного кряжа и др.

Тем не менее имеющийся фактический материал по этому вопросу очень ограничен и, к сожалению, до настоящего времени его накоплению и обработке не уделяется достаточного внимания. Поэтому провести углубленный палеогидрогеохимический анализ рассматриваемого региона пока не представляется возможным. Однако уже сейчас мы располагаем материалами, позволяющими высказать некоторые соображения о главных структурно-гидрогеохимических зонах Большого Донбасса и о направленности геохимических процессов в различных геоструктурных обстановках.

#### ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА БОЛЬШОГО ДОНБАССА

Прогиб Большого Донбасса расположен между Украинским щитом и Воронежской антеклизой и включает в себя Донецкую складчатую область и примыкающую к ней с запада Днепровско-Донецкую впадину.

По имеющимся данным, в нем выделяется несколько структурных этажей, различающихся характером разреза, условиями залегания слоев и временем прогибания. Это положение подтверждается анализом литолого-стратиграфической обстановки. Так, в юго-восточной и северо-западной краевых частях прогиба (р. Мокрая Волноваха, г. Чернигов) развита верхнедевонская вулканогенно-осадочная формация, мощность которой превышает 1000 м. В северо-западной части прогиба, расположенной на месте Центрального грабена Днепровско-Донецкой впадины и Бахмутской котловины, развиты девонские и пермские соленосные формации, а также формация медистых песчаников (в Бахмутской котловине). Наконец, зона открытого Юго-Западного и Юго-Восточного Донбасса известна мощными накоплениями угленосной формации карбона.

Строение прогиба Большого Донбасса осложняют многочисленные соляные купола, в ядрах которых залегает каменная соль франского яруса верхнего девона. На юго-западной окраине открытого Донбасса располагаются покровы девонских основных пород, мощные толщи туфов ортофиоров, а также жильные тела трахиандезитового и трахипаритового состава.

#### ГЛАВНЕЙШИЕ ТИПЫ СТРУКТУРНО-МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ ЗОН БОЛЬШОГО ДОНБАССА

Большой Донбасс как древнейший геоструктурный элемент является центральной частью Польско-Донецко-Мангышлакского подвижного пояса («зачаточного кряжа», по А. П. Карпинскому), отделенного от Русской платформы двумя системами региональных нарушений типа флексур северо-западного простирания, которым в фундаменте соответствуют сбросы. Они протягиваются преимущественно параллельно простиранию Большого Донбасса от Белорусской антеклизы и Припятского прогиба

вдоль центрального грабена Днепровско-Донецкой впадины по зонам сопряжения открытой части Донбасса с Украинским щитом и Воронежской антеклизой через Каспийское море, Мангышлак и дальше к хребтам Каратау и Нуратау.

В формировании Польско-Донецко-Мангышлакского подвижного пояса большое значение имеют поперечные разломы, разделяющие пояс на отдельные блоки, одни из которых приподняты, а другие — опущены. К крупным приподнятым блокам относятся Белорусская антеклиза, открытая часть Донбасса и Мангышлак; к отрицательным формам — Брестский и Припятский прогибы, Днепровско-Донецкая, Прикаспийская и Ташкентская впадины. Таким образом, система Большого Донбасса представляет собой сложную грабенообразную структуру, прослеживающуюся на протяжении около 1500 км при ширине до 250 км.

В пределах Большого Донбасса можно выделить главнейшие типы структурно-металлогенических зон, характеризующихся строго определенной структурной обстановкой и металлогенической спецификой. Эти зоны контролируются дизъюнктивными или пликтивными структурами, имеющими общую линейную вытянутость и значительную протяженность.

На основе анализа имеющихся данных по Большому Донбассу можно наметить шесть главнейших типов структурно-гидрогеохимических зон: 1) краевых продольных разломов, 2) моноклиальных структур, 3) периферических куполовидных структур, 4) центральных антиклинальных и куполовидных структур, 5) зона центральных складчатых структур, 6) магистральных поперечных (субмеридиональных) поднятий осей структур. Рассмотрим кратко особенности этих зон (рис. 43).

Зона краевых продольных разломов — это крупные региональные структуры, отражающие расколы кристаллического фундамента; в верхних структурных этажах они обычно проявляются в ослабленном виде. Для этого типа структурно-гидрогеохимических зон характерны: первичная рудная минерализация гидротермального генезиса, представленная арсенопиритом, галенитом и сфалеритом, интенсивная проработка горных пород карбонатами и кварцем и современная разгрузка подземных вод в виде источников. Пример краевой зоны в пределах Большого Донбасса — зона южного продольного разлома, получившая в литературе название «линии Карпинского». Этот разлом, характеризующийся значительной глубиной и протяженностью, прослеживается в северной части Украинского кристаллического массива — от Полесья на западе до р. Волновахи в районе открытого Донбасса и дальше на восток.

В работе П. А. Тутковского (1899) описываются мощные источники на Волыни (у сел Оконск и Севериновка, в долине р. Стырь, на левом берегу р. Горынь, около с. Бегаль и др.), которые связываются с зонами тектонических нарушений. Он указывал, что полесские артезианские ключи находятся как раз в полосе Волынской дислокации, впервые установленной А. П. Карпинским (1919), которая выражена здесь поднятиями поверхности девона и сопряженными с ними крупными разломами. От Полесья южный краевой разлом хорошо прослеживается с запада на восток в направлении долины р. Припяти, Калайдинского поднятия, междуречья Самары и Волчей, р. Волновахи и Каракубского горста.

От Калайдинского поднятия до р. Самары, где с севера к разлому примыкает цепь флексуобразных поднятий Михайловско-Голубовского вала, сумма отрицательных движений по краевому разлому (амплитуда опускания кристаллического фундамента) составляет, по данным А. А. Билык (1955 г.), не менее 2000 м. В междуречье Самары и Волчей краевой разлом сливается с зоной разрывов в кристаллическом фундаменте, ориентированных почти меридионально и с запада ограничивающих Кальмиус-Торедскую котловину. Эта часть продольной краевой зоны, известная в литературе под названием Волновахских глубоких разломов, в настоящее



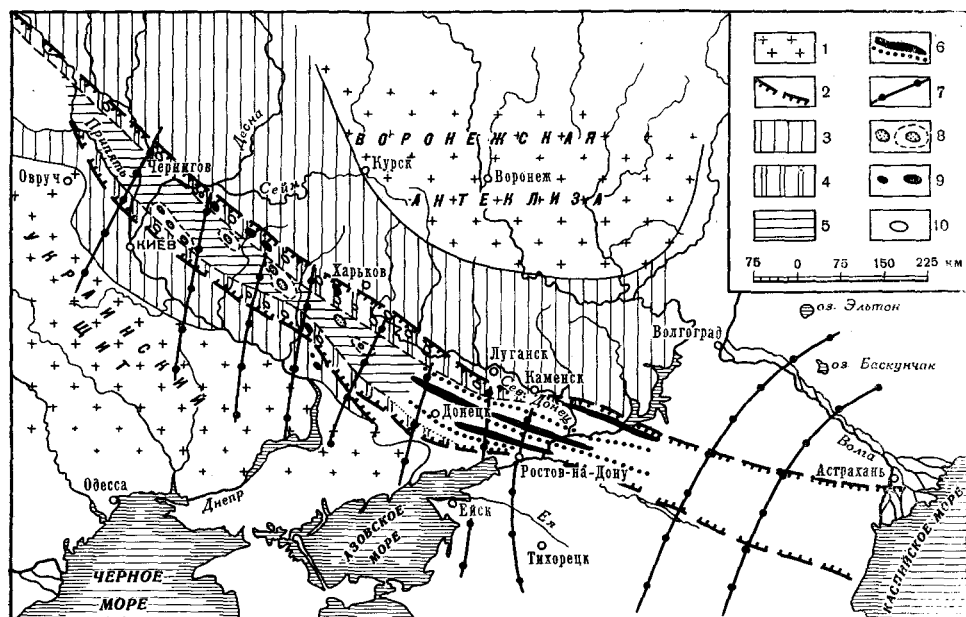


Рис. 43. Схематическая карта структурно-гидрогеохимических зон Большого Донбасса  
 1 — докембрийские формации Украинского щита и Воронежской антеклизы; 2 — зона краевых продольных разломов; воды в основном минеральные, гидроразбавленно-сульфатно-хлоридные с минерализацией до 3—5 г/л, возможны локальные концентрации рудных минералов; 3 — зона моноклиналильных структур, обрамляющих кристаллические массивы и выступы, воды сульфатно-хлоридные с минерализацией до 10 г/л, условия благоприятны для окисления и разрушения рудных и нефтяных залежей, возможны локальные, еще не разрушившиеся залежи нефти и рудной минерализации; 4 — зона периферических куполовидных структур; воды и рассолы в основном хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые с минерализацией до 320 г/л, площадь куполов перспективна в отношении нефтегазоносности и рудной минерализации; 5 — зона центральных куполовидных структур, условия сходны с условиями предыдущей зоны; 6 — зона центральных складчатых структур, воды пресные и соленые смешанного состава, возможны рудные (сурьмяно-ртутные и полиметаллические) залежи; 7 — зоны поперечных (субмеридиональных) поднятий осей структур, воды различного солевого и газового составов; 8 — месторождения газа; 9 — нефтеносные месторождения; 10 — соляные структуры

время частично разрушена и характеризуется присутствием следов прошлой гидротермальной деятельности (карбонаты, кварциты, сульфиды и др.). К зонам нарушения здесь приурочиваются также выходы родников, получающих питание из докембрийских трещиноватых гранитов и известняков карбона.

В Волновахском районе зона разломов имеет свою рудоносную специфику. Однако рудопроявление здесь изучено пока еще слабо. Это объясняется тем, что площади, расположенные за пределами открытого контакта кристаллических пород с отложениями палеозоя (район сел Каракубы, Ольгинки), перекрыты чехлом мезо-кайнозойских отложений. В связи с этим линии дизъюнктивных нарушений рассматриваемой зоны не полностью закартированы, а сопряженная с ними минерализация недостаточно изучена.

Известно только, что Волновахский разлом приурочен к контакту докембрийских гранитов Украинского кристаллического массива с палеозоем открытой части Донбасса. По разрезам буровых скважин он на всем протяжении (более 15 км) имеет близширотное и северо-западное простирание и осложнен двумя крупными секущими нарушениями северо-восточного простирания.

Волновахский разлом представляет собой крупный сброс, плоскость которого в различных пересечениях имеет разные углы падения (на се-

вер) — от вертикального до 80—70°. Установлено также, что основная линия Волновахского разлома часто отходит от Украинского кристаллического массива и углубляется в породы палеозоя.

В северной части Большого Донбасса четко прослеживается северная зона краевого разлома; к ней можно отнести Северодонецкий надвиг, который, по данным А. Я. Дубинского (1956 г.), есть следствие развития крупного поднятия кристаллического фундамента, разделяющего Северный Донецкий мегасинклиорий (мелкоскладчатая кайма) и Преддонецкий синклиорий. Стратиграфическая амплитуда надвига в районе г. Каменска определяется А. Я. Дубинским в 2000—2500 м. Падение смещения — южное, угол падения не определен. Возраст Северодонецкой зоны продольных надвигов в восточной части Донбасса — доверхнемеловой. Сантон залегает на выровненной поверхности обоих его крыльев. К западу от Донбасса северная краевая зона проходит несколько севернее городов Чернигова, Валков, Ахтырки и Ромен, с. Дмитриевки, ст. Бахмач.

Северная структурно-гидрогеохимическая зона в отношении металлоносности не изучена. Однако вследствие развития чехла глиен верхнемелового и кайнозойского возрастов, перекрывающих своеобразную зону дизъюнктивных нарушений глубокого заложения, она могла иметь существенное значение в прошлом как аккумулятор металлов. Это подтверждает полиметаллическое оруденение, вскрытое скв. 7 на северном крыле Роменской антиклинали, вдоль надвига, отделившего свиту  $S^3$  от свиты  $S^2$ . Созданный здесь естественный подпор (экран) мог способствовать концентрации активного восстановителя металлов — сероводорода, образовавшегося в результате редукции сульфатов, происшедшей при взаимодействии сульфатных водных растворов с органическим веществом (битумы, угли).

Привнос металла должен был осуществляться в прошлом при содействии термальных водных растворов, поднимающихся из глубин в очаги разгрузки по тектоническим ослабленным зонам.

Зоны моноклиналильных структур, обрамляющих кристаллические массивы и выступы, — это по существу склоны последних. Они характеризуются незначительной мощностью осадочных пород палеозойского и мезокайнозойского возрастов, разбитых в большей или меньшей степени на блоки с наклоном в сторону региональных впадин.

В пределах Большого Донбасса выделяются две зоны моноклиналильных структур: южная и северная. Южная зона обрамляет северный склон Украинского кристаллического массива, который полого (3—4°) погружается на северо-восток, в сторону Днепро-Донецкой впадины и Донецкого бассейна, и перекрывается моноклиналильно падающими в том же направлении осадочными породами. Углы падения этих пород согласуются с погружением кристаллического фундамента. Максимальная мощность осадочного комплекса, покрывающего северный склон Украинского кристаллического массива, по данным А. А. Билык, достигает 1400—1450 м. К этой зоне приурочены месторождения бурых железняков волновахского (инфильтрационного) типа, представленных линзами, иногда прожилковыми образованиями; основной вещественный состав их — гидроокиси железа, марганца и алюминия. Чаще всего скопления бурых железняков наблюдаются в карстовых полостях и кавернах известняков  $S_1$  или по трещинам отдельности и ветвящимся трещинам внутри пласта песчаников девона ( $D_3$ ) и карбона ( $C_1$ ).

Формирование рудопроявлений бурых железняков волновахского, а также сулинского типов происходило в условиях интенсивной эрозии, вызванной донецким орогенезом и последующими положительными движениями земной коры. К настоящему времени рудоносные породы на большой площади вскрыты эрозией, что способствует свободному обмену подземных и поверхностных вод.



Сток подземных вод, формируясь на северном склоне Украинского кристаллического массива, где воды обогащаются кислородом, направлен на северо-восток. При движении этих вод по падению пород, слагающих южную зону моноклиальных структур, кислород постепенно расходуется на окисление как рассеянных, так и концентрированных рудных минералов вмещающих пород палеозойского возраста. На отдельных участках южной зоны моноклиальных структур вследствие увеличения скорости движения и окислительной способности подземных вод наблюдается вынос металлов из горных пород и их перемещение вниз по водоносному пласту.

Северная зона моноклиальных структур Большого Донбасса, обрамляющая южный склон Воронежского кристаллического массива, в отношении наличия полезных ископаемых не изучена. По аналогии с южной зоной моноклиальных структур она также должна быть носителем вторичной минерализации преимущественно бурого железняка и окисленной нефти.

Зоны куполовидных структур объединяют ряд куполов и брахиантиклинальных поднятий, расположенных на периферии или в центральных частях тектонических депрессий (впадин, прогибов и прилегающих к ним платформенных обрамлений). Куполовидные структуры осложнены штоками соли и служат аккумуляторами нефти и природных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), определяющих и создающих часто резко восстановительную обстановку. Воды, вскрытые скважинами на площади этих структур, — напорные, преимущественно хлоридные натриевые или хлоридные натриево-кальциевые.

В пределах Большого Донбасса выделяются три зоны куполовидных структур: южная и северная — периферические и центральная. Основное простирание этих зон — северо-западное. В Днепроовско-Донецкой впадине размещение газовых и нефтяных залежей подчинено определенной закономерности: к купольным структурам центральной зоны (наиболее погруженные участки впадины) приурочены преимущественно газовые залежи, а к купольным структурам периферических зон того же стратиграфического горизонта или структурного этажа (более высоко расположенные участки бортов впадины) — преимущественно нефтяные залежи.

Южная зона куполовидных структур частично с юга ограничивается открытым Донбассом. Довольно четко эта зона вырисовывается в рельефе в пределах Амвросиевского купола и к востоку от него. Она здесь простирается примерно от долины р. Крынки до долины р. Крепкой. Западнее открытого Донбасса эта зона характеризуется значительной вытянутостью структур в северо-западном направлении. Линейное расположение Голубовской, Михайловской, Зачепиловской, Петровецкой, Калайдиской и других куполовидных структур объясняется наличием крупного продольного сброса, с которым сопряжены газонефтеносные структуры рассматриваемой зоны.

Северная зона куполовидных структур расположена вдоль зоны разломов Главного северного надвига Донбасса. Здесь размещены Петровский, Краснооскольский, Корульский, Лисичанский и другие куполы, а также Терско-Шандриголовское поднятие. В пределах Роменско-Шебелинской антиклиналь-флексуры образовались Дмитриевская, Роменская, Синевская, Шебелинская и, возможно, Чухаховская и Журавинская газонефтеносные структуры.

Зона центральных антиклинальных и куполовидных структур совпадает с центральной частью Днепроовско-Донецкой впадины, где выявлены Крестищенская, Верхнелановская, Елизаветовская, Чутовская, Солоховская, Глинско-Розышевская и другие структуры, часто осложненные соляными штоками.

Зона центральных складчатых структур приурочена к основным положительным (Северная, Главная и Южная антиклинали) и отрицательным (Бахмутская котловина) складкам открытого Донбасса. Этот тип струк-

турно-гидрогеохимических зон имеет существенное значение. Здесь имеются скопления киновари и относительно небольшие концентрации полиметаллов, меди и золота.

Типичный представитель сурьмяно-ртутной минерализации — Никитовское месторождение — приурочено к песчаникам среднего карбона (свиты  $\text{C}^2_2$  и  $\text{C}^3_2$ ) Главной антиклинали. Рудопроявления киновари также известны на других участках этой структуры.

К группе полиметаллических рудных залежей пояса центральных структур относятся гидротермальные месторождения Нагольного кряжа и Бахмутской котловины. В Нагольном кряже полиметаллическое оруденение приурочено к песчаникам и известнякам нижнего и среднего карбона ( $\text{C}^5_1$ ,  $\text{C}^1_2$  и  $\text{C}^2_2$ ). В Бахмутской котловине встречены полиметаллические рудопроявления в доломитах ( $\text{P}_{1c}$ ) и медные руды в пермских медистых песчаниках.

Зоны поперечных (субмеридиональных) поднятий осей структур представляют собой своды и верхние части их склонов; для них характерны куполовидные складки, купола и структурные террасы. По данным М. В. Ускова (1957), эти зоны развивались одновременно с процессами осадконакопления. Они контролируют уменьшение мощностей осадков на поднятиях, увеличение их в зонах опускания, а также изменение типа осадков и их фаций по направлению от поперечного поднятия к погружению.

Поперечные поднятия — это зоны растяжения земной коры; флексурно-образно они переходят в погружения, в которых над разломом кристаллического фундамента развивается зона густой трещиноватости. Относительная амплитуда поперечных поднятий кристаллического фундамента достигает 2—3 км. К поперечным поднятиям Большого Донбасса приурочены геотермические аномалии, связанные с миграцией в прошлом глубинных водных растворов и паров по зияющим трещинам, образовавшимся при складкообразовании в сводовых частях антиклинальных структур.

В пределах Большого Донбасса и сопредельных территорий проходят следующие крупные зоны поперечных (субмеридиональных) поднятий: 1) Восточнодонецкая: по линии Минеральные Воды — Бештау — Ипатово — Ремонтное; 2) Западноставропольская: по линии Североставропольский купол — Западнотахтинский купол — Куберле — Нагибское поднятие; 3) Майкоп-Выселковская: по линии восточнее г. Майкопа на междуречье Белой и Лабы — Каял — Ростов-на-Дону — через Донбасс (первый восточный пояс воздымания, по П. И. Степанову) к Миллеровскому валу; 4) Восточноазовская: по линии Черноморское побережье (между Новороссийском и Анапой) — Славянская куполовидная складка — Каневский купол — Матвеев Курган — центральный пояс воздымания Донбасса (Амвросиевский и Нагольчанский куполы); 5) Дружковская: по линии Дружковский купол — Лисичанский купол — Белокуракинский купол; 6) Орехово-Павлоградская: по линии Орехово — Павлоград — Волчанский выступ — сочленение Донбасса с Днепроовско-Донецкой впадиной (Мирановский купол — Шебелинское поднятие); 7) Никопольская: по линии г. Никополь — Николаевский купол — Елизаветинский купол — Кутово; 8) Криворожско-Кременчугская: по линии Кривой Рог — Кременчугская аномалия — Самаринский купол — Бельское поднятие; 9) Черниговская: через Черниговское поднятие.

Между зонами поперечного поднятия располагаются субмеридиональные депрессии. К одной из них между Западноставропольским и Восточноставропольским поднятиями приурочены оз. Маньч-Гудило и продолжение Зимовниковской впадины (депрессия Центральных Ергеней).

Заложение поперечных прогибов относится М. В. Усковым (1957) к чижнепротерозойскому (карельскому) этапу складкообразования с меридиональным простиранием основных тектонических форм. В герцинскую и

альпийскую эпохи складкообразования они имели унаследованный характер развития. Складки, сформировавшиеся в сводах поперечных структурных поднятий, сохраняют простирания, унаследованные от палеозойского плана или же приобретенные в процессе их образования, параллельные линиям равных мощностей осадочных толщ.

Изученность зон поперечного поднятия Большого Донбасса весьма слабая, хотя они хорошие аккумуляторы многих полезных ископаемых, особенно при воздействии гидротермальных процессов на осадочные комплексы пород, вмещающие органическое вещество, соленые воды и природные газы. Это объясняется тем, что зоны поднятия складок в прошлом были окнами разгрузки глубоких термальных водных растворов, часто обогащенных высокими концентрациями ртути, сурьмы, свинца, меди и других элементов.

Можно предполагать, что в пределах широко раскрытых осевых зон воздымания донецких складок при интенсивном процессе регионального выветривания в неглубоких горизонтах палеозойских пород концентрации многих элементов (Cu, Pb, Sb и др.) были разрушены. В хорошо фильтрующих породах палеозоя при наличии резко окислительной геохимической обстановки рудные концентрации не сохраняются. В связи с этим поисковые работы на металлические полезные ископаемые в пределах рассматриваемых зон воздымания должны ориентироваться главным образом на глубокие горизонты нижних структурных этажей, где в условиях восстановительной обстановки и замедленной циркуляции подземных вод должны сохраниться рудные концентрации. Эти особенности имеют значение для общей оценки перспектив металлоносности широко раскрытых геологических структур Донецкого бассейна.

Таким образом, изучение гидрогеохимических особенностей главных типов структур Большого Донбасса и их генетической и пространственной связи с различными полезными ископаемыми — одна из главных задач региональных гидрогеохимических исследований.

В табл. 39 перечислены главные типы структурно-гидрогеохимических зон Большого Донбасса и дана краткая их характеристика.

### ПАЛЕОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БОЛЬШОГО ДОНБАССА

Геологическая деятельность термальных вод в условиях Большого Донбасса проявлялась в прошлом в выщелачивании и растворении горных пород, переносе и переотложении минеральных солей, дающих начало разнообразным минеральным образованиям. Деятельность вод имела и имеет также большое значение для образования, размещения, сохранения и разрушения газонефтеносных месторождений. Эти положения признаются большинством исследователей. Следовательно, достаточно ясное представление о природных условиях образования и дальнейшей эволюции рудных и газонефтеносных месторождений Большого Донбасса можно получить только при анализе геологической истории основных комплексов горных пород, вмещающих полезные ископаемые, с учетом характера современной и прошлой деятельности природных вод.

За начальную стадию структурного развития Большого Донбасса следует принять формирование геосинклинального прогиба. В нижнем палеозое южная часть Русской платформы испытывала поднятие. Начало формирования прогиба Большого Донбасса относится к среднему девону. В это время происходит накопление преимущественно морских фаций.

В течение среднего девона Большой Донбасс представлял собой длинный и узкий залив, отделенный от центрального девонского моря Воронежским кристаллическим массивом, что и вызвало скопление здесь мощных соленосных толщ. На протяжении всего девонского осадконакопления закономерно чередовались две основные формации — терригенная и

Таблица 39  
Главные типы структурно-гидрогеохимических зон Большого Донбасса

Зона	Тип месторождений и проявлений, тевезис	Вмещающие породы, возраст	Морфологический тип	Гидрогеохимические условия	Гидрогеохимические особенности	Тип геохимических обстановок	Примеры месторождений и проявлений
Кравых пологих равнин	Волнохвостый; многокомпонентный рудный комплекс (свинцово-цинк-медь, железо, мышьяк); гидротермальный	Донецкий графит и песчаный лёсс	Жилый в зонах дробления	Зона восходящих жильных вод с несколько повышенной температурой	Формирование минеральных гидротермально-сульфатно-хлоридных вод	Окислительно-восстановительная, в отдельных случаях восстановительная	Долина рек Волноваха, Пугачи, Горыни и др.
Моноклинные структуры (обрамляющая кристаллические массивы, валы, выступы)	Каракубский; железорудный комплекс (преимущественно сульфидно-железистый); инфильтрационный; Новомосковский; окисленная нефть	Песчаники, известняки девона (D <sub>2</sub> ) и карбона (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> )  Известники визейского яруса нижнего карбона (C <sub>1</sub> )	Гнездообразная  Карстово-трещинный	Зона интенивного и затруненного водообмена. Погружение склона создает артезианские условия	Формирование преимущественно слабоминерализованных сульфатно-хлоридных вод	Слабоокислительная, в отдельных случаях восстановительная	Каракуба, Михайловское, Железное, Корсуенское, Красный Сулин, Кокчино и др.  Новомосновское, Павлоградское, Петриковское и др.
Куполовидных структур	Шебелинский; природный газ; осадочно-инфильтрационный; диффузионный  Ефремовский; самородная сера; осадочно-инфильтрационный  Роменский; жидкая нефть; природный газ; осадочно-инфильтрационный	Ангидрит с прослойками песчаников соленосной сыты нижней перми  Бренчи ангидрита, глины и известняков  Бренчи глинисто-известково-мергельсто-диабазовые	Плосково-порово-трещинный (газ заключен в тонких трещинах ангидрита и порых известняках)  Трещинный	Зона весьма затруненного водообмена	Формирование высокоминерализованных хлоридных натриево-кальциевых вод и рассолов	Преимущественно восстановительная и локальная резко восстановительная (сероводородная)	Шебелинское, Кременское и др.  Ефремовское  Роменское, Дмитриевское, Исачковское и др.

Таблица 39 (окончание)

Зона	Тип месторождений и проявлений, генезис	Вещающие породы, возраст	Морфологический тип	Гидродинамические условия	Гидротехнические особенности	Тип геологических обстановок	Примеры месторождений и проявлений
Центральных складчатых структур	Нижинский; сурьмяно-ртутный комплекс, гидротермальный	Кварцевидные песчаники среднего карбона (C <sub>2</sub> <sup>2</sup> и C <sub>2</sub> <sup>3</sup> )	Пластово-поровый и порово-жильный	Зона весьма интенсивного водообмена	Формирование преимущественно пресных и слабосолесодержащих гидротермально-сульфатных вод, иногда смешанного состава	Преимущественно резко окислительная и окислительно-восстановительная	Нижинское, Семёновский Бугор
	Бахмутский; медный комплекс, осадочный	Песчаники медистые нижней перми (P <sub>1</sub> )	Линзообразный				
Поперечного поднятия осей структур	Бахмутский; многокомпонентный комплекс (свинца, цинка, меди), гидротермальный	Доломиты известняки нижней перми (P <sub>1</sub> , C)	Пластово-поровый и порово-жильный	-	-	-	Картамышское, Клиновское, Елсады Бугор, Берестянка, Новоклюкское, Викторовское
	Нагольчанский; многокомпонентный комплекс (свинца, цинка, серебра, платина), гидротермальный	Брекчи кварцевые анеритовые нижнего и среднего карбона (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> <sup>2</sup> и C <sub>2</sub> <sup>3</sup> )	Жильный и гнездообразный				

карбонатная, отражающие две противоположные фазы колебательных движений (поднятия и опускание).

Для возможного накопления нефти в девоне здесь была подготовлена исключительно благоприятная природная обстановка (богатство органического вещества, восстановительная среда, отложение глинистых и илистых осадков, быстрое захоронение накопившегося органического вещества и погружение его на значительную глубину). Однако аккумуляция нефти и оптимальное образование ее залежей, по-видимому, происходило уже в последующие геологические периоды при изменении режима подземных вод этого бассейна. В обстановке закрытых структур и застойного водного режима образуется нефть только в рассеянном (капельном) состоянии.

В открытую часть Донбасса девонское море трансгрессировало с востока. Этой трансгрессии предшествовали тектонические движения, сопровождающиеся активной вулканической деятельностью (базальты и туфы), которые привели к крупным разломам и разрывам.

Источником терригенного материала служили, вероятно, Воронежский и Украинский кристаллические массивы, существовавшие в девонский период в виде суши. При разрушении массивов, достаточно насыщенных интрузивными породами, рудными жилами и прожилками, происходил вынос ряда рудных компонентов в прибрежные зоны девонского моря. Например, железо, содержащееся в денудировавшихся массивах, почти целиком осаждалось в образовавшихся из них осадочных отложениях. Лишь незначительная его часть выносилась водными растворами в глубокие части моря и, возможно, в океан.

Накопившиеся в пределах южных окраин открытого Донбасса осадки верхнедевонского моря характеризуются высокими кларками железа (до  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ). Они представлены в основном песчаниками и конгломератами, выше сменяющимися глинистыми породами с прослоями известняков, на которых залегают пачки песчаников, доломитизированных известняков, глин и мергелей.

Широкое распространение на территории Донбасса диабазов свидетельствует об интенсивной вулканической деятельности. Возраст диабазовых интрузий соответствует нижним горизонтам верхнего девона. К началу каменноугольного периода Большой Донбасс вновь становится мобильным. В связи с начавшимся резким его опусканием возникает открытый морской бассейн, распространившийся далеко за пределы Большого Донбасса.

По имеющимся данным, Воронежский и Украинский кристаллические массивы в карбоне были захвачены общим опусканием Русской платформы; здесь происходили периодические накопления и размыв осадков, обусловленные колебательными движениями крупных участков земной коры. При общих трансгрессиях кристаллические массивы служили областями аккумуляции осадков, а при регрессиях они становились областями денудации. Области денудации, откуда осадки сносились в прогиб Большого Донбасса, были расположены где-то далеко на юго-западе и северо-западе от прогиба.

Связанные с погружением юго-восточной части Большого Донбасса каменноугольные образования характеризуются постепенно нарастающей перемежаемостью слоев песчаников, известняков и сланцев, включающих пласты и прослойки угля. Чередование этих слоев зависело от ритмичности колебаний береговой линии на фоне длительного прогибания всей площади бассейна.

Отложения визейского и наюрского веков нижнего карбона особенно богаты органическими остатками; они представлены песчаниками и темно-серыми глинистыми сланцами с прослоями сапропелитов и каменных углей в бортовых частях впадины закрытого Донбасса. Есть основания полагать, что в закрытой центральной, более глубокой части впадины

были особенно благоприятные условия для нефтеобразования в глинистых породах и нефтенакпления в песчаниках, обладающих хорошими коллекторскими свойствами.

Карст в известняках и доломитах нижнекаменноугольного возраста (долины рек Самары, Волновахи), а также конгломераты в свитах  $S^5_1$  и  $S^2_2$  (на северном крыле Амвросиевской антиклинали) показывают, что южные окраины открытой части Донбасса испытывали значительное поднятие в конце нижнего и в начале среднего карбона. В это время произошло поднятие и северо-восточного борта Днепровско-Донецкой впадины, примыкающей к Воронежскому кристаллическому массиву. Это подтверждается отсутствием на всей площади северо-восточного борта впадины отложений среднекаменноугольного возраста, перерывом в осадконакоплении и залеганием отложений перми и триаса на породах нижнего карбона с резким угловым несогласием. На всей же остальной части Днепровско-Донецкой впадины распространены отложения среднего карбона.

Можно предположить, что в среднекаменноугольную эпоху происходило перемещение молодых подземных вод от южных областей раскрытого залегания отложений девона и нижнего карбона в сторону центральных частей прогиба. Все это привело к региональной миграции подземных вод, обусловившей аккумуляцию нефти и формирование ее залежей.

В процессе осадконакопления и формирования водоносных и газонефтеносных горизонтов региональная разгрузка палеозойских флюидов осуществлялась через нарушения, возникавшие при опускании прибортовой зоны Прикаспийской впадины. Одновременно с этим, при формировании флексур, возникли и зоны разгрузки местного значения. Следовательно, оптимальное накопление нефти в отложениях девона и нижнего карбона Большого Донбасса приурочено к среднекаменноугольной эпохе.

В конце верхнекаменноугольной эпохи, в уральскую фазу тектогенеза, произошло поднятие центральной части Днепровско-Донецкой впадины, а также центральной и южной частей Донбасса, что вызвало образование тектонических региональных разломов и брахиантиклинальных складок в осадочной толще пород.

Можно предполагать, что на этом этапе геологической истории уже сформировался Донецкий артезианский бассейн с мощной водонапорной системой. Основная область питания бассейна находилась, по-видимому, в пределах Украинского кристаллического массива, покрытого в значительной части каменноугольными отложениями.

Величина напора подземных вод в водоносных горизонтах Донецкого бассейна определялась разницей отметок области питания и мест разгрузки подземных вод. Огромное значение для разгрузки напорных водных растворов имели региональные дизъюнктивные нарушения и сопряженные с ними ослабленные приконтактные зоны и оперяющие эти разломы трещины, в пределах которых часто локализуется рудная минерализация. К этим местам разгрузки перемещались глубинные водные растворы, распыляясь по порам горных пород, зияющим трещинам и разломам. Продуктами разгрузки глубинных вод являются жилы и включения различных минералов. Возрастные соотношения жил и прожилков показывают, что процессы образования минералов в условиях открытого Донбасса носят прерывистый (пульсирующий) характер, обусловленный периодической активизацией ослабленных приконтактных зон, разломов и трещин.

В верхнекаменноугольной эпохе выделяются два последовательных этапа, связанные с деятельностью глубинных термальных вод: образование карбонатных и кварцевых жил.

Образование карбонатных жил в пределах Донецкого бассейна связано с разгрузкой глубинных углекислых вод, сформировавшихся в области Украинского кристаллического массива, в сфере верхнегерцинских магматических проявлений. Оно широко распространено в

Донбассе среди девонских и каменноугольных пород различного состава, а также среди подстилающих их докембрийских гранитов и наблюдается в виде карбонатных прожилков и скоплений (гнезда, линзы и т. п.). Наиболее ярко процессы карбонатизации пород проявились в зоне дробления Волновахского разлома, где обломки гранитов и сиенитов сцементированы кальцитом и анкеритом. Мощность зоны дробления, проработанной карбонатами, в отдельных случаях достигает 8—10 м.

Девонские и каменноугольные известняки, доломиты и песчаники часто развиты сетью трещин, заполненных кальцитом, а иногда арагонитом. Особенно характерно выполнение трещин вторичными карбонатами в известняках нижнего карбона, отличающихся грубой слоистостью и извилистыми плоскостями напластования. В таких известняках наблюдаются карбонатные жилы и прожилки, главным образом по плоскостям напластования и трещинам отдельности. Жилы кальцита достигают мощности 0,5 м.

Меньшее количество трещин, заполненных карбонатами, встречается в глинистых известняках, переслаивающихся с глинистыми сланцами. Очевидно, такие породы менее благоприятны для миграции растворенных карбонатов. В открытой части Донбасса в верхнекаменноугольную эпоху интенсивно проходила миграция карбонатных водных растворов, образовавших четко выделяющуюся зону карбонатизации.

Миграция карбонатных растворов, вызвавшая выполнение кальцитом, доломитом, анкеритом и арагонитом многочисленных трещин и пустот в различных породах, происходила и в дальнейшем в течение длительного времени. Однако она была менее интенсивной и уже не представляла собой единого, связанного процесса.

Образование кварцевых жил произошло в результате поднятия минералообразующих растворов с глубин по ослабленным приконтактным тектоническим зонам и по крупным разломам. Далее эти растворы распространялись по трещинам оперения, брекчированным зонам, зонам смятий и многочисленным квиважным трещинам песчаников, песчано-глинистых и реже углистых сланцев.

Наблюдения за пересечениями жил показывают, что процессы кварцевого минералообразования были длительными и разновременными. Наиболее интенсивно они проявились после образования карбонатных жил, т. е. в последующий период разгрузки термальных вод. Это подтверждается пересечением карбонатных жил кварцевыми как в районе Волновахского разлома, так и в центральных частях открытого Донбасса.

Наложение кварцеобразующих растворов на карбонатные жилы отмечалось также в пределах Северной антиклинали (с. Малоивановка), где известна кварцево-кальцитовая жила, залегающая в известняках свиты  $S^5_2$ . Эта жила местами достигает мощности 0,4—0,5 м и состоит в основном из массы кальцита, в котором включены отдельные кристаллы кварца, нередко образующие скопления в виде расплывчатых гнезд и стяжений, иногда метасоматически замещающих кальцит.

Кварцево-карбонатные жилы встречаются также в районе Нагольного кряжа, где карбонаты представлены анкеритом и содержатся примерно в равных количествах с кварцем или преобладают. Наложение кварцевых растворов на карбонатные жилы наиболее ярко проявляется в районе сопряжения Приазовского кристаллического массива с открытой частью Донбасса. Оно выражается в разъедании карбонатных скоплений кварцем и прослеживается в виде секущих кварцевых жил и мелких жилок.

На интенсивную миграцию термальных вод, обогащенных кремнекислотой, и на ее переотложение в районе контакта Приазовского кристаллического массива с Донецким бассейном указывает жила кварца, выходящая по широтному сбросу от с. Стыла по направлению к так называемым воротам на р. Кальмиус. Здесь кварцевая жила прослеживается на протяжении более 10 км. Встречаются вымытые глыбы кварцевой массы

весом в несколько десятков, а возможно и сотен тонн. Жильный кварц широко распространен в южной части Донбасса; он встречается в девонских аркозовых песчаниках и нижнекаменноугольных известняках.

К началу пермского периода угленакопление на территории Большого Донбасса прекратилось. Прибрежно-болотный режим сменился режимом пустынного побережья усыхающего морского бассейна. Центральная часть Днепровско-Донецкой впадины в пермский период испытывала медленное погружение, что привело к накоплению в ней мощной пестроцветной толщи (до 1000 м) континентальных осадков.

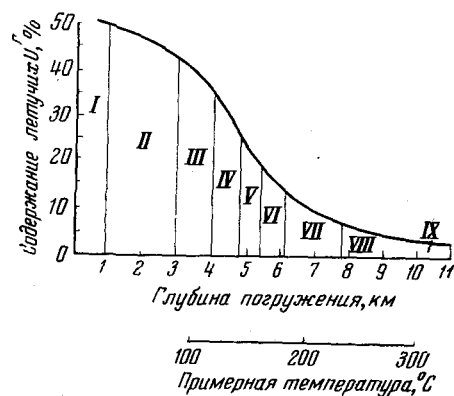


Рис. 44. Распределение углей различных марок в зависимости от глубины погружения и температуры (по В. С. Попову и др.)

Угли: I — буровые, II — длиннопламенные, III — газовые, IV — паровично-жирные, V — коксовые, VI — паровично-спекающиеся, VII — тощие, VIII — антрациты, IX — графитизированные (?) антрациты

Опускание всей этой области в предверхнепермскую эпоху и захоронение осадков среднего карбона под более молодыми отложениями создали исключительно благоприятные условия для аккумуляции природного газа. В последнее время выявлены промышленные залежи газа в верхневизейских отложениях (села Михайловка и Зачепиловка). Более глубокое погружение испытала открытая часть Донбасса. В районе Бахмутской котловины, например, общая мощность нижнепермских отложений составляет около 3000 м. Они представлены внизу медистыми песчаниками и доломитизированными известняками, а выше — гипсами и штоками каменной соли.

Мощная свита медистых песчаников, по-видимому, сформировалась за счет речных водных потоков, поступавших с эродируемых структур Украинского кристаллического массива, где широко развиты изверженные породы, содержащие в рассеянном виде медь. Из водных растворов, богатых медью и попавших в условия более застойного режима и восстановительной обстановки, осаждались металлы; так возникало местное обогащение медью. В дальнейшем, в связи с миграцией подземных вод, происходило перераспределение меди в пластах, формирование в отдельных дизъюнктивных и пликвативных структурах меднорудных залежей типа Картамышской, Клиновской, Берестянки и др.

В конце нижнепермской эпохи органическое вещество осадочной толщи Большого Донбасса претерпело значительные изменения в связи с повышением температуры, определяющейся глубиной погружения угленосных и битуминозных пород (рис. 44). Это отчетливо видно на примере открытой части Донбасса и прилегающих к нему территорий (рис. 45). Так, в северо-западном направлении в углях увеличивается процент летучих веществ, а еще дальше, в Днепровско-Донецкой впадине, есть месторождения горючего газа и нефти. Наименьшее содержание летучих веществ отмечается в углях центральной, глубоко эродированной части Донбасса (В. П. Козлов, 1958 г.). Здесь в порах углей глубоких горизонтов сохранились газообразные продукты углефикации ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , иногда  $\text{H}_2$ ) и высокоминерализованные водные растворы.

В верхней перми произошло резкое поднятие территории; при этом лагунно-морской режим сменился озерно-речным. В пресноводном бассейне

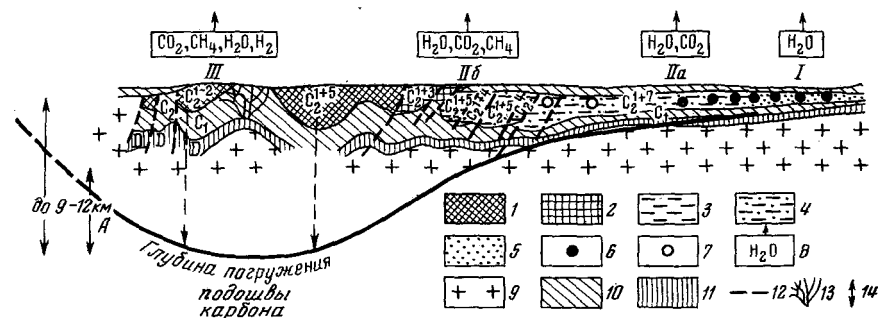


Рис. 45. Схема регионального метаморфизма органического вещества в районе Донбасса (по А. И. Германову и др.)

1 — антрациты; 2 — тощие и паровично-спекающиеся угли, частично антрациты; 3 — паровично-жирные и коксовые угли; 4 — длиннопламенные газовые и бурые угли; 5 — бурые угли; 6 — нефтепроявления; 7 — газопроявления (углеводороды); 8 — состав газов, возникших при региональном метаморфизме органического вещества; 9 — кристаллические породы; 10 — отложения нижнего карбона; 11 — девонские отложения; 12 — линии тектонических нарушений; 13 — жильные фации, наблюдаемые и предполагаемые; 14 — вертикальный интервал развития существенного катагенеза в глубинах прогиба в условиях формирования регионального перемещения хлоридных рассолов (зона новообразований кварцита, серицита, хлорита, а в более глубоких частях прогиба — альбита и турмалина). I — зона слабого метаморфизма органического вещества с образованием бурых углей, нефтей,  $\text{H}_2\text{O}$  и, возможно, углеводородных газов; IIa — зона проявления промежуточных газов на стадии метаморфизма ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , битумы и углеводородные газы); IIб — зона проявления промежуточных газов на стадии метаморфизма ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и, возможно, более сложные углеводороды); III — зона антрацитизации органического вещества с выделением  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ .

интенсивно отлагались пестроцветные осадки, особенно красноцветные псаммиты. Открытая часть Донбасса испытывала более интенсивное поднятие и стала в дальнейшем областью денудации.

Предтриасовое (ифальцское) горообразование в пределах Донбасса проявилось наиболее сильно и оказалось весьма благоприятным для формирования сурьмяно-ртутных, свинцово-цинковых, медных, железистых и других руденений. Имеющиеся данные позволяют утверждать, что рудообразование в ифальцскую тектоническую фазу связано с глубинной разгрузкой термальных водных растворов в подготовленные к этому времени геоструктуры с благоприятными геохимическими обстановками. К таким геоструктурам следует отнести Главную антиклиналь, к которой приурочены группы полиметаллических месторождений Нагольного кряжа и Никитовское ртутное месторождение. Эти месторождения, очевидно, имеют общий генезис, что признается многими исследователями.

До начала ифальцской фазы орогенеза, т. е. до первых этапов внедрения водных терм сложного состава в осадочный палеозойский комплекс, Главная антиклиналь уже представляла собой положительную структуру субширотного направления, приподнятую относительно Бахмутской и Кальмиус-Торецкой котловин. Здесь в обстановке относительно закрытых структур и очень слабого водообмена были развиты воды типа газонефтеносных месторождений, аналоги которых выявлены в настоящее время к северо-западу и западу от открытого Донбасса.

Для разреза палеозоя наиболее характерными по составу были, вероятно, хлоридно-сульфатные и хлоридные воды с повышенными минерализацией и содержанием сероводорода; последний формировался в результате взаимодействия сульфатных подземных вод с углеводородами.

Интенсивная дислоцированность каменноугольных отложений, приуроченность полиметаллического и сурьмяно-ртутного руденений к сводовой части Главной антиклинали и зонам интенсивной трещиноватости показывают, что тектонически ослабленные зоны были основными кол-



лекторами рудообразования. Очевидно, положительные структуры Донбасса (типа Главной антиклинали) уже в конце герцинской фазы были благоприятными аккумуляторами сероводорода, сыгравшего основную роль в осаждении металлов из разгружающихся водных растворов.

Поскольку металлы и сульфидная сера не могли поступать из одного и того же источника, можно полагать, что металлы мигрировали в водной среде при отсутствии сероводорода. Известно, что при совместном нахождении в водном растворе сероводорода, его производных ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) и тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) происходит образование труднорастворимых сульфидов, неспособных к миграции.

Обогащение водных растворов металлами (Pb, Hg, Sb, Zn, Mo, Fe и др.) происходило при активной миграции последних путем непосредственного извлечения из накопившихся при дифференциации магмы газообразных продуктов, а также из водовмещающих осадочных пород.

Активизация водных растворов могла произойти вследствие внедрения в осадочную толщу девона и карбона интрузии кислой магмы, с которой генетически связано рудообразование в Большом Донбассе. Внедрение магмы резко изменило тепловой режим боковых пород, увеличило агрессивность водных растворов, т. е. их способность выщелачивать и растворять металлы. Очевидно, выпадение в осадок рудообразующих минералов происходило при взаимодействии глубинных растворов, обогащенных металлами, в резко восстановительной (сероводородной) обстановке, ранее подтопленной в закрытых структурах верхней части земной коры.

В осевой части Главной донецкой антиклинали высокотемпературные водные растворы активно внедрялись в осадочные породы палеозойского возраста. Процессы рудообразования, связанные с деятельностью глубинных растворов, зависели от физико-химических особенностей среды, в которой они протекали, были длительными и проявлялись в несколько стадий.

Первая стадия рудной минерализации — основная и самая продолжительная по времени, относится к предтриасовому (пфальцскому) горообразованию. Металлоносность этой стадии обусловлена генетически самостоятельными процессами, образовавшими следующие основные типы рудной минерализации: свинцово-цинковый, сурьмяно-ртутный, медный и железорудный.

Свинцово-цинковая минерализация приурочена в основном к кварцево-анкеритовым брекчиевым жилам Нагольного кряжа, сложенного толщами нижнего (свита  $\text{C}_5^1$ ) и среднего карбона (свиты  $\text{C}_2^1$ ,  $\text{C}_2^2$  и  $\text{C}_2^3$ ). Широкое развитие в различных породах (глинистых и песчано-глинистых сланцах, плотных песчаниках, окварцованных карбонатных толщах) тектонических и ослабленных приконтактных зон обусловило рассеивание свинцово-цинковой и других минерализаций по многочисленным каналам, по которым металлоносные растворы поднимались к верхней части антиклинальной структуры.

В районе с. Нагольного шахтой «Вечерняя» на глубине 70 м вскрыто пять кварцево-анкеритовых маломощных жил со свинцово-цинковым оруденением. Главная шахта рудника «Капитальная» глубиной 125 м вскрыла шесть жил мощностью до 1,2 м. Жилы в основном кварцевые со свинцово-цинковым оруденением. В пределах этого рудного тела по скв. 5 и 35, пробуренным глубже жил «Вера» и «Варвара», было установлено наличие трещин, заполненных рудной минерализацией до глубины 300—370 м.

В районе Есауловского рудного поля горными выработками вскрыт ряд кварцево-анкеритовых жил, имеющих массивную текстуру и отличающихся богатым оруденением. Рудное выполнение жил содержит главным образом сфалерит и галенит, реже буланжерит, бурнонит, блеклые руды, халькопирит, пирит. Отдельные анализы руд показывают большое содержание серебра, связанного с галенитом, и присутствие золота.

По простиранию рудные жилы прослежены на 500 м. Мощность жил резко варьирует — от 5 см до 3 м. По скважинам оруденение прослежено до глубины 200 м. Одна глубокая структурная скважина пересекла рудный прожилок мощностью 5 см на глубине 461 м. Оруденение на этой глубине представлено галенитом и сфалеритом.

Прожилки и вкрапленники галенита и сфалерита в сопровождении арсенопирита, пирита и других сульфидных минералов, представляющих собой отложения мигрировавших в прошлом водных растворов, встречаются во многих местах Донецкого бассейна — в Бахмутской впадине, на контакте Украинского кристаллического массива с Донбассом и Днепровско-Донецкой впадиной, в Роменском куполе и др.

Вкрапленность свинцового блеска и цинковой обманки наиболее характерна для карбонатных пород (известняков, доломитов), залегающих на перегибах антиклинальных складок. Наличие карбонатных пород, приуроченных к зонам смятий или к ядрам куполовидных складок, — благоприятный фактор концентрирования сульфидного оруденения.

Сурьмяно-ртутная минерализация сосредоточивается в мощных кварцитовых песчаниках среднего карбона (свиты  $\text{C}_2^2$  и  $\text{C}_2^3$ ) Никитовского рудного поля по оси Главной донецкой антиклинали. Сводовая зона этой части антиклинали осложнена рядом брахиантиклинальных куполовидных складок и разбита сетью сбросов.

Простирание рудоносной тектонической зоны почти широтное, падение на юго-юго-восток — под углом 45—75°. Вдоль этой зоны по лежащему боку пласта песчаников прослеживается пластовое оруденение; к диагональным трещинам также приурочено оруденение.

Морфологически в пределах открытого Донбасса выделяются вкрапленное, штоквертовое и сплошное массивное оруденения; последнее слагает большую часть рудных жил. В минералогическом составе руд преобладают киноварь и стибнит, в меньшем количестве встречаются пирит, арсенопирит, гидраты железа, сурьмяные охры и др. Из жильных минералов преобладают накрит и кварц, реже встречаются кальцит, гипс и сидерит.

Последовательность выделения минералов следующая: накрит, кварц, стибнит, киноварь, пирит. Сульфидная ассоциация рудных минералов Никитовского рудного поля, а также отдельные находки ртутного оруденения в верховье балки Железной (верхняя часть свиты  $\text{C}_2^3$ ), в пределах Нагольного кряжа (Семеновский Бутор, свита  $\text{C}_2^2$ ) и в других местах указывают на общий генезис всей металлоносной зоны Главной донецкой антиклинали.

Медная минерализация связана с толщей медистых песчаников, сланцев и известняков нижней перми, развитых в Бахмутской котловине. Наблюдаемая вкрапленность медных минералов почти во всех случаях связана с углистыми и растительными остатками. Минералогически руды представлены медной зеленью, медной синью и редкими, иногда едва заметными кристаллами халькозина.

Резко отличный характер носят медные оруденения, связанные с известняками. Примером может служить месторождение Берестянка. Здесь руда образует равномерную вкрапленность в пластах слегка песчанистых известняков, прослеживающуюся на значительное расстояние как по простиранию (до 2000 м), так и на глубину (до 500 м). Среди рудных минералов в убывающем порядке встречаются халькозин, малахит, азурит, халькопирит, барнит, ковеллин, пирит.

Особое место занимает сульфидная минерализация меди, свинца и цинка в известняках пермской доломитовой толщи. По наблюдениям автора, медно-свинцово-цинковое оруденение, приуроченное к пластам известняков, прослеживается от с. Покровское до пос. Викторовка на протяжении 33 км и продолжается далее в обе стороны по простиранию. Рудные минералы чаще всего наблюдаются в виде мелкой вкрапленности, реже образу-

ют тонкие жилки. Из сульфидов встречаются галенит, реже халькопирит, борнит, пирит и отдельные кристаллы цинковой обманки.

Известняки, вмещающие руду, имеют неравномерно зернистое сложение и носят следы внедрения глубинных гидротерм — они частично перекристаллизованы и доломитизированы. Эти явления особенно отчетливо выражены на участках с повышенной концентрацией сульфидов.

Таким образом, сульфидная минерализация меди, свинца и цинка в известняках Бахмутской котловины есть следствие длительной циркуляции термальных водных растворов по трещинам и порам.

Железородная минерализация в виде основных двух разностей, пирита и марказита, встречается в Донбассе в отложениях почти всех горизонтов: от песчаников девона до песчано-глинистых пород кайнозойского возраста. Однако крупные концентрации колчедана связаны исключительно с отложениями карбона.

По-видимому, часть серного колчедана образовалась в отложениях карбона в период углеобразования при глубоком погружении и в резко восстановительной обстановке, а другая часть — в более поздний период, при воздействии геоструктурных и палеогеогеологических факторов.

Серный колчедан периода углеобразования наблюдается в виде дисперсно-рассеянных минералов, порошкообразных налетов и псевдоморфоз по окаменелым стволам деревьев и мелким растительным остаткам. Псевдоморфозы пирита по растительным остаткам часто показывают сохранившуюся ячеистую структуру, что связано с ранним, предшествовавшим гниению дерева замещением пор металлом. Серный колчедан эпигенетического генезиса встречается в трещинах различной ширины и протяженности, пересекающих угольные залежи и вмещающие их породы в различных направлениях, что свидетельствует об образовании трещин после формирования пластов угля.

Предтриасовые тектонические движения и связанное с ними проникновение глубинных водных растворов оказали благоприятное воздействие на аккумуляцию сульфидных минералов (в частности, серного колчедана) в трещинах и породах палеозоя. С глубоким проявлением деятельности водных растворов, очевидно, и следует связывать первый этап формирования в Донбассе железородной минерализации трещинного и вкрапленного типов.

В триасе прогиб Большого Донбасса служил областью накопления разнообразных фациальных осадков, что связано со сложными колебательными движениями земной коры. Они выразились в поднятии южных и юго-восточных частей прогиба и опускании его северо-западных окраин. Поднятия оживили в области сноса эрозионную деятельность рек и усилили накопление континентальных песчано-глинистых отложений. В зоне прогибания Днепровско-Донецкой впадины развиты отложения морского побережья, речные и озерные осадки и образования временных потоков, которые сменяли друг друга в пространстве и во времени.

В верхнем триасе в связи с более резким опусканием северо-западных окраин открытой части Донбасса отложение пестроцветных осадков прекратилось, однако стали накапливаться грубозернистые пески, песчаники и галечники, переслаивающиеся с пластами и линзами серых глин и алевролитов с массой растительных остатков и буроугольного угля. В самом конце периода произошли складчатые тектонические движения, что обусловило угловое несогласие между отложениями триаса и юры на западной окраине открытого Донбасса.

Общее поднятие, наметившееся в конце триаса и вызвавшее полную регрессию моря на площади Днепровско-Донецкой впадины, сменилось в начале юрского периода новым погружением и трансгрессией, захватившей южную часть впадины. Более северная ее часть оставалась возвышенным районом суши, с которого происходил снос терригенного материала.

В юрском периоде для Днепровско-Донецкой впадины был характерен

разнообразный и сложный геотектонический режим; это создавало различия в мощностях и фациально-литологическом облике отложений. Если в нижнеюрскую эпоху на севере впадины происходили размыв суши и снос терригенных пород, то позднее, начиная с келловей, эта область испытывала погружение и служила зоной морского осадконакопления.

В северо-западной части открытого Донбасса в юрский период (верхний лейас, нижний и верхний байос, нижний бат) происходила двукратная смена морских фаций континентальными. Песчано-глинистый материал, слагающий юрские толщи на периферии открытого Донбасса, сносился с центральной и восточной частью Донецкой складчатой структуры. Мощность юрских отложений увеличивается с юга на север от нескольких до 350 м, редко более.

Высоко поднятая к началу нижнего мела область Большого Донбасса в течение почти всей нижнемеловой эпохи служила источником сноса для краевой части обширного морского бассейна, расположенного от нее к северу и северо-востоку. В это время палезойский массив открытой части Донбасса представлял собой сушу и испытывал незначительные орогенетические движения, собравшие в мелкие складки мезозойские толщи и осложнившие структуру палеозойских отложений. К фазе киммерийской складчатости (от верхней юры до сеномана) относится возникновение системы первого диагонального экзокливажа. В это же геологическое время происходило формирование Доно-Медведицкой структуры.

Верхнемеловая эпоха характеризуется общим опусканием территории Большого Донбасса и развитием широкой морской трансгрессии. Режим неглубокого, открытого морского бассейна сохраняется в Днепровско-Донецкой впадине в течение почти всего верхнего мела. Несколько по-иному происходило накопление верхнемеловых осадков в открытой части Донбасса, где трансгрессии неоднократно сменялись поднятиями, при общем режиме опускания. Отложения верхнего мела мощностью 4—100 м представлены песчанистыми мергелями с включениями кремневой гальки, глауконитовыми песками и спонгилитами.

Послемеловая регрессия вызвана крупными горообразовательными движениями ларамийской фазы складчатости (конец верхнего мела и начало палеогена), с которой связаны магматическая деятельность, проявившаяся в виде внедрения андезитов и базальтов в осадочные палеозойскую и мезозойскую толщи, а также оптимальная, наиболее выраженная миграция флюидов. Миграция нефти и горючего газа из верхнедевонских и каменноугольных отложений в лежащую выше толщу осадков происходила по дизъюнктивным нарушениям, вызванным главным образом соляной тектоникой. При этом нефть скапливалась непосредственно в районах соляных куполов или в структурах, связанных с ними, а газ мигрировал на большие расстояния и концентрировался в благоприятных структурных зонах, какими являются прежде всего центральная повышенная часть Днепровско-Донецкой впадины и ее окраины.

Начало третичного периода на территории Большого Донбасса совпало с проявлением ларамийской фазы складчатости. В это время территория Донецкой впадины представляла собой сушу, подвергавшуюся интенсивным процессам денудации.

Трансгрессии палеогенового (с северо-востока) и неогенового (с юга) морей резко изменили геологическую и гидрогеологическую обстановку складчатого Донбасса. Это выразилось прежде всего в общем погружении структуры и образовании почти сплошного чехла третичных осадков, что приостановило подток поверхностных вод в складчатую толщу структуры. Третичные отложения представлены песками, глинами или мергелями, их мощность порядка 85 м.

После понтического века произошел довольно резкий подъем территории, затем она была расчленена глубокими эрозионными долинами. Глубокий дренаж в послетретичное время способствовал развитию карста в кар-

бонатных породах. В этот период на значительной части Донбасса в зону активного обмена подземных вод с поверхностными была вовлечена вся толща пород (девонских, каменноугольных, пермских, триасовых, юрских, меловых и третичных).

В дальнейшем установившийся здесь резко континентальный пустынный климат способствовал уменьшению дренажа подземных вод в результате выполнения древних доледниковых впадин и речных долин водоупорными красно-бурими глинами. Процессы континентального осадкообразования выразились в отложении красно-бурых глин, в настоящее время мощным чехлом (до 20 м) залегающих на каменноугольных, меловых и третичных породах. Эти глины принадлежат к региональным образованиям, занимающим водораздельные пространства открытой части Донбасса. В ледниковый период красно-бурые глины были перекрыты лёссовидными суглинками, имеющими также региональное распространение; их мощность — 0,3—5 м. Размыв пород в послеледниковый период происходил в основном по долинам рек и сложной системе балок.

Отличительная черта палеогидрогеологических условий складчатого Донбасса в кайнозойскую эру — это довольно интенсивная и длительная миграция межпластовых подземных вод, оказавших существенное влияние на формирование сульфидной минерализации эпигенетического (инфильтрационного) типа. Созидательная и разрушительная деятельность подземных вод в кайнозой, связанная с формированием отдельных структур и тектоническими особенностями изучаемой территории, обуславливалась колебательными движениями земной коры (альпийский орогенез). Они выразились в опускании и поднятии отдельных частей Донецкой складчатой структуры, что приводило к резкому изменению режима водоупорной системы рассматриваемого региона. Анализ палеогидрогеологических условий Донбасса позволяет в кайнозой выделить два основных типа деятельности подземных вод: образование сульфидного оруденения и образование бурых железняков.

Сульфидное оруденение возникло в результате сложных гидрогеологических процессов, связанных с активным участием поверхностных и подземных вод не только в рассеянии, но и в концентрации железа, молибдена, скандия и других металлов.

Можно утверждать, что изменение водного и газового режима отдельных структур происходило прежде всего при внедрении в их закрытые части более молодых сульфатных вод метеорного происхождения. С одной стороны, эти воды приводили к опреснению (частичному или полному) засоленных водоносных горизонтов, а с другой — к окислению углеводородов, постепенному превращению углеводородных залежей в метаново-сероводородные и, наконец, в чисто азотные.

Таким образом, сероводород, играющий главную роль в образовании руд железа, молибдена, скандия и других металлов, мог формироваться только в закрытых структурах при медленной миграции более молодых вод, обусловившей привнос сульфатов, необходимых для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Этот биохимический процесс переноса сульфатной серы в сероводород хорошо изучен.

Очевидно, под действием сероводорода, содержащегося в природных газах раскрывающихся структур, произошло образование сульфидной минерализации путем восстановления рудообразующих металлов, переносимых подземными водами. Присутствие в неокисленных рудах больших количеств пирита и тесная ассоциация его с органическим веществом (твердые битумы, угли, растительные остатки) свидетельствуют о их парагенетической связи с глубинными водными растворами, обогащенными железом. На участках скопления сульфидов битуминозность и угленосность пород резко возрастают.

Об эпигенетическом (инфильтрационном) характере сульфидов в песчаниках, алевролитах и углях Донбасса говорит ряд фактов: скопление

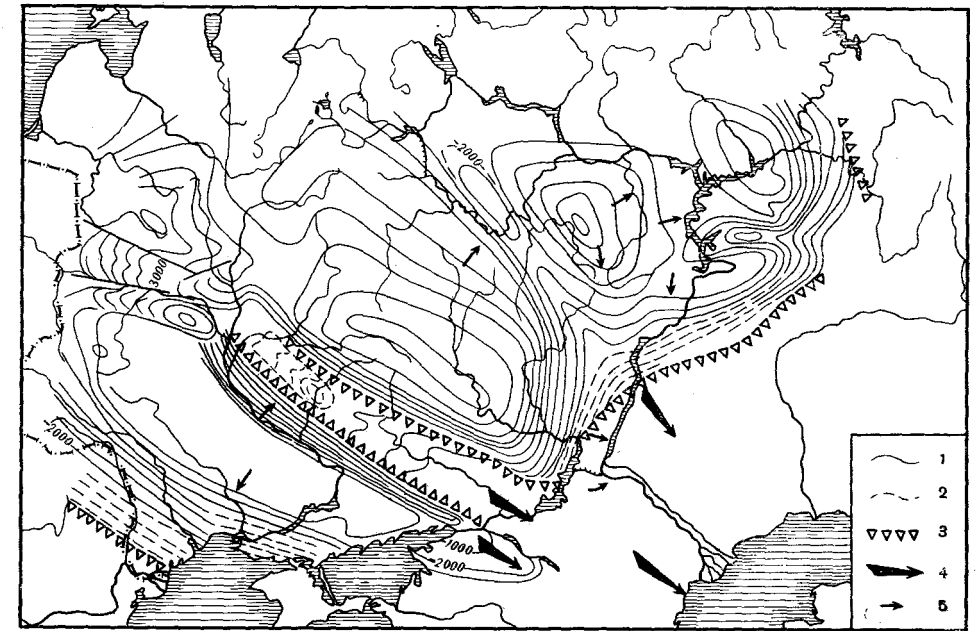


Рис. 46. Схема стока подземных вод на территории Большого Донбасса и сопредельных районов.

1 — изогипсы поверхности кристаллического фундамента; 2 — то же, предположительно; 3 — относительно крутые склоны; 4 — региональные направления движения подземных вод (в различных водоупорных комплексах); 5 — местные направления движения подземных вод

пирита по трещинам отдельностей и ветвящимся трещинам внутри пластов, ассоциация твердых битумов с эпигенетическим пиритом, вкрапленное распространение сульфидов в водопроницаемых породах, наличие оруденения в нескольких стратиграфических горизонтах одной и той же структуры.

Все эти факты указывают на значительную роль подземных вод в формировании рудных концентраций. При этом тектонические структуры (дизъюнктивные дислокации, купола с пологими крыльями, моноклинали и др.) следует считать одним из наиболее важных факторов локализации сульфидных концентраций, контролирующих движение глубинных подземных вод.

Можно утверждать, что Украинский щит и Воронежская антеклиза, благодаря раскрытости и выклиниванию в их сторону всех стратиграфических горизонтов палеозоя как в прошлом, так и теперь, играют решающую роль в пополнении и регулировании количества подземных вод Большого Донбасса. Известно, что в области развития гранитов и покрывающих их осадочных комплексов пород в пределах указанных кристаллических структур формируются воды малой минерализации преимущественно гидрокарбонатного и, реже, сульфатного типов с резко окислительным потенциалом. Такие воды способны легко выщелачивать металлы из горных пород и переносить их на значительные расстояния. Относительно повышенные содержания металлов в палеозойских и мезо-кайнозойских породах, слагающих структуры Большого Донбасса, могли привести к дополнительному обогащению пластовых вод за счет выщелачивания этих металлов из водопроницаемых песчаных и песчано-глинистых отложений.

Анализируя гипсометрические особенности поверхности кристаллического фундамента (рис. 46), можно видеть, что сток подземных вод следует от области питания — Украинского кристаллического щита и Воронежской антеклизы по склонам к осевой части синклиналичных структур Большого

Донбасса, а затем поворачивает в сторону Прикаспийской впадины. Большая разность абсолютных отметок поверхности кристаллических пород Украинского щита и Воронежской антеклизы, с одной стороны, и Прикаспийской впадины, с другой, кристаллический фундамент которой погружен более чем на 12 км, создает благоприятные условия для региональной миграции подземных вод в юго-восточном направлении.

Тектонические подвижки в значительной степени способствовали интенсивности миграции подземных вод, направляя их движение не только по порам, но и по возникавшим трещинам и разломам. При этом наиболее интенсивное движение подземных вод должно было происходить в поперечных и продольных зонах сочленения и полостях отдельных разломов.

Поперечные зоны сочленения представляют собой области развития поперечных сбросов или флексур — это естественные границы между положительными и отрицательными структурами (часто блоками). Продольные зоны сочленения — это крупные разломы северо-западного простирания, отделяющие Большой Донбасс от Украинского щита и Воронежской антеклизы.

Большое значение в миграции подземных вод имеют зоны брекчирования и мелких трещин, часто оперяющих продольные, диагональные и поперечные тектонические нарушения (сбросы и надвиги), а также тектонические флексуры и ослабленные приконтактные участки пород. Такие структуры, представляя собой основные пути миграции растворенных в воде газов и металлов, были наиболее благоприятны для рудообразования.

Таким образом, раздробленность палеозойских и мезо-кайнозойских пород увеличивает их проницаемость и тем самым способствует более легкому проникновению в них вод, содержащих железо, молибден и другие металлы, а при наличии восстановителей (сероводорода и реагирующего органического вещества) и сорбентов (органических и неорганических) — локализации в них металлов.

Бурые железняки в открытой части Донбасса связаны главным образом с каменноугольными породами. В образовании их решающую роль играли процессы окисления сульфидов, а также экзогенного метасоматоза.

Доказательством роли процессов окисления служат стяжения, линзы и вкрапленности серного колчедана, наблюдаемые среди отложений карбона в глубоких частях Донецкой структуры, не затронутых или мало затронутых процессами выветривания. В условиях открытого Донбасса известны примеры, когда сульфиды железа и меди переходят в верхних частях разреза в окисленные железные руды (Красный Сулин, Стылы-Каракубы) и медные руды (Картамыш).

На процессы экзогенного метасоматоза указывают оруденелые с поверхности известняки, песчаники и сланцы карбона, широко распространенные в открытой части Донбасса. Метасоматоз обуславливается воздействием подземных вод, получавших железо из тех же отложений карбона (песчаников, известняков и сланцев), в которых оно находилось в рассеянном виде. Можно допустить поступление железа и сверху — из отложений, позднее уничтоженных эрозией. Региональные процессы выветривания дают большое число различных минералогических новообразований. Однако этот вопрос требует специального рассмотрения.

### НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССАХ

Среди работ зарубежных авторов наибольшей известностью в области изучения глубинных рудоносных процессов пользуются исследования американских геологов Лингрена, Грейтона, Боуэна, Феннера, Холмса, Эммонса и др. Однако, наряду с определенными достижениями и разработкой новых вопросов в области эксперимента, их теоретические обобщения

в большинстве случаев были сделаны без достаточного учета природных условий.

Рассматривая вопрос о движущей силе рудообразующих растворов, зарубежные геологи подходят к изучаемым явлениям весьма односторонне, не учитывая физико-химических условий на различных глубинах и не связывая движение растворов с окружающими геологическими явлениями.

Анализируя различные типы гидротермальных месторождений с механической точки зрения, они пытаются частные примеры распространить на все месторождения, подбирая лишь те факты, которые подкрепляют то или иное предвзятое положение. Вопрос об образовании трещин в связи с изменением напряжений в окружающей среде также остается нерассмотренным. Основное положение Холмса (Holms, 1937 г.) — внедрение готовых рудоносных растворов по крупным разломам в земной коре из подкорковых магматических очагов — противоречит генетической связи с конкретной геологической обстановкой, в которой происходит формирование месторождений. Такая постановка вопроса только уводит от правильного разрешения поставленной проблемы, а именно — всестороннего геологического исследования рудных месторождений.

В последние годы в зарубежной литературе с более прогрессивных позиций выступил ряд исследователей. Так, например, Рамдор (Ramdohr, 1953) показал, что метаморфизм при температуре 200—400° С создает такие условия, которые имитируют нормальный гидротермальный процесс; Андреатта (Andreatta, 1954) экспериментальными работами установил перемещение вещества в форме водного раствора при тектоническом метаморфизме.

Исследованиями Ф. Торнера (1951) убедительно доказано, что главными агентами метаморфизма, а следовательно, и рудообразования являются гидростатическое и одностороннее давление, температура и активность водных растворов. При этом огромное значение имеет исходный состав и физическое состояние осадков или пород до метаморфизма.

Идеи советских специалистов, в отличие от зарубежных геологов, базируются на более правильных естественноисторических позициях. И хотя вопрос о процессах рудообразования все еще остается открытым, уже можно отметить некоторые достижения в области экспериментальных и теоретических работ, касающихся этой проблемы.

Из всех магматогенных рудообразующих процессов наиболее важен и сложен гидротермальный процесс; поэтому неудивительно, что многие теории объясняют генезис рудных месторождений различно. Это различие заключается в основном во взглядах на генетическую связь с магмой: одни отрицают ее, объясняя процесс рудообразования существованием «бассейнов» в рудных формациях, другие, наоборот, доказывают возможность образования рудных растворов в результате дифференциации магматических явлений на глубине и в том числе таких основных процессов в рудообразовании, как дифференциация магмы и зонная плавка (Виноградов, 1959). Можно лишь отметить, что многие геологи стоят на точке зрения общности генезиса рудообразующих растворов и магматических очагов.

В советской печати уже давно поднимается вопрос о возможном источнике металлов при образовании гипогенных месторождений из осадочных пород при различных формах метаморфизма. Наиболее яркие представители этого направления — П. М. Каниболоцкий (1941), Я. Н. Белевцов (1957), В. С. Домарев (1956) и др. — допускают возникновение рудообразующих растворов при метаморфизме железисто-кремнистых пород Кривоге Рота. Также необходимо учитывать палеогидрогеологические условия и особенности глубинных водонапорных систем.



## ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУДНЫХ РАСТВОРОВ

Исследования в области физической и химической сущности рудообразующих растворов находятся еще в начальной стадии и поэтому не могут дать ясного ответа на данный вопрос. Однако теоретические и экспериментальные работы многих исследователей содержат интересный материал, освещающий те или иные особенности рудных и минералообразующих растворов. В первую очередь здесь следует отметить работы В. И. Вернадского (1936), А. Е. Ферсмана (1934), А. Г. Бетехтина (1955), Д. С. Коржлинского (1954) и др., изложивших основные положения геохимии рудообразующих процессов.

В одной из своих работ В. И. Вернадский (1936) рассматривает магму как раствор воды в силикатной, алюмосиликатной расплавленной, переполненной газами массе, находящейся под давлением в земной коре. При этом вода в магме, по мнению В. И. Вернадского, может находиться только в газообразном состоянии (так как ее критическая температура составляет  $374,5^{\circ}\text{C}$ ).

А. Е. Ферсман (1934, 1939), анализируя геохимические условия генезиса рудных месторождений, отмечает, что первоначальные растворы более насыщены сильными анионами, особенно сульфатами и хлором и поэтому являются кислыми с низким значением рН. По мере передвижения растворы нейтрализуются окружающими породами, особенно карбонатными, и переходят сначала в нейтральные, а затем в слабощелочные. Нейтрализация первоначально кислых растворов идет более медленно на контакте с такими породами, как метаморфические сланцы, гнейсы и т. п. Этим А. Е. Ферсман объясняет приуроченность оловянно-вольфрамового комплекса к контактам кислых интрузий с подобными породами.

На вопрос, почему слабо растворимые в нейтральных растворах химические соединения (сульфиды ртути, сурьмы и мышьяка) не выделились в первоначальную стадию нейтрализации кислых растворов, как выделились многие другие, по-видимому, дает ответ гипотеза С. С. Смирнова (1936) о пульсирующем развитии магматических процессов. Принято считать, что рудообразующие растворы, из которых отложился материал рудных месторождений, были восходящими. При подъеме в верхние зоны, где температуры и давления более низкие, из них последовательно выпадали различные минералы.

Из всех основных гипотез о происхождении рудных тел, допускающих возможность образования рудных жил как из метеорных и метаморфических, так и из магматических растворов, наибольшим признанием пользуется гипотеза магматических растворов, хотя, как отмечают А. И. Германов (1957), А. А. Сауков (1965), А. В. Щербаков (1956в), образование сульфидных месторождений за счет метеорных вод глубокой циркуляции также не исключается. В качестве примера приводятся месторождения ртути, сурьмы, свинца и других элементов.

А. И. Захарченко (1955) установил, что жидкость, находящаяся в виде макровключений в кварце (горном хрустале), имеет щелочную реакцию (рН 8,6). Из химических соединений преобладает в ней хлористый натрий. Сульфаты и свободная уголекислота присутствуют в незначительных количествах и при этом в более низкотемпературных растворах. К таким же примерно результатам пришел и Н. П. Ермаков (1950), сделавший ряд интересных выводов на основании исследований микровключений жидких и газовых пузырьков в минералах. Он установил также, что гипогенные растворы могут отлагать различные минералы в тепловодных и холодноводных условиях, точнее при температурах ниже точки кипения воды и давления 1 атм.

Указывая на неправильность отрицания пневматолита многими американскими геологами, Н. П. Ермаков (1950) отмечает определенное зна-

чение этого процесса в образовании некоторых рудных месторождений. Его оригинальный метод определения температур образования различных минералов позволяет судить о температурных условиях различных стадий геохимических процессов и, несомненно, имеет большое значение в разрешении вопросов рудообразования.

## УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА, КОНЦЕНТРАЦИИ И ОТЛОЖЕНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Вопрос переноса и концентрации рудных компонентов давно обсуждается в геологической литературе, и по этому поводу уже сложились различные противоречивые мнения. Как указывалось выше, некоторые американские геологи (Грейтон, 1946, Боуэн, 1934, и др.) считают, что перенос труднолетучих компонентов в газообразной фазе невозможен.

Однако экспериментальные исследования Ф. В. Сыромятникова (1955), Н. И. Хитарова (1957) и других ученых доказали существование «газовых растворов» и газового переноса таких нелетучих веществ, как олово, молибден и другие металлы летучим растворителем — водой. Например, в растворе, содержащем борную кислоту,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{As}$  и иные компоненты, в области критических температур создаются условия, способствующие удержанию в  $1 \text{ м}^3$  паро-газовой смеси до 50 кг рудных веществ. Предполагается, что вода с температурой выше критической является главным растворителем и переносчиком газов, особенно, если она содержит борнокислые соединения (Бетехтин, 1955).

Н. И. Хитаров (1957) своими опытами над системой кремнезем — вода доказал следующее:

1. Наибольшая растворяющая способность воды по отношению к кремнезему находится в области критической температуры.

2. Растворяющая способность пара воды по отношению к кремнезему выше, чем жидкой фазы, и повышается по мере приближения к критической температуре воды.

3. Добавка щелочи повышает содержание кремнезема в паре и газе воды, в то время как добавки щелочноземельных солей существенно не влияют на его содержание.

4. Максимальная критическая температура щелочных и иных растворов достигает  $442^{\circ}\text{C}$ , т. е. значительно выше критической температуры чистой воды, и определяется концентрацией и природой растворенных в воде веществ.

5. Наличие нелетучих составных частей в таких эманациях, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и другие газы, указывает на возможность переноса сложных комплексных соединений в форме газового раствора. Поэтому для объяснения процессов переноса рудных компонентов в условиях пневматолита совершенно необязательно привлечение обычных летучих соединений хлоридов и фторидов.

Помимо интересных выводов относительно переноса кремнезема и других веществ в паре и газе воды, Н. И. Хитаров (1957, 1961) приходит к очень важному заключению относительно возможности развития критических явлений в остаточной магматической жидкости, что отрицается некоторыми зарубежными геологами (Грейтон, 1946 и др.).

Итак, многие исследователи приходят к выводу о том, что гидротермальные месторождения образуются за счет растворов, которые в свое время были связаны с магматическим расплавом через газовую стадию, при этом, очевидно, летучие компоненты могут отделяться в процессе дифференциации не только от кислых, но и от основных магм.

На рассеивание и концентрацию вещества бесспорно большое влияние оказывает температура и химический состав раствора. Понижение температуры приводит к кристаллизации расплавов и растворов, т. е. к разделению элементов между жидкой и твердой фазами. Практически отложения



рудных компонентов связано с понижением температуры, при которой происходит дифференциация элементов: отделение металлов от силикатных растворов, возгон легколетучих соединений и т. п. Обратный же процесс повышения температуры сопровождается смешением в едином расплаве всех элементов.

В соответствии с этим Д. С. Коржинский (1962) пришел к следующим выводам.

1. В высокотемпературную стадию постмагматические растворы содержат много рассеянных элементов, а в среднетемпературную — они выщелачивают боковые породы, образуя вторичные кварциты.

2. С понижением температуры растворы становятся кислыми, вероятно, в связи с конденсацией газов. Обогащаясь щелочами, растворы теряют кислотность и в вышележащих зонах только метаморфизуют породы без выщелачивания.

3. Подвижность элементов зависит от температуры и давления. С понижением температуры подвижность кальция и кремния резко возрастает, а железа понижается.

Концентрация вещества происходит интенсивнее в мелких трещинах, где движение растворов более замедленно. При пересечении трещинами пористых пород раствор частично просачивается в них, особенно растворитель. Это вызывает повышение концентрации раствора в жиле и может служить причиной накопления руд. Наряду с этим насыщенные растворы могут и растворять породы, образуя пустоты с друзами.

Прежде чем перейти к рассмотрению роли химических условий среды, скажем несколько слов о давлении, также оказывающем большое влияние на миграцию и отложение рудных элементов из растворов.

Как известно, давление с глубиной увеличивается в среднем на каждый километр на 250—300 атм и в центральных частях земли измеряется миллионами атмосфер. Особенно заметно оно влияет на разделение газовой и жидкой фаз. Так, уменьшение давления над магматическими очагами в результате, например, тектонических разломов приводит к выделению летучих соединений, что можно наблюдать на примере камчатских вулканов.

Наблюдения А. Е. Ферсмана (1934, 1939б) над природными процессами показали, что в глубоких зонах происходит образование рудных залежей в связи с действием  $H_2S$  и  $H_2$ , которые выделяются из магмы с другими газами. В более высоких горизонтах, при пониженных давлениях, этот процесс идет в обратном направлении — в сторону образования летучих элементов. Давление сказывается не только на изменении константы равновесия, сдвигающей реакцию в ту или другую сторону, но и на смещении точки плавления веществ.

Из всех вышеуказанных факторов этот наиболее важный фактор меньше всего изучен. До сих пор неизвестны условия миграции и причины осаждения многих элементов. Интересны также исследования В. В. Щербини (1940), изучающего роль окислительно-восстановительных потенциалов для объяснения процессов образования месторождений полезных ископаемых. В. В. Щербина пришел к следующим основным положениям:

1. В результате процессов окисления в водных растворах концентрируются соли тяжелых металлов.

2. При окислении легколетучие элементы концентрируются. Водород образует воду, азот — нитраты (месторождения селитры), летучие соединения серы концентрируются в форме сульфатов (гипс, барит) и т. д.

3. Восстановительные процессы приводят к концентрации и восстановлению висмута, железа, ртути и других элементов, которые в окислительной зоне присутствуют редко и в ничтожных количествах.

В нашей литературе, как указывает А. Г. Бетехтин (1955), этому вопросу почти не уделяется внимания, несмотря на его важное значение не только для выяснения условий образования рудных месторождений, но и для гидродинамики термальных вод вообще.

В работах, вышедших за последнее время, советские исследователи, в отличие от зарубежных, для объяснения данного вопроса стараются учесть разнообразные гидродинамические и геологические факторы. Многообразие и сложность явлений, происходящих на больших глубинах, недоступных пока для непосредственного наблюдения, весьма затрудняют изучение движения термальных растворов.

По мнению А. Г. Бетехтина (1955), при образовании неглубоко залегающих месторождений движение гидротермальных растворов обуславливается разницей между давлением вышележащих пород и гидростатическим давлением. При быстром охлаждении массы пород резко сокращаются в объеме и образуются трещины с относительно разреженным пространством. Термальные растворы устремляются в них, как в зону пониженного давления. По крупным тектоническим нарушениям наиболее легко растворимые и легколетучие соединения способны перемещаться на значительные расстояния от магматических очагов. А. Г. Бетехтин высказывает интересное предположение о приуроченности оруденения не к основным дизъюнктивным трещинам, а к «трещинам оперения», сопряженным с ними. При взаимодействии с боковыми породами из растворов начинают отлагаться рудные компоненты. Этому благоприятствует замедленное движение растворов по небольшим трещинам. Перенос вещества в таких условиях происходит, по мнению А. Г. Бетехтина, путем диффузии ионов через застойные поровые растворы вследствие разности концентрации компонентов в реагирующих средах.

Иной точки зрения придерживается А. П. Виноградов (1959), утверждая, что конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных «диффузионных механизмов». К сожалению, для доказательства высказанных предположений достоверных фактов пока еще недостаточно.

Продвижение по трещинам и порам рудоносных растворов в верхние зоны земной коры, по-видимому, происходит при участии сложного комплекса различных факторов: тектонических движений, нагрузки вышележащих пород, присутствия газов, гидростатического давления и т. д. Надо надеяться, что в ближайшее время гидродинамика глубинных термальных вод будет разработана.

Отсутствие специальных работ по изучению роли щелочных терм в процессах рудообразования позволяет высказывать лишь некоторые предположения, основанные на общих теоретических представлениях. Химический состав гидротерм позднемагматического происхождения формировался за счет выделения кислых газообразных растворов и дальнейшей их нейтрализации до слабощелочных при взаимодействии с окружающими породами по мере восхождения в верхние зоны земной коры.

Высокотемпературные гидротермы глубинного происхождения, по данным исследований микровключений в минералах, характеризуются хлоридным натриевым и гидрокарбонатным натриевым составами и щелочной реакцией. Можно утверждать, что они активные переносчики различных рудных компонентов.

Экспериментальные исследования в этой области свидетельствуют о способности кремнистых щелочных растворов переносить в газообразном состоянии значительные количества различных нелетучих веществ, растворенных в парах и газах в условиях критических температур. При этом

повышению щелочности соответствует увеличение содержания кремнезема — основного компонента при гипогенном переносе рудных элементов.

В отличие от рудных растворов современные азотные термы обычно разрушают рудные скопления, созданные рудообразующими глубинными растворами, вынося на поверхность незначительные их количества в виде микроэлементов. При отсутствии рудных концентраций повышенное количество рудных компонентов в азотных щелочных термах свидетельствует о благоприятных физико-химических условиях для выщелачивания их из окружающих пород. Однако основная трудность и состоит в том, чтобы разграничить эти два процесса.

По мнению многих исследователей (Германов, 1957; Смирнов, 1957; Щербаков, 1956в, 1963, и др.), некоторые жильные сульфидные и урановые месторождения могут образоваться за счет глубокой циркуляции термальных вод метеорного происхождения. В отличие от кислых купоросного типа минеральных вод азотные щелочные термы содержат ничтожные количества Fe, Pb и других элементов, растворимость которых в щелочной среде резко понижается. Дольше всех в слабощелочных водах могут удерживаться сурьма, ртуть и мышьяк. Повышенное содержание последнего и было, в частности, отмечено во многих азотных щелочных термах Камчатки.

В связи с тем, что некоторые минеральные источники приурочены к различным месторождениям как рудных, так и нерудных полезных ископаемых, необходимо более внимательно относиться к исследованию физико-химического состава их вод, особенно содержания в этих водах микроэлементов и газов. Необходимо расширить и приблизить к полевым условиям определение различных наиболее генетически важных химических элементов в природных водах, как это уже сделано для бора, меди, свинца, ртути, урана и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеизложенное дает основание сделать следующие общие выводы.

1. Геохимическая история подземных вод, в том числе термальных рассолов и флюидов, обусловлена ходом геологического развития земной коры и условно делится на взаимосвязанные стадии, через которые проходит их эволюция. Такими стадиями являются: гипергенез, эпигенез и метаморфизм.

Разнообразие ионно-солевого и газового составов термальных вод, их зональное распределение в земной коре и закономерное видоизменение этой зональности есть результат исторического развития на указанных стадиях физико-химических процессов, а также эволюции природных условий, в которых протекают эти процессы. Последние зависят от многих природных факторов.

2. В стадию гипергенеза преобразование химического состава подземных вод и вмещающих их горных пород происходит главным образом в результате влияния активных газов (кислорода и углекислоты), преимущественно атмосферного происхождения, играющих роль окисляющего и выщелачивающего агентов. Их геологическая деятельность наиболее ярко проявляется в верхней части литосферы, где благодаря интенсивному обмену подземных вод с поверхностными в аэробной среде идут активные процессы окислительного выветривания.

Современная нижняя граница зоны гипергенеза однозначно определяется распространением кислорода в природных водах. Особенности его распределения обуславливают различные конкретные геологоструктурные и гидрогеологические условия, способствующие образованию зоны гипергенеза различной мощности. Критериями для установления нижней границы этой зоны могут служить уровни дренирования подземных вод. Глобально для континентов самым низким базисом дренирования подземных вод служат максимальные глубины мирового океана.

3. Платформенные и складчатые области, затронутые процессами гипергенеза, различаются не только по своим геотермическим особенностям, но и по гидрогеохимическим условиям, поскольку качественные и количественные показатели термальных вод определяются в основном геологоструктурными и литологическими природными обстановками. В пределах древних щитов и выступов, сложенных плотными кристаллическими породами, геотермический градиент колеблется в пределах от 0,7 до 1°С на 100 м. Здесь, как правило, трещиноватость пород с глубиной затухает и в зоне распространения термальных вод приобретает локальный характер. В связи с этим запасы термальных вод крайне ограничены и практического значения не имеют.

На территории кристаллических щитов и выступов складчатого фундамента распространены воды различных генетических типов — от пресных (гидрокарбонатных) и соленых (сульфатных и хлоридно-гидрокарбонатных) до высокоокислительных или переходных геохимическим режимом, активно участвуют в разрушении горных пород, выщелачивают и переводят в раствор железо, марганец, медь, уран и другие, в том числе редкие элементы. Однако преобладание процессов окисления и выщелачивания в зоне гипергенеза не исключает другие преобразования. Напротив, здесь приобретают решающее значение прямо противоположные процессы, такие, как соосаждение, сорбция и регенерация некоторых металлов в зоне цементации.

4. Складчатые области имеют свои специфические геотермические особенности, характеризующиеся относительно низким геотермическим градиентом, чаще всего не превышающим  $2^\circ\text{C}/100\text{ м}$ . Это объясняется тем, что складчатые области, как правило, сложены плотными изверженными метаморфическими и осадочными литифицированными породами, имеющими наименьшие коэффициенты теплового сопротивления.

Складчатым областям, где породы смяты в складки и нарушены тектоническими разломами, протягивающимися на десятки и сотни километров, присущи резко выраженные термоаномалии. Последние в плане чаще всего имеют вытянутую форму и приурочены к пересечениям зон разломов с глубокими эрозийными врезами. В связи с этим формирование запасов термальных вод складчатых областей определяется степенью тектонической трещиноватости водовмещающих пород, условиями питания водоносных горизонтов и интенсивностью глубинного стока.

В большинстве случаев разгружающиеся термальные воды поднимаются к поверхности через зону более холодных, слабопроницаемых пород, прогревая лишь узкие полосы вдоль водовыводящих тектонических трещин. Геотермический градиент в зоне разгрузки термальных вод резко повышается и бывает значительно выше чем  $2^\circ\text{C}/100\text{ м}$ .

5. Химический состав термальных вод в складчатых областях отличается рядом особенностей. Для этих вод прежде всего характерна низкая минерализация до  $2\text{ г/л}$ , повышенное и высокое содержание кремневой кислоты ( $30\text{—}250\text{ мг/л}$  и более), окислительная или переходная геохимическая среда ( $Eh$  от  $-10$  до  $+150\text{ мв}$ ) и высокая щелочность ( $\text{pH}$   $8\text{—}10$ ). В составе анионов обычно главную роль играют гидрокарбонаты и сульфаты, однако нередко встречаются воды с содержанием хлора более  $20\%$ . В составе катионов натрия преобладает над кальцием.

Газовый состав щелочных терм, как правило, чисто азотный. Содержание  $\text{N}_2$  всегда более  $90\%$ . Примесь  $\text{CO}_2$  не превышает  $2\text{—}4\%$ , метан или совсем отсутствует или содержится до  $2\%$ .

6. В отличие от рудных растворов азотные термы обычно разрушают рудные скопления, образованные глубинными растворами, вынося на поверхность тяжелые металлы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{W}$ ) и редкие микроэлементы ( $\text{As}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Mo}$  и др.).

При отсутствии рудных концентраций повышенное количество рудных компонентов в азотных щелочных термах свидетельствует о физико-химических условиях, благоприятных для выщелачивания их из окружающих пород. Основная трудность и состоит в том, чтобы отличить эти два процесса. Имеющиеся данные показывают, что некоторые жильные сульфидные месторождения могут образоваться в соответствующих геологоструктурных и геохимических обстановках за счет глубокой циркуляции вод метеорного происхождения.

Экспериментальные исследования в этой области свидетельствуют о способности кремнистых щелочных растворов в условиях критических температур переносить в газообразном состоянии значительное количество растворенных в парах и газах различных нелетучих веществ. Повыше-

нию щелочности терм соответствует увеличение содержания кремнезема, являющегося основным компонентом в рудных растворах, мигрирующих в глубоких зонах земной коры. Наиболее долго в слабощелочных водах могут удерживаться сурьма, ртуть и мышьяк. Повышенное содержание последнего и было, в частности, отмечено во многих азотных щелочных термах Камчатки.

7. Формирование ионно-солевого и газового составов подземных вод зоны гипергенеза сопровождается многими весьма сложными физико-химическими преобразованиями, в особенности экзогенным метаморфизмом, сущность которого заключается в окислении органического вещества и сульфидов за счет кислорода воздуха, поступающего в земную кору из атмосферы. Процесс идет с выделением свободных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  и др.). Температура окисляющегося вещества при этом повышается, что активизирует дальнейшее течение процесса за счет экзотермических реакций.

С экзогенным метаморфизмом, при наличии в литосфере легко окисляемых веществ (сульфиды, каменный уголь, битумы и др.), могут быть связаны следующие явления:

а) формирование гидрокарбонатных, сульфатных и щелочных типов подземных вод в условиях раскрывающихся геоструктур;

б) образование рудного карста в карбонатных и карбонатизированных породах;

в) деградация многолетней мерзлоты, сопровождающаяся образованием подмерзлотных водоносных горизонтов или межмерзлотных таликов и др.

8. Основной фактор эпигенетических воздействий на воды и вмещающие их горные породы — возрастание давления вследствие отложения новых слоев осадочных пород и, вероятно, в меньшей степени — повышение температур. Давление может варьировать в очень широких пределах, в зависимости от глубины погружения пластов; максимально оно может составлять более  $1000\text{ кг/см}^2$  (при глубине  $5\text{—}6\text{ км}$ ). Предельные температуры при глубинном эпигенезе составляют около  $200^\circ\text{C}$ , поскольку условно принято, что метаморфизм первой стадии начинается с  $200\text{—}250^\circ\text{C}$ . Однако температурные превращения газов и углеводородов в воде активизируются, по-видимому, уже с температуры  $110\text{—}120^\circ\text{C}$ , когда резко возрастает количество углекислоты в газовой и пароводной фазах.

В стадии эпигенеза в толще осадочных отложений наблюдается замедленное преобразование органического вещества и его продуктов; при этом в погружениях из илов и глин идет вытеснение поровых растворов и смешение их с пластовыми водами.

Осадочные толщи пород, как известно, содержат громадные количества воды, составляющие около  $50\%$  объема всей земной гидросферы, в виде пленочных, поровых, трещинных, жильных и пластовых вод. Эта масса, преимущественно термальных вод, насыщающая осадочные породы, играет важную роль в процессе миграции химических элементов в зоне эпигенеза, поскольку вода является чрезвычайно активным веществом, и ход химических реакций в водных растворах значительно ускоряется.

9. Термальные воды на стадии эпигенеза имеют широко распространенное в пределах платформенных плит, краевых прогибов и межгорных впадин, выполненных литифицированными осадочными породами палеозойского возраста; здесь величина геотермического градиента находится в пределах  $1\text{—}2^\circ\text{C}/100\text{ м}$ , редко достигая  $2,5^\circ\text{C}/100\text{ м}$ . Если эти же структуры выполнены осадочными породами мезо-кайнозойского возраста, претерпевшими значительно меньшую литификацию и частично представленными рыхлыми нецементированными осадочными толщами, величина геотермического градиента повышается, достигая  $3\text{—}4^\circ\text{C}/100\text{ м}$ .

К платформенным, предгорным и межгорным геологоструктурным обстановкам приурочены артезианские бассейны, которые представляют

собой многослойные водонапорные системы, включающие как водоносные, так и относительно водоупорные слои. В этих бассейнах изменение солености и газового состава подземных вод происходит обычно постепенно. Существенное влияние на эти показатели оказывают вещественный состав пород и геотермический режим бассейнов.

10. Осадочные породы могли первоначально содержать седиментационные воды различных типов: в одних случаях хлоридно-сульфатные и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые сравнительно небольшой минерализации, в других — хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые с минерализацией вплоть до крепких рассолов. В период эпигенеза, особенно при изменении тектонического режима, седиментационные воды включаются в сферу миграции среди разнообразных пород; при этом состав вод изменяется различно в зависимости от того, имеются ли условия для интенсивного или замедленного движения пластовых вод.

Процессы, происходящие при интенсивном движении подземных вод, выяснены достаточно. В результате инфильтрации атмосферных осадков происходит разбавление подземных вод, а также, хотя и более медленно, поровых растворов глинистых пород, постепенное растворение труднорастворимых компонентов породы и связанные с этим процессы обменной адсорбции. Повышение температуры должно способствовать растворимости и биохимическому разложению органического вещества. Образующиеся при этом хлоридно-сульфатные натриевые и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды имеют минерализацию примерно от 10 до 50 г/л. Они обычно обогащены многими микроэлементами (J, V, Li и др.).

При замедленном движении подземных вод формируется преимущественно хлоридный натриево-кальциевый тип вод, парагенетически связанный с галогенными фациями. Минерализация вод в платформенных условиях обычно увеличивается с глубиной. Так, например, на Русской платформе минерализация термальных вод достигает 300 г/л, на Сибирской платформе — до 400 г/л. В толще соленосных отложений минерализация вод достигает предельных величин (до 650 г/л).

Существуют разнообразные гипотезы, стремящиеся объяснить формирование этих рассолов. Точка зрения автора заключается в том, что соленость седиментационного водоема, в котором отлагались осадки, имеет значение отправного фактора. Однако накопление хлоридов в водах с весьма замедленным движением на значительных глубинах и в разнообразных по составу вмещающих породах — распространенное явление и должно объясняться физико-химическими процессами (диффузия, гравитация, осмос, ионный обмен и др.), характер которых еще нельзя считать достаточно выясненным.

11. Огромное значение имеют процессы диффузии, которые всегда направлены на выравнивание химических потенциалов каждого компонента в подземных водах, что дает большой количественный эффект при транспортировке солей из галогенных толщ в сопряженные с ними терригенные и карбонатные нормально соленые водовмещающие комплексы. Убедительное подтверждение диффузионного выравнивания солей — довольно близкая минерализация и однородность состава подземных вод на поверхности погруженного складчатого фундамента Русской платформы.

Что касается катионного состава рассолов и его обогащения кальцием, то само повышение минерализации вод должно способствовать сдвигу адсорбционного равновесия между водами и вмещающими их породами и выходу кальция. Изоморфное замещение ионов  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в кристаллической решетке, например плагиоклазов, ионами  $Na^+$  и  $Si^{4+}$ , переходящими из поровых растворов, по-видимому, может объяснить накопление кальция в подземных водах при эпигенезе. Повышение давления должно благоприятствовать данному замещению, так как объем ионов  $Na^+$  и  $Si^{4+}$  значительно меньше объема  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$ .

12. В стадию глубинного эпигенеза формирование состава подземных минерализованных вод осадочной толщи в значительной мере зависит от процессов термометаморфизма, которые интенсивно протекают в глубоких тектонических депрессиях, где водонапорные системы часто перекрыты мощными толщами плотных пород (глины, гшисы, ангидриты), обеспечивающих их естественную герметизацию. В этих условиях, благодаря наличию высоких температур и давлений при взаимодействии воды и пород, весьма энергично проходят процессы преобразования реагирующего вещества с выделением газов и переходом в воды отдельных компонентов породы.

Ярким примером проявления термометаморфизма служит зависимость снижения содержания азота и тяжелых углеводородов и возрастания содержания метана и углекислоты от изменения с глубиной термогеохимической обстановки, а также обогащение глубинных перегретых вод и рассолов осадочной толщи углекислотой, сероводородом и водородом.

Образование свободной углекислоты может происходить вследствие глубинных процессов взаимодействия: а) сернокислых солей (тенардита, мирабилита и др.) и метана при температуре более  $100^\circ C$ ; б) воды и карбонатов при умеренных и высоких температурах и давлениях.

Образование глубинного сероводорода вполне возможно при взаимодействии метана и сернокислых солей при температуре  $100-150^\circ C$  и давлении более 100 атм. Опыты химического восстановления сульфатов, проведенные Сакаи (Sakai, 1957), показали, что при температуре около  $500^\circ C$  в присутствии метана происходит их полное восстановление. Вероятно, полное отсутствие сульфатов в глубинных водах во многих случаях может объясняться химическими процессами их восстановления без участия бактерий.

Образование водорода происходит в результате разложения метана в присутствии воды при высоких температурах. Опыты А. А. Введенского показали, что при температуре  $550^\circ C$  в составе равновесной смеси будет находиться 22% метана и около 50% водорода. При более высоких температурах начинает преобладать термокаталитическое разложение воды с образованием водорода и кислорода.

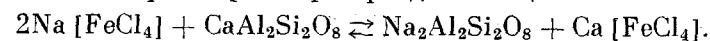
13. На стадии метаморфизма на первый план выступает температурный фактор совместно с высоким давлением, под действием которых сама вода приобретает качественно отличные свойства, становясь надкритическим флюидом, активно воздействующим на вмещающие породы.

При температурах, близких к критическим, состав подземных растворов должен быть, по-видимому, хлоридным натриево-кальциевым, обогащенным тяжелыми металлами, редкими микроэлементами, кремнекислотой и сероводородом. Хлориды должны мигрировать из зоны высоких степеней метаморфизма в виде комплексных соединений, хлоридных солей и хлористого водорода. Только какая-то часть связывается в минералах типа скаполита. Вероятно, этим и объясняется то, что в регионально-метаморфических фациях никогда еще не наблюдались месторождения солей, хотя трудно допустить, что сильно засоленные породы не попадали в метаморфические условия. По-видимому, в этих случаях хлориды выносятся в область более низких температур.

Можно предположить, что одной из причин накопления хлоридов в глубоко залегающих слоях земной коры в виде рассолов может быть миграция и перераспределение галогенов в толщах осадочных пород при региональном метаморфизме.

14. В осадочных толщах, еще задолго до стадии регионального метаморфизма, в условиях больших глубин и давлений происходит частичная перекристаллизация горных пород и образование новых минералов, тесно связанных с деятельностью термальных вод глубокой циркуляции. Уже сейчас можно утвердительно говорить, что разнообразие процессов минералообразования, связанного с щелочным (натриевым) метасоматозом,

зависит от различных физико-химических условий среды, в которых эти процессы протекали. В частности, характер образования таких минералов, как, например, альбит, эгирин, рибекит и ряд других, очевидно, определяется характером пород, с которыми вступали во взаимодействие хлоридные натриевые водные растворы, и термодинамическими условиями. Так, при взаимодействии флюидов, содержащих комплексные галоидные соединения, с осадочными породами происходит альбитизация последних, при этом вместо натрия в раствор перейдет кальций:



Большое количество кальция в растворе, а также понижение температуры приводят к частичному или полному распаду комплексов, в результате которого в растворе появляются  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{HCl}$ . Тяжелые металлы, входящие в комплекс, могут частично выпадать в осадок. По всей вероятности, более глубокий обмен химическими элементами происходит между поровыми растворами при высоких температурах и давлениях.

15. Основные направления исследований в области гидрогеохимии — это изучение условий формирования и распределения физических свойств, химического и газового составов всех видов подземных вод, а также разработка теоретических основ ведущих геохимических процессов в подземной гидросфере. Новым и важным следует считать направление изучения геологической деятельности подземных вод в различных термогеохимических зонах земной коры и мантии.

Теоретические задачи в области современной гидрогеохимии могут быть объединены в три основные проблемы: 1) формирование и эволюция состава подземной гидросферы в различных зонах геотермического режима, 2) геохимическая история элементов в подземной гидросфере, 3) геологическая и геохимическая деятельность подземных вод.

Основной задачей первой проблемы является изучение условий формирования химического и газового составов подземных вод, флюидов и их динамики в различных термогеохимических зонах земной коры. Для решения этой задачи необходимо изучение: а) вещества Земли и подземных термальных вод; б) физического состояния, условий залегания и динамики водных масс в глубоких зонах земной коры; в) условий миграции в водных растворах химических элементов; г) физико-химических процессов образования состава водяных паров и различных видов вод (волоосных, пленочных и гравитационных) в осадочной оболочке земной коры; д) расщепления однородных природных растворов, процессов диффузии, самодиффузии, осмоса в гравитационном поле Земли, создающих различные проявления гидрохимической зональности подземных вод; е) геохимической деятельности бактерий в различных термических средах; ж) возраста подземных вод.

Задача второй проблемы — установление истории водной миграции отдельных химических элементов земной коры. Изучаются геохимические процессы различного характера, в результате которых происходит накопление или рассеивание какого-либо элемента (или одновременно двух-трех элементов, сходных по свойствам) в подземной гидросфере, в ее различных термогеохимических зонах.

В глубоких зонах осадочной оболочки (зона регионального метаморфизма) главнейшими процессами являются: изменение свойств воды под влиянием исключительно высоких температур и давлений и связанное с этим изменение растворимости компонентов подземной гидросферы; выпадение в осадок некоторых минеральных соединений; возможное выделение летучих компонентов; процессы дегидратации и образование новых минералов; разложение органического вещества.

Задача третьей проблемы — изучение роли водных растворов в формировании и разрушении полезных ископаемых в земной коре. В связи с этим особое внимание приобретает вопрос взаимодействия жидкой, твер-

дой и газообразной фаз воды в различных стадиях литогенеза. Исследуются гидродинамические и гидрохимические закономерности и условия водной миграции химических элементов с учетом теории и принципов зонального развития вод и их соответствующих влияний на геологические процессы; разрабатываются палеогидрогеологические критерии и принципы прогноза поисков месторождений полезных ископаемых (железных и марганцевых руд, медистых песчаников, нефтегазовых залежей, твердых солей, редких и рассеянных элементов).



## ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В. В.** Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с вулканической деятельностью.— В сб.: Современный вулканизм. М., «Наука», 1966.
- Аверьев В. В., Суяров В. М. и др.** Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Албагачева В. А.** Условия формирования источников типа акратотерм в Северном Забайкалье. М., «Недра», 1965.
- Алексин О. А.** Общая гидрохимия. Л., Гидрометеониздат, 1943.
- Альтовский М. Е.** Органические вещества и микрофлора подземных вод некоторых районов СССР.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Альтовский М. Е., Быкова Е. Л., Кузнецова Э. И., Швец В. М.** Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Афанасьев Т. П.** Подземные воды Среднего Поволжья и Прикамья и их гидрохимическая зональность. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Афанасьев Т. П.** Гидрогеология и гидрохимия Поволжья. М., «Наука», 1965.
- Бабинец А. Е.** Подземные воды Юго-Запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961а.
- Бабинец А. Е.** Результаты изучения поровых растворов глинистых пород Украины с целью выяснения их значения в формировании подземных вод.— Труды I Украинского гидрогеологического совещания, т. 1. Киев, 1961б.
- Балашов Л. С.** Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXV, 1960.
- Балашов Л. С.** Роль смешения подземных вод в формировании их химического состава.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXXVI, 1961.
- Барс Е. А.** Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений.— Труды Ин-та нефти АН СССР, т. 9, 1958.
- Барс Е. А.** Растворенное органическое вещество подземных вод и возможность его использования в нефтяной геологии.— В сб.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Барсуков В. А., Курильчикова Г. Е.** Об условиях образования эндогенного ашарита.— Геохимия, 1957, № 4.
- Барсуков В. А., Егоров А. П.** Некоторые геохимические особенности образования гипогенных боратов.— Геохимия, 1957, № 8.
- Басков Е. А.** Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы.— Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии, ВСЕГЕИ, Л., Госгеолтехиздат, 1961.
- Башарина Л. А.** Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 19, 1961.
- Белюсов В. В.** Очерки геохимии природных газов. Л., ОНТИ, 1937.
- Берч Ф., Шерер А. и Спайсер Н.** Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
- Беус А. А.** Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах.— Геохимия, 1958, № 4.
- Беус А. А., Соболев Б. П.** О галлоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В сб.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Белевцев Я. Н. и др.** Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна. Госгеолтехиздат, 1957.
- Белевцев Я. Н.** Железные руды Криворожского железорудного бассейна. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
- Бегежин А. Г.** Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматических месторождениях. Госгеолтехиздат, 1955.
- Бирштейн Э.** Нефтяная микробиология. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Богомолов Г. В.** К вопросу о закономерностях распространения подземных вод в пределах Русской платформы.— Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Богомолов Г. В., Красинцева В. В., Силин-Бекчурич А. И.** Теоретические проблемы гидрогеологии.— Докл. АН БССР, 1966, т. X, № 11.
- Богомолов Г. В., Плогникова Г. Н., Титова Е. А. и др.** Подземные воды центральной и западной частей Русской платформы. Минск, Изд-во АН БелССР, 1962.
- Богородицкий К. Ф.** Некоторые данные о перегретых водах и их распространение на территории СССР.— В кн.: «Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры». М., «Наука», 1964.
- Боуэн П. Л.** Эволюция изверженных горных пород. Перевод с англ. ОНТИ, 1934.
- Бричкин А. В.** Природа подземных колчеданных пожаров и методы борьбы с ними. Л., ОНТИ, 1932.
- Бродский А. А.** Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1964.
- Брусиловский С. А., Дворов В. И.** Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод.— В кн.: Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. М., «Наука», 1967.
- Бунеев А. Н.** К истории вод седиментации.— Сов. геол., 1947.
- Бунеев А. Н.** Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956.
- Валляшко М. Г.** Геохимия брома в процессе галогенеза.— Геохимия, 1956, № 6.
- Валляшко М. Г.** Генезис рассолов осадочной оболочки.— В сб.: Химия земной коры, т. I. М., «Наука», 1963а.
- Валляшко М. Г.** О постоянстве состава воды Мирового океана.— Вестник Моск. ун-та, серия 4, Геология, 1963б, № 1.
- Валляшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К., Мертиш Б. М., Власова Н. К.** Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
- Ван-Остранд К. Е.** Температурные наблюдения в земной коре.— В сб.: Внутреннее строение Земли. ИЛ, 1949.
- Вернадский В. И.** Очерки геохимии. ГИЗ, 1927.
- Вернадский В. И.** История минералов земной коры, т. II. История природных вод. Ч. 1, вып. III. ОНТИ, 1936.
- Виноградов А. П.** Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем. АН СССР, 1948, т. 1, стр. 25.
- Виноградов А. П.** Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1950.
- Виноградов А. П.** Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П.** Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П.** О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
- Виноградов А. П.** Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
- Врублевский М. И.** О газах и микроэлементах в минеральных водах южных склонов Большого Кавказа.— Вестник ЛГУ, 1947, № 10.
- Гавриленко Е. С.** Гидрохимические показатели нефтеносности по солевому и изотопному составам подземных вод. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1965.
- Гавриш М. Л., Галингер И. С.** Растворимость солей при высоких температурах.— Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 1.
- Гапеев А. А.** Твердые горючие ископаемые. М., Госгеолтехиздат, 1949.
- Гатальский М. А.** Подземные воды и газы палеозоя северной половины Русской платформы. Л., Госгеолтехиздат, 1954.
- Гаррелс Р. М.** Термодинамические соотношения между окислами ванадия. Термодинамика геохимических процессов. ИЛ, 1960.
- Герасимов Ю. Г., Туктарова А. Б., Щербаков А. В.** Основные закономерности формирования углекислых минеральных вод в районе г. Хмельник.— В сб.: Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Германов А. И.** К вопросу о роли подземных вод в процессах гидротермального рудообразования.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 2 серия, ч. 75, вып. 4, 1947.
- Германов А. И.** О возможности участия подземных вод в гидротермальном рудообразовании.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 6.
- Германов А. И.** О возможности участия органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного вулканизма.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 19, 1961.
- Гинзбург-Караичева Т. Л.** Биогенные факторы генезиса нефти и природных газов.— В кн.: Международный геологический конгресс. М., 1937.

- Гинзбург И. И.* Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд редких металлов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Гирицкий Н. К.* К вопросу образования рассолов и их воздействия на воды морского генезиса.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, вып. 16, 1958.
- Глебович Т. А.* Бор в море.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1946.
- Гоникберг М. Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Гольдшмидт В. М.* Геохимические принципы распределения редких элементов.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Горбов А. Ф.* Основы генетической классификации боратов.— Труды Всесоюз. науч.-иссл. ин-та галургии, вып. 40. Л., 1960.
- Гордеев Д. И.* Основные этапы истории отечественной гидрогеологии. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Грейтон Л.* Природа рудообразующего флюида. ИЛ, 1946.
- Григорьев С. М.* О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Гуляева Л. А.* Содержание хлора в осадочных породах девона.— Докл. АН СССР, новая серия, т. XXX, № 6, 1951.
- Гуляева Л. А.* Йод в осадочных породах девона.— Докл. АН СССР, новая серия, т. XXXX, 1951.
- Гуляева Л. А.* Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах. М., «Наука», 1965.
- Гуляева Л. А. и Иткина Е. С.* Галогены в морских и пресноводных отложениях.— Геохимия, 1962, № 6.
- Гуревич В. И.* О метаморфизации подземных вод в процессе катагенеза.— В сб.: Геология и геохимия, т. 3 (IX), 1960.
- Гуревич В. И.* К дискуссии о происхождении хлоридных кальциевых рассолов.— Сов. геол., 1963, № 8.
- Гуревич В. И.* Влияние температуры на содержание брома в подземных рассолах.— Докл. АН СССР, т. 158, № 3, 1964.
- Гуревич В. И.* О метаморфизации подземных вод в процессе катагенеза.— В сб.: Геология и геохимия, т. 3 (IX), 1960.
- Гутенберг Б.* Физика земных недр. ИЛ, 1963.
- Дергазов В. Ф.* К гипотезе формирования природных растворов.— Докл. АН СССР, т. 142, № 6, 1962.
- Дергазов В. Ф.* Гидросфера и хлор.— «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 1, Изд-во АН СССР.
- Дергазов В. Ф.* Хлоридные воды и их связь с глубинными процессами литосферы. (Автореф. дисс.). М., 1965.
- Дзенс-Литовский А. И., Толстухин Н. И.* Схематическая карта природных минеральных вод СССР. Л., Госгеоллиздат, 1946.
- Добржанская М. А.* К вопросу о распределении бора в морях.— Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, т. VII, 1949.
- Доброхотов М. Н.* О происхождении богатых железных руд криворожского типа по данным изучения Кременчугского месторождения.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 2.
- Докучаев В. В.* О зональности в минеральном царстве, 1899.
- Домарев В. С.* Некоторые геологические особенности метаморфических рудных месторождений.— Материалы ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 8, 1956.
- Дуров С. А.* Связь между поверхностными сульфатными водами и глубокими щелочными водами.— Докл. АН СССР, т. 77, № 4, 1951.
- Дьяконов Д. И.* Геотермия в нефтяной геологии. М., Гостоптехиздат, 1957.
- Дьяконов Д. И.* Геотермия — геофизический метод решения задач нефтяной геологии.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
- Елисеев Н. А.* Метаморфизм. М., «Недра», 1963.
- Ермаков Н. И.* Исследование минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. гос. ун-та им. А. М. Горького, 1950.
- Зазарченко А. И.* Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. М., Госгеолтехиздат, 1955.
- Зайцев Г. Н., Погорельский Н. С., Смирнов А. А. и др.* Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод.— Сов. геол., 1961, № 1.
- Зайцев И. К.* (редактор). Объяснительная записка к гидрохимической карте СССР в масштабе 1 : 5 000 000. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Зайцев И. К.* Основные черты гидрогеологии СССР. Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Иванов В. В.* Гидрогеология главнейших типов вод.— В кн.: Основы курортологии. М., Медгиз, 1956.
- Иванов В. В.* О происхождении и классификации современных гидротерм.— Геохимия, 1952, № 10.
- Иванов В. В.* Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма.— В сб.: Химия земной коры. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А.* Карта подземных минеральных вод СССР. Масштаб 1 : 7 500 000. Пояснительная записка. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Игнатович Н. К.* Гидрогеология Русской платформы. М., Госгеоллиздат, 1948.
- Игнатович Н. К.* Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктуры.— В сб.: Вопр. гидрогеол. и инж. геологии, сб. 13. М., Госгеоллиздат, 1950.
- Ильин В. С.* Карты грунтовых вод Европейской части СССР (М. 60 верст в 1 дюйме) и Центральной промышленной области.— Труды I Всерос. гидрогеол. съезда в Ленинграде. Л., 1925.
- Калинин П. В.* Химические процессы образования Таятского железорудного месторождения (Восточные Саяны).— Геохимия, 1961, № 7.
- Калыев Г. И.* Геотектоническое развитие.— В кн.: Проблемы металлогении Украины. Киев, «Наука думка», 1964.
- Каниболоцкий Ш. М.* К вопросу о генезисе руд Кривого Рога. Днепропетровский гос. ун-т, т. XXVII, вып. 2, 1941.
- Капченко Л. Н.* О природе хлоридных глубинных рассолов.— Сов. геол., 1962, № 3.
- Капченко Л. Н.* К вопросу о генезисе глубинных рассолов Сибирской платформы.— Геохимия, 1964, № 11.
- Карпинский А. П.* Очерки геологического прошлого Европейской России (статьи 1883—1894 гг. с допол., прим.). Пг., «Природа», 1919.
- Карцев А. А., Вагин С. Б.* Палеогидрогеологические исследования при изучении формирования и разрушения нефтегазовых скоплений (на примере мезозойских отложений Предкавказья).— Сов. геол., 1962, № 8.
- Карцев А. А., Гришин Ф. А.* Некоторые новые данные по гидрогеологии майкопских отложений Кубано-Черноморской области.— Докл. АН СССР, т. 108, № 3, 1956.
- Карцев В. А., Вагин С. Б.* Роль седиментационных вод в формировании пластовых вод крупных артезианских бассейнов.— Изв. Высш. уч. завед. «Геология и разведка», 1966, № 8.
- Козлов А. Л.* Проблемы геохимии природных газов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1950.
- Кудрявцев Н. А.* Нефть, газ и твердые битумы в изверженных метаморфических породах. М., Гостоптехиздат, 1959.
- Кудрявцев Н. А.* Глубинные разломы нефтяных месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963.
- Кашкай М. А.* Геолого-петрографический очерк района минеральных источников Исти-Су в Курдистане и их геохимическая характеристика. Изд. Азерб. фил. АН СССР, 1939.
- Кашкай М. А.* Минеральные источники Азербайджана. Изд. Азерб. фил. АН СССР, 1952.
- Керн Р. и Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966.
- Киссин И. Г.* Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. М., «Наука», 1964.
- Киссин И. Г., Патомов С. И.* О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах.— Докл. АН СССР, серия геол., т. 174, № 2, 1967.
- Козлов А. Л.* Формирование и разрушение нефтяных и газовых залежей. Гостоптехиздат, 1956.
- Козлов А. Л.* О закономерностях формирования и размещения нефтяных и газовых залежей. М., Гостоптехиздат, 1959.
- Кононов В. И.* Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Копелиович А. В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965.
- Копелиович А. В., Коссовская А. Г., Шутов В. Д.* О некоторых особенностях эпигенеза терригенных отложений платформенных и геосинклинальных областей.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 6.
- Коржинский Д. С.* Метаморфизм горных пород. БСЭ, т. 27, 1954.
- Коржинский Д. С.* Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— Геология рудных месторождений, 1962, № 5.
- Коррентс Х. У.* Геохимия галогенов.— В кн.: Физика и химия Земли. М., ИЛ, 1958.
- Корценштейн В. Н.* Гидрогеология газоносной провинции Центрального Предкавказья. (В связи с вопросами формирования разведки и разработки газовых залежей). М., Гостоптехиздат, 1960.
- Корценштейн В. Н.* Гидрогеология мезозойской водонапорной системы Предкавказья.— Труды ВНИИГаз, вып. 22 (30), М., 1964.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д.* Зональность изменения терригенных пород при эпигенезе и начальном метаморфизме в условиях геосинклинальной зоны.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3—4. Львов, 1956.

Коссовская А. Г., Лозвиненко Н. В., Шутов В. Д. О стадиях формирования и изменения терригенных пород.— Докл. АН СССР, т. 116, № 2, 1957.

Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Фашии регионального эпигенеза и метабенеза.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963.

Костецкая Е. В. Геохимия хлора в щелочных породах Ловозерского массива.— (Автореф. дисс.). М., 1962.

Котов В. С. Термальные воды Кавказа и Закавказья. Краснодарский край.— В сб.: Термальные воды СССР, М., Изд-во АН СССР, 1963.

Косыгин Ю. А. Основы тектоники нефтеносных областей. М. Гостоптехиздат, 1952.

Кравцов А. И. Влияние геологических условий на газоносность угольных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1950.

Крайнов С. Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. М., «Недра», 1964.

Красинцева В. В. О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород. В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Красинцева В. В., Щербаков А. В. Проблемы геохимии глубинных термальных вод и некоторые особенности их геологической деятельности.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.

Красковский С. А. Геотермические измерения в буровых скважинах. Л., Изд-во АН СССР, 1941.

Кротова В. А. Гидрогеологические критерии нефтеносности.— Труды ВНИГРИ. Л., Гостоптехиздат, 1960.

Кротова В. А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений.— Труды ВНИГРИ, т. 191. Л., Гостоптехиздат, 1962.

Курман И. М. О Тихоокеанском и Широком борных поясах.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Лидин Г. Д. Газы и минеральные воды Донецкого бассейна в пределах Ростовской области.— Материалы по геол. полезн. ископаем., сб. IV. Азово-Черноморск. геол. упр., Ростов-Дон, 1938.

Ломоносов М. В. О слоях земных. 1763. М., Госгеоллиздат, 1949.

Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, Изд-во АН БССР, 1963.

Макаренко Ф. А. О закономерностях подземного питания рек.— Докл. АН СССР, новая серия, т. 57, № 5, 1947.

Макаренко Ф. А. Гидрогеологический анализ травертинов Пятигорска.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. X, 1951.

Макаренко Ф. А. Некоторые общие закономерности формирования термальных вод и их распределение на территории СССР.— В сб.: Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли, т. 11. Изд-во АН СССР, 1961.

Макаренко Ф. А. Водные процессы распределения и выноса глубинного тепла и формирования теплоаномалий.— В сб.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.

Макеев З. А. О глубинном распределении и передвижении подземных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. III, 1948.

Маринов Н. А. Некоторые вопросы формирования химического состава подземных вод МНР.— Сов. геол., 1956, сб. 56.

Маринов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. М., Гостоптехиздат, 1963.

Мартьянова О. И., Самойлов Ю. Ф. Разложение NaCl в атмосфере водяного пара высоких параметров.— Ж. неорг. хим., 1957, № 2, вып. 12.

Мезон Б. Окисление и восстановление в геохимии.— В сб. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, 1951.

Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождения урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Муго, Килгадзума. Геохимическое изучение бора. Сообщение 11, 12.— Реф. ж. Химия, 1958, № 7.

Мухин Ю. В. О перспективности газонефтеносности Средне-Русского артезианского бассейна.— Труды ВНИИГаз, вып. 22 (30), 1964.

Мушкетев И. В. Физическая геология. СПб., Изд. Акад. наук, 1888.

Николаев В. А. К вопросу о генезисе растворов и этапах глубинного магматического процесса.— В сб.: Основные проблемы в учении о магматических и рудных мест-ях. Изд-во АН СССР, 1953.

Никшич И. Я. Копет-Дагская термальная линия термальных источников.— Вестник ирригаций. Ташкент, 1925.

Новиков-Качан В. П. О происхождении углекислого газа в подземных водах.— Сов. геол., 1956, сб. 56.

Новикова А. С. Русская плита. Тектоника Европы. Объяснительная записка к международная тектонической карте Европы масштаба 1:2 500 000. М., «Наука», 1964.

Овчинников А. М. Современное состояние вопроса о формировании подземных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 1, 1948.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минерализованных источников.— Труды Бальнеол. ин-та на Кавказских минеральных водах, т. 2, 1925.

Пантелеев И. Я. Эссентукские солянощелочные воды в системе Кавказских минеральных вод. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Пантелеев И. Я., Масуренко Ю. П., Пахомов С. И. О происхождении углекислого газа в подземных водах.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1962.

Пейве А. В. Разломы и их роль в строении земной коры.— В кн.: Структура земной коры и деформации горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Пейве А. В. Тектоника и магматизм.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд. 2-е. М., «Недра», 1965.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., Изд-во «Высшая школа», 1966.

Пилипенко Г. Ф. Геотермический режим и ресурсы термальных газов горы Янгантау в Башкирии.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.

Питьева К. Е. О формировании гидрокарбонатных натриевых вод Предкавказского прогиба.— Сов. геол. 1965, сб. 10.

Поваренных А. С. К вопросу о природе растворимости минералов. Зап. Всерос. минер. об-ва, 2 серия, ч. 87, вып. 2, 1958.

Покровский В. А. Геотермические условия подземных вод на территории Европейской части СССР.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., 1962.

Поляк В. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма (на примере Камчатки). М., «Наука», 1966.

Попов В. Н. Основные закономерности формирования подземных вод на территории Монгольской Народной Республики.— Вопросы гидрогеол. и инженерной геол., сб. 16, 1959.

Попов В. Н., Куцель Е. Н. К вопросу о методике составления некоторых видов гидрохимических карт.— Вопросы гидрогеол. и инженерной геол., сб. 18, 1959.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., ГИМИЗ, 1966.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1 и 2. М., Гостоптехиздат, 1940.

Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956.

Радкевич Е. А. О различных типах разрывных нарушений и их металлогеническом значении. Вопросы методики составления металлогенических и прогнозных карт. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

Ронов А. Б. Органический углеводород в осадочных породах в связи с их нефтеносностью.— Геохимия, 1958, № 5.

Рухин Л. Б. О некоторых закономерностях эпигенеза.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3—4. Львов, 1956.

Рухин Л. Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. (Учебн. пособие для геол. вузов и втузов). Изд. 2-е, Гостоптехиздат, 1961.

Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1961, № 10.

Саваренский Ф. П. Кура-Араксинская низменность, ее грунтовые воды и процессы их засоления.— Почвоведение, 1929, № 1—2.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 3, 1957.

Сауков А. А. Геохимия ртути. М., Изд-во АН СССР, 1946.

Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях.— Труды ИГЕМ, № 46, т. 2, 1961.

Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.

Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной Финской Лапландии.— В сб.: Редкие элементы в изверженных породах. ИЛ, 1952.

Севергин В. М. Первые основания минералогии или естественной истории ископаемых тел. СПб., Изд-во Акад. наук, 1798.

Семенов Н. П. Структура рудных полей Криворожских железорудных месторождений, т. 1. Изд-во АН СССР, 1946.

Сердюченко Д. П. Минералы бора и титана в некоторых осадочно-метаморфических породах.— Труды Геол. ин-та АН СССР, вып. 5, 1956.

Сердюченко Д. П. Борные осадочно-метаморфические формации.— В сб.: Проблемы седиментологии. Изд-во АН СССР, 1960.

Силин-Бекчурин А. И. К вопросу о формировании минеральных вод Башкирии.— Докл. АН СССР, новая серия, т. 52, № 1, 1946.

Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. IV. М.— Л., 1949.

Славянова Л. В. Минеральные и промышленные воды Волго-Уральской области. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Славянова Л. В., Галицин М. С. Бром, йод и стронций в подземных водах Прикаспийской впадины.— Вопросы геохимии подземных вод. Всес. науч.-иссл. ин-т гидрогеол. и инж. геол., новая серия, № 9, 1964.

Смирнов А. А. О природе CO<sub>2</sub> углекислых подземных вод.— Сов. геол., 1955, сб. 44.

- Смирнов А. А. О перспективах подземных вод в свете некоторых новых представлений об условиях их формирования.— Труды Всесоюз. науч.-иссл. ин-та гидрогеол. и инженерной геол., сб. 16, 1959.
- Смирнов А. А., Щербаков А. В. Методические указания по интерпретации и проверке радиогидрогеологических аномалий с целью поисков урановых месторождений. М., Гостеолтехиздат, 1957.
- Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Смирнов С. И. О физико-химических условиях и механизме образования некоторых гипергенных минералов.— Геохимия, 1964, № 6.
- Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Империял в Южной Калифорнии?— Бюлл. МОИП, отд. геол., № 3, 1967.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ. М., 1936.
- Смирнов Я. Б. О геохимии растворенного кислорода в термальных водах.— В кн.: Геохимические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
- Соболев В. С. Роль высоких давлений при метаморфизме.— Докл. совет. геологов. Гранитоиднейсы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геол., 1958, сб. 5.
- Соколов В. А. Миграция газа и нефти. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Соколов В. А. Газы Земли. М., «Наука», 1966.
- Соколов Д. С. Основные условия развития карста. М., Гостеолтехиздат, 1962.
- Страхов Н. М. Проблема распределения и накопления основных химических компонентов в осадках современных и древних водоёмов.— В кн.: Совещ. по осадочным породам, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1959.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Гостеолтехиздат, 1963.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. Главная редакция горнотопливной лит. М.— Л., 1935.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М., Гостоптехиздат, 1946.
- Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М., Гостоптехиздат, 1948.
- Сухарев Г. М. Гидрогеология и воды нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1959.
- Сухарев Г. М., Мирошников М. В. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Кавказа. М., Гостоптехиздат, 1963.
- Сыромятников Ф. В. Некоторые теоретические вопросы возникновения гидротермальных растворов.— Изв. АН СССР, № 3, 1955.
- Тазеева Н. В. Геохимия бора и фтора.— Природа, 1943, № 6.
- Тазеева Н. В. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Танатар И. И. Радиоактивность медистых песчаников Бахмутской котловины и происхождения медных руд.— Южный инженер, 1915, № 10—11.
- Танатар И. И. Геохимическая характеристика полиметаллических месторождений Нагольного кряжа (в Донбассе).— Проблемы сов. геол., № 4, 1934.
- Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Гостеолтехиздат, 1956.
- Толстиков Г. А. Особенности формирования углекислых щелочных вод Шаимского месторождения нефти.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1962, № 6.
- Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР.— Проблемы советской геологии, 1938, № 3.
- Толстой М. П. О подземных водах морского происхождения.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958.
- Торнер Ф. Дж. Эволюция метаморфических пород. М., ИЛ, 1951.
- Тутковский П. А. Артезианские воды, бурение и водоснабжение.— Ежегодник по геол. и минер. России, т. 3, отд. 3, 1899.
- Уайт Д. Е. Термальные источники и эпитеральные месторождения.— В сб.: Проблемы рудных месторождений. ИЛ, 1958.
- Усков М. В. О тектонической структуре Западного Предкавказья.— Уч. зап. Ростовского-на-Дону ун-та, т. 48, 1957.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. I—IV. Изд-во АН СССР, 1934, 1937, 1939.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд-во АН СССР, 1939б.
- Фивег М. П. О геологических особенностях формирования соляных толщ.— Труды Всесоюз. науч.-иссл. ин-та галургии, вып. XXIII, 1952.
- Фивег М. П. Фаціальний ряд галогенних порід і особливості просторового розповсюдження його членів.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. 3. М., 1960.
- Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Хардер Г. Геохимия бора. Перевод с нем. Д. К. Тальте. М., «Недра», 1965.
- Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях.— Геохимия, 1957, № 3.
- Хитаров Н. И. Вопросы эндогенных процессов в свете экспериментальных данных. (Докл. на соискание ученой степени доктора геол.-минер. наук). М., 1961а.
- Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов.— Труды Лабор. вулканол., вып. 19, 1961б.
- Хлопин В. Г. Бор и его соединения, их свойства и нахождение в пределах России и в смежных с нею областях.— Лит-ра для изуч. естест. производ. сил России, № 33. Пг., 1919.
- Шаголюк С. А. Подземные воды центральной и восточной части Северного Кавказа. М., Гостеолтехиздат, 1959.
- Штернберг А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования.— Геохимия, 1962, № 5.
- Штильмарк В. В. Экзогенная термальная аномалия горы Янгантау в Западном Приуралье. М., Гостеолтехиздат, 1960.
- Щербак В. П. Геохимическая характеристика газоносности минеральных вод центральной части Северного Кавказа. (Автореф. канд. дисс.). М., 1966.
- Щербаков А. В. Обследование буровых вод и рассолов Урало-Эмбенского района с целью выявления перспектив использования их для йодо-бромной промышленности.— Изв. ВГФ, 1945а, вып. 1.
- Щербаков А. В. Оценка эксплуатационных ресурсов йодо-бромных вод на Челекене.— Изв. ВГФ, 1945б, вып. 1.
- Щербаков А. В. О характере распределения парафиновой и беспарафиновой нефти в Западной Туркмении.— Разведка недр, 1946, № 3.
- Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере.— Сов. геол., сб. 56, 1956а.
- Щербаков А. В. Основные закономерности распределения и формирования минерализованных вод Западной Туркмении.— Вопр. гидрогеол. и инженерной геол., сб. 14, 1956б.
- Щербаков А. В. Палеогидрогеологические условия формирования и разрушения железорудных месторождений в Криворожско-Кременчугском бассейне.— Вопр. гидрогеол. и инженерной геол., сб. 14, 1956в.
- Щербаков А. В. Роль экзогенного метаморфизма в формировании природных газов литосферы и подземной гидросферы.— Вопр. гидрогеол. и инженерной геол., сб. 16, 1959.
- Щербаков А. В. Карст в докембрийских породах Криворожско-Кременчугского железорудного бассейна.— В кн.: Региональное карстоведение. М., 1961а.
- Щербаков А. В. Гидрогеохимические исследования при поисках и разведке подзаемных борноносных вод. М., Гостеолтехиздат, 1961б.
- Щербаков А. В. Гидрохимические карты. Принципы и методы их составления.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 45, 1962.
- Щербаков А. В. Основные палеогидрогеохимические черты Большого Донбасса.— В кн.: Геохимия подземных вод районов Европейской части СССР. М., «Наука», 1963.
- Щербаков А. В. О термометаморфизме глубинных минерализованных вод осадочной толщи.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
- Щербаков А. В., Макаренко Ф. А., Смирнова Г. Н. Термогеохимические черты газоносности подземных вод Европейской части СССР.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
- Щербаков А. В., Смирнова Г. Н. О термогидрогеохимических особенностях Русской платформы.— В кн. Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. М., «Наука», 1967.
- Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов.— Докл. АН СССР, т. 22, № 8, 1939.
- Щербина В. В. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окисленности.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 39, № 8, 1940.
- Щербина В. В. Формы переноса химических элементов в процессе минералообразования и условия их концентрации.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956.
- Щербина В. В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза.— Сов. геол., 1962, № 6.
- Яншин А. Л. О глубине солеродных бассейнов и некоторых вопросах формирования мощных соляных толщ.— Геология и геофизика, Сиб. отд. АН СССР, № 1, 1961.
- Якшин А. А. Геологическое строение и некоторые вопросы минерализации Нагольного кряжа.— Труды Ин-та геол. наук, вып. 65, серия рудных месторождений (№ 14), 1952.
- Andreatta C. Stoffmobilisierung und Stoffbewegungen bei der tectonischen Metamorphose. Mineralogie Mon., Nr 1—2, 1954.
- Althaus E. and Winkler H. Experimentelle Gesteinmetamorphose — VI. Einfluss von Anionen auf metamorphe Mineralreaktionen. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1962, 26, 145.

- Franck E. U.* Überkritisches Wasser als Elektrolytische Lösungsmittel. *Angewandte Chemie*, 1961, 1373, N 10, 309.
- Fyfe W. S., Verhoogen L.* Metamorphic Reactions and metamorphic Facies. Baltimore, 1959.
- Nancetti M.* Echantillonnage et analyse des eaux de source thermales on provenant de manifestations vaporiferes. United Nations Conference on New Sources of Energy, 1961.
- Ramdohr P.* Über Metamorphose und Secundäre Mobilisierung, *Geol. Rundschau*, 42, 1953.
- Sakai H.* Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957.
- Smith F.* Review of physic-chimica data on the State of supercritical fluids. *Econ. Geol.*, 1953, 48, N 1, 14.
- Wiklander L.* Eixation of potassium by claus saturated with different cations. *Soil. Sci.*, 1950, 69, N 4.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K.* Geothermal Brine Well, Mile-Depp Drill Hole May Tap Ore-Bearing Magmatic Water and Rocks. *Undergoing Metamorphism Sci.*, 139, N 3558, 1963.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> . . . . .	3
<b>Часть первая. Общие закономерности формирования и размещения термальных вод различного состава</b> . . . . .	7
<i>Природные обстановки, определяющие процессы формирования термальных вод</i>	10
Геологоструктурная обстановка . . . . .	10
Стратиграфическая обстановка . . . . .	14
Фациально-литологическая обстановка . . . . .	15
Минералогическая обстановка . . . . .	17
Геоморфологическая обстановка . . . . .	18
Гидродинамическая обстановка . . . . .	19
Гидрохимическая обстановка . . . . .	20
Термодинамическая обстановка . . . . .	23
Геохимическая обстановка . . . . .	29
<i>Типы природных геохимических обстановок</i> . . . . .	36
Критерии окислительной среды . . . . .	39
Критерии переходной среды . . . . .	41
Критерии восстановительной среды . . . . .	42
<i>Особенности распространения микроэлементов и формы их нахождения в земной коре</i> . . . . .	44
Распространение бора . . . . .	46
Распространение брома . . . . .	54
Распространение йода . . . . .	55
Распространение фтора и мышьяка . . . . .	58
Распространение лития, рубидия и цезия . . . . .	60
Распространение стронция и бария . . . . .	61
Распространение железа, марганца, меди, цинка, вольфрама и других элементов . . . . .	62
<b>Часть вторая. Основные черты геохимии подземных термальных вод в зонах гипергенеза, эпигенеза и метаморфизма</b> . . . . .	70
<i>Геохимические особенности термальных вод в зоне гипергенеза</i> . . . . .	70
Основные химические типы вод и их распространение . . . . .	75
Характер газового состава вод в связи с термогеохимической обстановкой	91
О гипергенных процессах в формировании газов подземной гидросферы	100
Состав микроэлементов и их возможные концентрации . . . . .	117
<i>Геохимические особенности подземных термальных вод в зоне эпигенеза</i> . . . . .	119
Основные химические типы вод и их распространение . . . . .	121
Характер газового состава вод в связи с термогеохимической обстановкой	132



О термометаморфизме глубинных минерализованных вод осадочных толщ	137
Состав микроэлементов и их возможные концентрации . . . . .	159
<i>Геохимические особенности термальных вод в зоне метаморфизма . . .</i>	164
Основные химические типы вод и их распространение . . . . .	165
Характер газового состава вод в связи с термогеохимической обстановкой	174
Состав микроэлементов и их возможные концентрации . . . . .	176
<b>Часть третья. Геологическая деятельность термальных вод в процес-</b>	
<b>сах рудообразования . . . . .</b>	<b>177</b>
<i>Палеогидрогеологические черты рудообразования Большого Кривого Рога</i>	178
Литолого-стратиграфическая обстановка Большого Кривого Рога . . .	179
Главнейшие типы структурно-металлогенических зон Большого Кри-	
вого Рога . . . . .	181
Палеогидрогеохимические особенности Большого Кривого Рога . . .	183
<i>Палеогидрогеологические черты рудообразования Большого Донбасса .</i>	189
Литолого-стратиграфическая обстановка Большого Донбасса . . . . .	190
Главнейшие типы структурно-металлогенических зон Большого Донбасса	190
Палеогидрогеохимические особенности Большого Донбасса . . . . .	196
<i>Некоторые представления о рудообразующих процессах . . . . .</i>	210
Гидрогеохимические особенности рудных растворов . . . . .	212
Условия переноса, концентрации и отложения рудных минералов из	
термальных растворов . . . . .	213
Причины движения термальных растворов . . . . .	215
Заключение . . . . .	217
Литература . . . . .	224

Александр Владимирович Щербakov

**Геохимия термальных вод**

\*  
Утверждено к печати  
Научным советом  
по геотермическим исследованиям АН СССР

\*  
Редактор издательства Б. С. Филиппова  
Технический редактор Т. А. Прусакова

\*  
Сдано в набор 12/XII 1967 г.  
Подписано к печати 4/VI 1968 г.  
Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Бумага № 1  
Усл. печ. л. 21,9 Уч.-изд л. 21,2 Тираж 1500  
Т-07761 Тип. зак. 3770

Цена 1 р. 92 к.

Издательство «Наука».  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука».  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

**Исправления и опечатки**

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
38, табл. 5 в графах 1 и 2 справа цифры показывают верхний предел			
41	Рис. 11	O <sub>2</sub> , моль/л	O <sub>2</sub> , миллимоль/л
61	19 св.	0,0001 мг/л	0,12 мг/л
Вклейка между стр. 76—77, подпись к рис. 16	2 св.	Б. Г. Полякову	Б. Г. Поляку
160	1 св.	100 мг	1 мг
160	12 св.	(рис. 37, 38)	(рис. 34—38)

А. В. Щербakov. Геохимия термальных вод.