

И. В. КРАСНУДОВА

ГИДРО-
ГЕОХИМИЯ
ХЛОРА
И БРОМА

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ



НАУЧНЫЙ СОВЕТ
ПО ГЕОТЕРМИЧЕСКИМ
ИССЛЕДОВАНИЯМ

В. В. КРАСИНЦЕВА

ГИДРОГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«НАУКА»

МОСКВА

1968

Красинцева В. В. ГИДРОГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА.

В монографии рассматриваются процессы миграции хлора и брома в подземных водах, поровых растворах и флюидах, их связь с термодинамическими условиями, возникающими на различных глубинах земной коры. В работе приводится большой фактический материал по содержанию хлора и брома в подземных водах и поровых растворах осадочных толщ некоторых районов Советского Союза, характеризующихся различными геологическими условиями. Анализируется влияние физико-химических процессов на миграцию хлора и брома в различных зонах земной коры.

Таблиц 92. Библ. 373 назв. Иллюстраций 48.

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук

Ф. А. МАКАРЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

Цель работы, предлагаемой вниманию читателей, состояла в том, чтобы установить закономерности накопления и рассеяния хлора и брома в подземных водах в зависимости от геохимической и геолого-структурной обстановки и выяснить физико-химические процессы, влияющие на концентрацию этих галогенов в водах в различных условиях.

Совершенно ясно, что нельзя рассматривать процессы, происходящие в подземной гидросфере, изолированно от земной коры в целом. Поэтому в данной работе много внимания уделяется рассмотрению литературных материалов по геохимии хлора и брома, причем автор пытается обобщить их, используя также и собственные исследования.

В 1939—1946 гг. в СССР были опубликованы работы Л. С. Селиванова, которые представляют собой наиболее фундаментальные исследования по геохимии брома (и хлора). К сожалению, эти исследования не получили окончательного завершения из-за безвременной гибели автора. Позднее за рубежом появились обобщающие работы по геохимии хлора и брома (Behne, 1953; Correns, 1956). В этих исследованиях были намечены основные пути миграции хлора и брома в различных частях земной коры. Однако авторы не уделили должного внимания одному из очень важных звеньев в геохимии этих галогенов, а именно миграции хлора и брома в подземной гидросфере. Между тем геохимическая история хлора и брома тесно связана с подземной гидросферой благодаря большой растворимости хлоридов и бромидов. В литературе освещаются также отдельные вопросы геохимии хлора и брома, например распространение этих элементов в изверженных и осадочных породах, в метеоритах, в океане и т. д. Подробно об этих исследованиях будет сказано в соответствующих разделах. Накоплен огромный фактический материал по распространению хлора и брома в подземных водах; были выдвинуты различные гипотезы, объясняющие процессы накопления галогенов в водах. В то же время широких обобщений, связывающих эти процессы с геохимией хлора и брома в целом, довольно мало, причем обычно рассматривается только один из элементов — хлор (Дерпгольц, 1962, 1963а, б).

Таким образом, назрела необходимость рассмотрения гидрогеохимии хлора и брома под новым углом зрения — в тесной связи с процессами миграции и перераспределения их между различными средами, из которых складается верхняя оболочка нашей планеты.

Совместное рассмотрение геохимической истории этих галогенов не случайно. Как пишет А. П. Виноградов (1948), «исключительное значение для понимания генезиса несомненно представляет точное знание отношений между парами близких по своим физико-химическим свойст-

вам элементов (соседних в ряду или в группе Менделеевской системы)».

Хлор и бром — наиболее близкие по свойствам элементы группы галогенов, и поэтому совместное рассмотрение их геохимической истории приобретает особый интерес.

Поскольку сходство и различия хлора и брома имеют большое значение для процессов миграции, в монографии приводятся основные сведения о химии этих элементов применительно к их соединениям, распространенным в физико-химических условиях земной коры. При этом мы сочли необходимым провести собственные экспериментальные исследования, термодинамические расчеты для иллюстрации поведения хлоридов и бромидов, а также статистические расчеты по их распространению в подземной гидросфере.

На основании обобщения полученных данных выявляются определенные закономерности, характеризующие процессы формирования подземных вод с различными концентрациями хлора и брома.

При проведении экспериментальных исследований и полевых работ большую помощь мне оказывали В. В. Корунова и Е. М. Руть, которым я выражаю глубокую благодарность.

ГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА

СВОЙСТВА ХЛОРА И БРОМА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Хлор и бром принадлежат к седьмой группе периодической системы Менделеева, к подгруппе галогенов.

Как известно, все галогены (фтор, хлор, бром и йод) характеризуются большим сходством свойств элементов и их аналогичных соединений, но особенно близки свойства средних членов этой подгруппы — хлора и брома. Крайние члены — фтор и йод — значительно отличаются от своих ближайших соседей.

В табл. 1 показано распределение электронов в атомах галогенов. Для атомов всех галогенов характерно наличие семи электронов во внешнем слое. Поскольку для устойчивой восьмизлектронной конфигурации им не хватает одного электрона, галогены чаще всего находятся в форме одновалентных анионов, перетягивая недостающий электрон от соответствующего металла.

Таблица 1. Распределение электронов в атомах галогенов

Атомный номер	Элемент	K		L		M			N				O			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	
9	F	2	2	5												
17	Cl	2	2	6	2	5										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			

По мере увеличения общего числа электронов постепенно растет атомный вес и радиус атомов галогенов (табл. 2). Одновременно падает сродство к электрону, т. е. величина энергии, выделяющейся при присоединении избыточного электрона к соответствующему нейтральному атому. Это объясняется ослаблением связи ядра с внешней электронной оболочкой из-за «экранирования» промежуточных невалентных электронов. Таким образом, в ряду галогенов легче всего должно происходить образование свободного йода. Это подтверждается сравнением окис-

лительно-восстановительных потенциалов галогенов, соответствующих следующим равновесиям:



По-видимому, образование свободного йода может легко происходить в условиях земной поверхности, так как *Eh* метеорных вод лежит в пределах +0,4—0,7 в, *Eh* морской воды в поверхностном слое составляет +0,43 в (Баас-Беккинг и др., 1963).

Для остальных галогенов вероятность перехода в элементарное состояние значительно меньше, однако, как будет ясно из дальнейшего,

Таблица 2. Характеристика галогенов

Атомный номер	Элемент	Изотопный состав		Атомный вес	Радиус атома	Радиус иона	Сродство к электрону, ккал
		массовое число	содержание в природной смеси, %				
9	F	19	100	18,9984	0,64	1,33	92
17	Cl	35	75,53	35,453	0,99	1,81	85
		37	24,47				
35	Br	79	50,56	79,909	1,14	1,96	77
		81	49,44				
53	J	127	100	126,9044	1,33	2,20	72

свободный бром и свободный хлор (в меньшей степени) могут встречаться в атмосфере. Для фтора такое состояние невозможно.

В лабораторных условиях все галогены, кроме фтора, могут проявлять положительную валентность, отдавая от одного до семи электронов внешнего слоя. Однако энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от нейтрального атома галогена, очень велика; приводим величины энергии, необходимые для отрыва первого электрона.

Элемент Энергия образования, кал

F	429
Cl	299
Br	260
J	241

Данные показывают, что энергия образования положительного иона фтора слишком велика, поэтому его образование невозможно; для остальных галогенов энергия постепенно снижается от хлора к йоду. Таким образом, в поверхностных условиях земной коры возможно образование окисленных форм йода; действительно, йод был обнаружен в залежах селитры в виде солей аниона JO_3^- . Хлор и бром должны находиться в земной коре почти исключительно в виде анионов Cl^- и Br^- , связанных с различными металлами. Поэтому остановимся на свойствах наиболее распространенных хлористых и бромистых солей: натриевых, калиевых, кальциевых и магниевых. Все эти соли принадлежат к сильным электролитам и хорошо растворимы в воде.

Как известно, растворимость вещества зависит от свойств самого вещества и свойств растворителя. Вода обладает очень высокой диэлект-

рической проницаемостью и в связи с этим высокой растворяющей способностью. Растворимость различных солей в воде зависит от многих факторов, влияние которых может интерферировать, поэтому интерпретация отдельных случаев затруднительна.

Для простых солей, к которым принадлежат хлористые и бромистые соли, диссоциирующие на катионы и анионы, процесс растворения можно разделить на два этапа: диссоциация кристалла на ионы газа, для

Таблица 3. Растворимость наиболее распространенных солей галогенов при температуре 20°, вес. %

Анион	Катион			
	Na	K	Mg	Ca
F	4,1	47,95	0,0076	0,0016
Cl	26,4	25,6	35,4	45,0
Br	47,6	39,45	50,4	58,8
I	64,18	59,1	58,3	67,1

чего требуется энергия, равная энергии кристаллической решетки, и гидратация образующихся ионов, связанная с выделением энергии.

Для чисто ионных кристаллов хлористых и бромистых солей энергия кристаллической решетки находится в зависимости от размера и заряда ионов.

При уменьшении размера или увеличении заряда иона энергия кристаллической решетки возрастает, но эти факторы влияют также на энергию гидратации. Более специфическое влияние на энергию гидратации оказывают реакции между молекулами воды и растворенными ионами. Поскольку для рассматриваемых нами хлористых и бромистых солей щелочных и щелочноземельных металлов энергия гидратации превышает энергию кристаллической решетки, растворимость их очень высока.

В табл. 3 приведены данные растворимости некоторых галогенных солей. Как видно из этих данных, растворимость галогенных солей растет от фтора к йоду, независимо от характера катиона. Исключение составляет фтористый калий, растворимость которого, в отличие от остальных фтористых солей, очень высока и даже превышает растворимость хлористого и бромистого калия. По-видимому, это объясняется тем, что из фторидов только фтористый калий образует гидраты.

Хлориды и бромиды образуют ряд таких малорастворимых солей, как хлориды тяжелых одновалентных металлов (Cu, Hg, Ag, Au, Fe), хлорид двухвалентной платины и хлорид свинца, бромиды серебра, одновалентной платины и хлорид свинца, бромиды серебра, одновалентной ртути. Поскольку все эти металлы незначительно распространены в земной коре, нерастворимые минералы хлора и брома редко встречаются в природе.

Свойства растворов сильных электролитов во многом изменяются при повышенных температурах и давлениях, особенно в надкритической области, в связи с тем, что изменяются свойства самой воды как растворителя. Поэтому необходимо хотя бы коротко остановиться на характеристике надкритической воды.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Основные сведения о строении и структуре воды

Молекула воды представляет собой равнобедренный треугольник, в котором ядро кислорода — вершина, а два ядра водорода (протоны) образуют основание. Все три ядра окружены десятью электронами. Положительный заряд кислорода экранирован полностью, заряды протонов экранированы в значительной мере. Электрические заряды молекулы воды сосредоточены в вершинах тетраэдра, имея центр в центре молекулы H_2O , и отстоят от ядра кислорода на 0,99 Å. Таким образом, молекула воды имеет два положительных и два отрицательных заряда, в целом образующие тетраэдр. Дипольный момент молекулы воды равен 1,87 Дебая; заряды, сосредоточенные в вершинах тетраэдра, равны $\pm 0,171 e$.

Природа жидкого состояния вещества стала получать объяснение после первых рентгеноструктурных исследований жидкостей. Выяснилось, что распределение частиц в малой окрестности любой фиксированной частицы жидкости имеет определенную упорядоченность.

Френкель впервые высказал мысль о близости строения жидкостей и кристаллов после того, как он пришел к заключению о примерно одинаковых межатомных расстояниях в твердом теле и в его расплаве (на основании почти не изменяющейся плотности при расплавлении многих твердых тел).

Следовательно, нельзя отрицать близость некоторых свойств жидкостей и твердых тел вблизи температуры плавления, но, с другой стороны, нет никаких принципиальных различий в физических свойствах жидкостей и сильно уплотненных газов. Как указывает И. З. Фишер (1961), с современной точки зрения газовая фаза в любом состоянии, кроме случая бесконечного разрежения, не является бесструктурной и существует непрерывный переход от газовой к жидкостной упорядоченности.

Газы и жидкости различаются в основном лишь по плотности, и поэтому степень ближней упорядоченности проявляется у них по-разному. Переход от жидкости к газам выше критической точки происходит непрерывно.

Таким образом, жидкости по структуре и интенсивности межмолекулярного взаимодействия находятся между газами и кристаллами. То же самое наблюдается и в отношении движения частиц. В кристаллах тепловое движение атомов, ионов или молекул происходит в виде колебаний возле строго определенных положений равновесия, в разреженных газах — в виде беспорядочных столкновений молекул в конце каждого «свободного пробега». Согласно взглядам Френкеля, в жидкостях тепловое движение частиц имеет характер комбинации обоих видов движения, т. е. тепловое движение атомов или молекул жидкости вдали от критической точки состоит из нерегулярных колебаний со средней частотой, близкой к частотам колебаний атомов в кристаллических телах, и амплитудой, определяемой размерами свободного объема, предоставленного данной частице ее соседями. В отличие от кристаллов в жидкостях сохраняется только временное и неустойчивое положение равновесия.

Наглядно, хотя и несколько упрощенно, можно представить себе тепловое движение атомов и молекул в жидкости в виде сравнительно редких перескоков частиц из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между скачками. Длитель-

ность нахождения молекулы во временном положении равновесия зависит от температуры и сильно падает при нагревании. В результате этих непрерывных и многочисленных скачков частиц в жидкости происходит самодиффузия частиц и возникает текучесть.

Структура жидкой воды, так же как и льда, объясняется образованием водородных связей между ее молекулами. Во льду каждая молекула окружена четырьмя молекулами, находящимися от нее на расстоянии 2,76 Å; все они соприкасаются разноименными полюсами. В структуре льда много пустот, размеры которых даже несколько больше размеров молекул. Вода в смысле ближней упорядоченности представляет собой размытый тепловым движением молекул вариант структуры льда (Самойлов, 1957). Благодаря направленным и насыщающимся водородным связям между молекулами, осуществляющим большую часть сил сцепления в воде, молекулы воды в среднем сохраняют примерно тетраэдрическую взаимную координацию, близкую к существующей во льду. Ближняя упорядоченность в расположении молекул воды выражена сильнее, чем в ряде других жидкостей, благодаря прочности водородных связей в воде.

В связи с ажурностью структуры льда молекулы воды при плавлении льда сходят со своих положений равновесия вследствие массового трансляционного движения, при этом часть их не может не попадать в соседние пустоты структуры. С ростом температуры растет количество таких молекул и соответственно увеличивается среднее координационное число молекул воды и происходит ее уплотнение.

Как отмечает О. Я. Самойлов (1957), высказывающиеся многими исследователями предположения о существовании в воде ассоциаций молекул различных видов — из двух, трех и большего числа молекул, не могут быть приняты. Строение молекул воды ведет к пространственному расположению водородных связей, соответствующему образованию пространственной решетки, при которой все молекулы воды вполне равноправны и никаких замкнутых образований не должно быть.

Аномальные свойства воды, например возрастание плотности в температурном интервале от 0 до 4°, О. Я. Самойлов объясняет тем, что хотя возрастание температуры выше 0° способствует усилению в воде колебаний молекул около положений равновесия в структуре и в связи с этим увеличивается эффективный радиус молекул (происходит увеличение объема воды), но одновременно трансляционное движение молекул становится более интенсивным, благодаря чему все больше молекул попадает в пустоты (происходит уплотнение). Комбинация этих противоположных направлений приводит к тому, что максимальная плотность воды наблюдается при 4°.

Как установлено Фоксом и Мартином (цит. по Самойлову, 1957), при плавлении льда и с ростом температуры в воде происходит ослабление водородных связей. Это связано с трансляционным движением молекул воды (самодиффузией воды), что приводит к разрыву части связей. Как считает О. Я. Самойлов, вследствие гибкости водородных связей среднее число разорванных связей не должно быть велико.

При повышении температуры сильно изменяются все свойства воды: вязкость, константа диссоциации, диэлектрическая проницаемость и т. д. При одновременном увеличении температуры и давления действие их в большинстве случаев имеет противоположную направленность. Это очень важно с точки зрения поведения воды в глубоких зонах земной коры, где вода в надкритическом состоянии благодаря высоким давле-

ниями приобретает свойства плотного флюида, обладающего значительной способностью к растворению. Рассмотрим имеющиеся экспериментальные и расчетные данные, показывающие изменения свойств воды в зависимости от температуры и давления.

Плотность надкритических флюидов

Определение зависимости между давлением, объемом и температурой для надкритических флюидов (P , V , T) было произведено Кириллиным с сотрудниками в области до 650° и 1000 атм (Вукалович, 1951) и Кеннеди с сотрудниками в области от 750° и 1400 атм до 905° и 400 атм.

Приводим критические данные для воды:

Температура $374,2^\circ$
 Давление $218,3$ атм
 Плотность $0,32$ г/см³

Необходимо подчеркнуть, что изменения от пара до флюида и от жидкости до флюида происходят непрерывно, без фазовых переходов. При температурах выше критической или давлениях выше критического существует только одна фаза, называемая флюидом, не отличающаяся ни от жидкости, ни от пара.

Диэлектрическая проницаемость

Как известно, вода обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=79$ при 25°), что определяет ее исключительную растворяющую способность. В разреженном

Таблица 4. Вычисленные диэлектрические постоянные для воды при надкритических температурах и различных плотностях (Frank, 1961)

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³				
	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

паре при всех температурах диэлектрическая проницаемость падает очень сильно и составляет всего около 1.

Значение ϵ для надкритической области определено только для интервала температур $378-392^\circ$ и плотностей от 0,1 до 0,5 г/см³ (данные Фого, Бенсона и Коппленда — цит. по Frank, 1961). Для жидкой воды диэлектрическая проницаемость определялась при давлении насыщения в интервале $0-370^\circ$.

для более высоких температур и давлений, применив уравнение Онзагера и Кирквуда (табл. 4).

Значения ϵ для надкритических флюидов намного ниже, чем для воды низкой температуры, и только в области очень высоких давлений (при плотности около 0,75—1,00) они несколько повышаются.

Константы диссоциации воды в зависимости от температуры и давления

Непосредственные определения константы диссоциации воды имеются только для температур не выше 306° . Они были получены Нойесом в 1907 г. K_w сначала сильно возрастает и доходит до максимального значения, равного $10^{-11,4}$ при температуре 218° , а затем начинает падать.

Изменение K_v в зависимости от температуры и давления графически изображено на рис. 1 (Франск, 1961). Как видно на графике, полная диссоциация воды при высоких температурах растет не только с увеличением плотности, но и с дальнейшим увеличением температуры.

В работе Б. Н. Рыженко и Н. И. Хитарова (1961) приводятся величины рН нейтральной среды ($-\frac{1}{2} \lg K_v$), вычисленные ими для воды в интервале температур 400—700° при плотности 0,3—0,7 г/см³; эти данные также показывают значительный рост константы диссоциации воды.

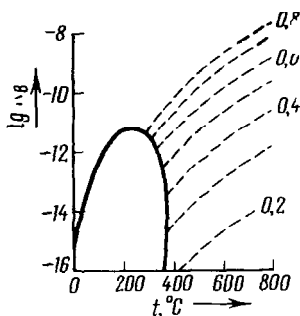


Рис. 1. Изменение K_v под влиянием повышения температуры и давления

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТЫХ И БРОМИСТЫХ СОЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Растворимость хлористых и бромистых солей щелочных металлов увеличивается вместе с повышением температуры, причем при прохождении через критическую температуру воды растворимость непрерывно возрастает и не показывает критической конечной точки (Keevil, 1942). Это объясняется тем, что растворимость этих солей вблизи критической температуры настолько высока, что остается очень мало свободной воды в растворе, из которого она не может улетучиваться, чтобы образовать флюидную фазу (Файф и др., 1962).

Данные растворимости хлористых и бромистых солей при различных температурах сведены в табл. 5 и 6. Как видно из приведенных данных, бромистые соли более растворимы, чем хлористые; из четырех наиболее распространенных катионов самой большей растворимостью обладает кальций в виде хлорида и бромида.

Смит (Smith, 1964) вычислил максимальное содержание в подземных водах NaCl и KCl (табл. 7) в зависимости от давления и температуры, характерных для определенной глубины залегания (значения температуры и давления были вычислены по начальному геотермическому градиенту 50°/км).

Исследовалась также растворимость некоторых хлористых солей в паровой фазе (Copeland a. o., 1953; Стырикович, 1959).

М. А. Стырикович (1959) также изучал распределение хлористых и других солей между двумя фазами растворителя: вода — насыщенный пар. Он определил видимый коэффициент распределения, равный отношению полного содержания исследуемого вещества в паре к содержанию его в воде. Оказалось, что коэффициент распределения не зависит от концентрации раствора в широком диапазоне концентраций. Для NaCl коэффициент распределения начинает падать при концентрации > 10 г/кг, причем в насыщенных растворах при сверхвысоких давлениях он падает в несколько раз.

В области независимости коэффициента распределения от концентрации величина его выражается следующим уравнением:

$$K = \frac{C_{\text{пара}}}{C_{\text{воды}}} = \left(\frac{\gamma_{\text{пара}}}{\gamma_{\text{воды}}} \right)^n,$$

Таблица 5. Растворимость хлористых солей
(Справочник растворимости солевых систем, т. III и IV, 1961 и 1963 гг.)

NaCl *		KCl **		CaCl ₂				MgCl ₂ ***	
t, °C	вес. %	t, °C	вес. %	t, °C	вес. %	Твердая фаза		t, °C	вес. %
0,15	26,3	0	21,9	0	37,3	CaCl ₂ ·6H ₂ O		0	34,6
10	26,3	10	23,8	5	38,2	То же		10	35,0
20	25,4	20	25,6	10	39,4	»		20	35,4
25	26,45	25	26,4	15	40,9	»		25	35,7
30	26,5	30	27,2	20	42,7	»		30	35,9
40	26,7	40	28,7	25	45,1	»		40	36,7
50	26,9	50	30,1	30	50,0	CaCl ₂ ·6H ₂ O+αCaCl ₂ ·4H ₂ O		50	37,4
60	27,1	60	31,4	29,5	52,4	CaCl ₂ ·6H ₂ O+βCaCl ₂ ·4H ₂ O		60	38,0
70	27,3	70	32,5	29,2	53,0	CaCl ₂ ·6H ₂ O+γCaCl ₂ ·4H ₂ O		70	38,8
75	27,45	75	33,2	20	47,3	αCaCl ₂ ·4H ₂ O		75	39,2
80	27,6	80	33,8	25	48,6	То же		80	39,7
90	27,4	90	34,9	35	51,7	»		90	40,8
100	28,25	100	35,9	40	53,6	»		100	42,2
125	29,0	125	38,2	45,3	56,5	αCaCl ₂ ·4H ₂ O+CaCl ₂ +2H ₂ O		116,7	46,5
150	29,8	150	40,5	20	50	βCaCl ₂ ·4H ₂ O		125	47,0
175	30,65	175	42,8	25	51,3	То же		150	48,8
200	31,5	200	44,9	30	52,5	»		175	52,0
250	33,8	250	49,5	35	53,9	»		181	55,7
300	37,5	300	54,0	40	55,4	»		200	57,5
350	42,0	350	58,8	42	56,3	βCaCl ₂ ·4H ₂ O+CaCl ₂ ·2H ₂ O		225	60,2
400	46,6	400	63,4	20	51,0	γCaCl ₂ ·4H ₂ O		250	63,0
450	51,0	450	68,2	25	52,1	То же		275	65,6
500	55,0	500	73,1	30	53,3	»		300	67,8
800	100	550	78,0	35	54,6	»			
		600	83,0	40	56,1	γCaCl ₂ ·H ₂ O+CaCl ₂ ·2H ₂ O			
		650	88,0	50	56,9	CaCl ₂ ·2H ₂ O			
		700	93,0	55	57,3	То же			
		770	100	60	57,8	»			
				65	58,2	»			
				70	58,6	»			
				80	59,5	»			
				90	60,4	»			
				100	61,3	»			
				110	62,2	»			
				125	63,7	»			
				150	67,2	»			
				200	75,7	CaCl ₂ ·H ₂ O			
				250	77,3	CaCl ₂ ·H ₂ O+CaCl ₂			
				300	(80)	CaCl ₂			

* При температуре 0,15° твердая фаза имеет состав NaCl·2H₂O, при всех остальных температурах — NaCl.

** При всех температурах твердая фаза имеет состав KCl.

*** При всех температурах твердая фаза имеет состав MgCl₂·6H₂O.

Таблица 6. Растворимость бромистых солей

NaBr *		KBr **		CaBr ₂ ***		MgBr ₂ ****	
t, °C	вес. %	t, °C	вес. %	t, °C	вес. %	t, °C	вес. %
0	44,3	0	34,85	0	55,6	0	48,1
10	45,9	10	37,3	20	58,8		
20	47,6	20	39,45	40	68,0		
25	48,6	25	40,5	60	73,5		
30	49,4	30	41,5	(80)	74,6		
50,2	53,4	40	43,1	100	(75,8)	10	49,9
107	54,2	50	44,7	105	75,8		
140	55,6	60	46,1			20	50,4
155	56,5	70	47,4			30	51,0
177	57,3	75	48,0				
183	57,6	80	48,6			40	51,6
		90	49,7				
293	65,4	100	50,8			50	52,3
396	73,6	125	53,6			60	52,9
460	78,5	150	56,0				
493,8	81,5	175	58,3			70	53,5
567,0	87,7	200	60,5			80	54,2
678,0	95,4	250	64,7			90	54,9
		300	67,9				
		350	70,2			100	55,7
		400	71,6				
		730	100,0				

* При температуре от 0 до 50,2° твердая фаза имеет состав NaBr·2H₂O, при 107—678° — NaBr.

** При всех температурах твердая фаза имеет состав KBr.

*** Состав твердой фазы не определен.

**** При температуре 0° твердая фаза имеет состав MgBr₂·10H₂O, при 0,83° — MgBr₂·10H₂O + MgBr₂·6H₂O, при всех остальных температурах — MgBr₂·6H₂O.

Таблица 7. Растворимость NaCl и KCl в зависимости от глубины (Smith, 1964)

t, °C	Глубина, км	NaCl		KCl	
		моль. %	вес. %	моль. %	вес. %
15	0,0	9,8	26,1	7,2	24,4
100	1,7	10,9	28,4	12,0	36,2
200	3,8	12,9	32,5	15,8	43,8
300	6,1	16,1	38,4	21,6	53
400	8,7	21,3	46,8	29	63
500	11,7	29,8	57,9	40	74
600	15,4	43,2	71,1	56	84
700	20,0	65,0	85,8	79	94

Таблица 8. Состав раствора и пара при температуре 396° в системе NaCl—H₂O (по данным Copeland a. o., 1953)

NaCl в парах, %	Плотность паров, г/см ³	NaCl в растворе, %	Плотность раствора, г/см ³
0,21	0,20	3,5	0,49
0,23	0,20	7,6	0,61
0,30	0,24	12,4	0,69
0,51	0,28	6,74	0,58
0,69	0,29	11,96	0,68

где $C_{\text{пара}}$ и $C_{\text{воды}}$ — концентрация соли; $\gamma_{\text{пара}}$ и $\gamma_{\text{воды}}$ — плотности пара и воды; n — постоянная для данной соли.

В связи с резким падением диэлектрической проницаемости воды при высоких температурах значительно уменьшается степень диссоциации хлористых и бромистых солей. Плотность надкритических флюидов влияет в противоположном направлении.

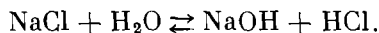
Таблица 9. Константы диссоциации различных веществ в надкритической воде, выведенные из определенной электропроводности (Franck, 1961)

Электролит	t, °C	Плотность, г/см ³			
		0,3	0,5	0,7	0,8
LiCl	450	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	550	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	Не опр.
	650	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	То же
	750	$7,9 \cdot 10^{-7}$	Не опр.	Не опр.	»
NaCl	550	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	»
KCl	450	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	»
	550	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	»
	650	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Не опр.	»
	750	$3,7 \cdot 10^{-6}$	Не опр.	То же	»
BeCl ₂ и CsCl	450	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
	550	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	Не опр.
	650	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	То же
	750	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Не опр.	»
HCl	400	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	500	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	600	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Не опр.
	700	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Не опр.	То же

Константы диссоциации некоторых хлористых солей при высоких температурах и давлениях были вычислены Франком (Franck, 1961) на основании определений электропроводности их растворов при соответствующих параметрах температуры и давления (табл. 9). Как видно из этих данных, константы диссоциации с увеличением плотности (и следовательно, диэлектрической проницаемости воды) быстро возрастают, а при одинаковой плотности и повышении температур — уменьшаются.

Особенно следует отметить низкую константу диссоциации HCl при высоких температурах и даже при сравнительно высокой плотности, например при плотности 0,7 г/см³ константа диссоциации HCl на целый порядок отстает от константы KCl.

При нагревании хлористых солей в присутствии пара образуется HCl вследствие гидролиза хлористых солей по следующей обратимой реакции:

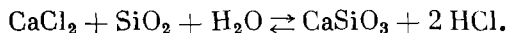


Гидролиз хлористых солей натрия, калия, кальция и магния при высоких температурах в присутствии водяного пара был проведен экспери-

ментально еще в прошлом столетии (Спринг, 1885; Пелуз, 1861; Эшель-мани, 1889 — цит. по Pascal, 1960).

В недавнее время подобные опыты с различными хлористыми солями были воспроизведены многими авторами (Briner, Gagnaux, 1948; Warf a. o., 1954; Мартынова и Самойлов, 1962). Было установлено, что хлористое железо начинает разлагаться при более низкой температуре, чем хлористый кальций, а последний — при более низкой температуре, чем хлористый натрий.

Бринэ и Ганьо посредством термодинамических расчетов и экспериментально показали благоприятное влияние SiO_2 на реакцию гидролиза. В этом случае реакция начинается уже при 400° и проходит с большей скоростью следующим образом:



Для NaCl заметный гидролиз происходит с $500\text{—}600^\circ$.

Подобные и более высокие температуры имеются в земной коре, поэтому образование хлористого и бромистого водорода вполне возможно и следует остановиться на том, каковы свойства этих газов и каких реакций можно ожидать в их присутствии.

ХЛОРИСТЫЙ И БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД

HCl и HBr представляют собой газы, в сухом состоянии неактивные, не-сильно действующие на большинство металлов и их окислов (табл. 10).

Оба газа чрезвычайно растворимы в воде, причем растворимость не пропорциональна давлению газа, т. е. закон Генри к ним не приложим. Это объясняется тем, что при растворении газ распадается на ионы, вступая в соединение с водой. Поэтому HCl и HBr в растворе представляют собой очень сильные кислоты, примерно одинаковые по степени диссоциации.

Таблица 10. Свойства галоидоводородов

Галоидо- водород	Теплота об- разования из элементов, ккал/моль	Ядерное расстояние, Å	Поляр- ность связи H — Г	Длина моле- кулярного диполя, Å	t, °C		Степень диссоциа- ции в воде 0,1N раствора, %
					плавлен- ия	кипения	
HCl	22	1,28	0,17	0,28	—112	—84	92,6
HBr	8	1,41	0,12	0,17	—88	—64	93,5

Хлористоводородная и бромистоводородная кислоты принадлежат к азеотропным жидкостям. Состав их изменяется при кипении: разбавлен-ные кислоты концентрируются посредством кипения, а концентрирован-ные, наоборот, разбавляются. В результате кислоты различной концен-трации дают остаточную жидкость, приближающуюся к постоянному со-ставу, которой соответствует максимальная температура кипения. При давлении 760 мм максимальная температура кипения для HCl в растворе составляет $111\text{—}112^\circ$ при содержании 20,21 % HCl ; для HBr в растворе максимальная температура кипения составляет 126° при содержании 47,5 % HBr .

Растворимость обоих галогидоводородов очень велика, один объем воды может поглотить около 450 объемов HCl и около 600 объемов HBr при нормальных условиях.

Диссоциация сухого хлористоводородного газа на элементы происходит заметным образом лишь при очень высоких температурах. Нернст в 1909 г. (цит. по Pascal, 1960) вывел следующее значение для константы равновесия

$$\left(K_c = \frac{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{HCl}}^2} \right)$$

в зависимости от абсолютной температуры T :

$$\lg K_c = -\frac{9554}{T} + 0,553 \lg T - 2,42.$$

Нернст дает следующие значения для константы диссоциации (K) при различных температурах (x — количество диссоциированных молекул):

$$K_c = \frac{x^2}{4(1-x_2)}$$

$t, ^\circ\text{C}$	$100x$	$t, ^\circ\text{C}$	$100x$
290	$2,55 \cdot 10^{-15}$	1000	$1,34 \cdot 10^{-3}$
500	$1,92 \cdot 10^{-8}$	1500	$6,10 \cdot 10^{-2}$
700	$1,12 \cdot 10^{-5}$	2000	0,42
900	$3,98 \cdot 10^{-4}$	2500	1,3

Таким образом, заметная термическая диссоциация происходит лишь с 2000° .

Термическая диссоциация сухого HBr осуществляется при более низких температурах. Нернст вывел следующую формулу константы равновесия в зависимости от абсолютной температуры:

$$K = -\frac{5223}{T} + 0,553 \lg T - 2,72.$$

Согласно данным Факельштейна, степень диссоциации HBr составляет:

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	x
1024	1297	0,5
1108	1381	0,73
1222	1495	1,08

Следовательно, диссоциация HBr становится значительной при температуре 1000° и выше.

Остановимся на реакциях окисления анионов.

Реакция $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 27 \text{ ккал}$ обратима: ниже 600° равновесие смещается вправо, выше 600° — влево. Константа равновесия

$$K_p = \frac{p^2\text{Cl}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}}{p^4\text{HCl} \cdot p}$$

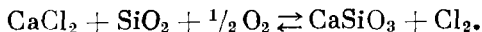
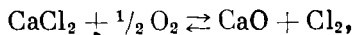
зависит от температуры. Тредвел рассчитал значение

константы, связав ее с температурой: $\lg K_p = 6034/T - 6,972$.

При температурах ниже 400° реакция образования хлора идет чрезвычайно медленно, для активизации ее применяют катализаторы. Оптимальная температура, дающая максимальный выход Cl_2 , составляет 470° в присутствии CuCl_2 в качестве катализатора (а в результате новой

350° в присутствии хлоридов редких земель.

Если в газовой фазе во время процессов гидролиза есть кислород, свободный хлор может образоваться одновременно с HCl (Briner и Gagnaux, 1948) по следующим реакциям:

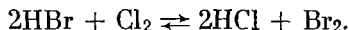


Бринэ и Ганьо в опытах гидролиза отмечали присутствие свободного хлора.

Во время гидролиза образование свободного хлора и образование HCl связаны между собой и при увеличении выхода HCl количество Cl₂ уменьшается.

Действие кислорода на HBr проявляется значительно сильнее. Реакция $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$ в темноте и без воды не наблюдается при обычной температуре; следы воды и влияние солнечного света вызывают начало окисления, при повышении температуры окисление сильно ускоряется и при 500—550° проходит полностью.

Свободный хлор полностью выделяет свободный бром из бромистого водорода, становясь на его место:

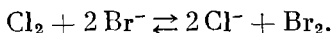


При 17° константа равновесия этой реакции равняется:

$$K_C = \frac{C_{\text{HCl}}^2 \cdot C_{\text{Br}_2}}{C_{\text{HBr}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}} = 2,6 \cdot 10^{14},$$

т. е. практически происходит полное исчезновение HBr₂ или Cl₂.

Аналогично вытесняется свободный бром из бромистых солей в растворах



$$K_C = \frac{C_{\text{Cl}^-}^2 \cdot C_{\text{Br}_2}}{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{Br}^-}^2} = 10^{10}$$

при 25°. Здесь также равновесие полностью сдвигается в пользу свободного брома.

Бромистый водород в растворе (бромистоводородная кислота) легко выделяет свободный бром под влиянием различных окислителей, таких как MnO₂, концентрированная H₂SO₄, HNO₃ и др.

Остановимся на свойствах свободного хлора и свободного брома.

	<i>t</i> плавления, °C	<i>t</i> кипения, °C
Cl ₂	—101	—34
Br ₂	—6	59

Растворимость хлора, возможно, зависит от частичного гидролиза $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ (табл. 11). Хлор при растворении не подчиняется закону Генри. В соляной кислоте он более растворим, чем в чистой воде, в растворах хлористых солей менее растворим.

Таблица 11. Растворимость молекулярного хлора в воде, г/100 г H₂O (Winkler, 1960)

t, °C	Cl ₂	t, °C	Cl ₂	t, °C	Cl ₂	t, °C	Cl ₂
10	0,997	25	0,641	50	0,392	80	0,223
15	0,849	30	0,572	60	0,329	90	0,127
20	0,729	40	0,459	70	0,279	100	0,00

Свободный бром при растворении подвергается, как и хлор, гидролизу $\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HBrO}$, но HBr и HBrO образуются в ничтожном количестве.

Криоскопические определения показали, что бром растворяется в воде в виде нормальной молекулы Br₂.

Винклер (Winkler, 1960) определил «коэффициент растворимости» пара брома в воде при различных температурах, независимый от парциального давления (ненасыщенного) брома.

t, °C	Пределы парциального давления, мм рт. ст	Коэффициент растворимости	t, °C	Пределы парциального давления, мм рт. ст	Коэффициент растворимости
0	53—13	60,53	50,25	274—53	6,50
9,94	59—16	35,22	60,04	314—46	4,84
20,64	139—9	20,78	69,98	154—54	3,82
30,38	179—12	13,65	80,22	396—74	2,94
40,31	229—26	9,22			

При кипении раствора брома в воде под давлением 748 мм были получены следующие данные распределения брома между раствором и паром (Род и Баском, 1927,—цит. по Pascal, 1960)

Раствор, %	Пар, %	Раствор, %	Пар, %	Раствор, %	Пар, %
0,200	39,48	1,590	92,1	2,290	96,0
0,400	59,7	1,940	91,10	2,850	97,0
0,695	72,1	2,100	93,20	3,140	97,7
1,020	81,50	2,160	92,85	3,500	98,85
1,380	88,35				

Добавление соли с кислородсодержащим анионом (Na₂SO₄, NaNO₃) уменьшает растворимость брома. Хлориды и бромиды, как и соответствующая кислота, оказывают противоположный эффект. Соли аммония увеличивают растворимость брома.

В заключение раздела приводим главные геохимические выводы, вытекающие из обзора свойств хлора и брома.

1. Накопление хлора и брома в земной коре происходит почти исключительно в виде анионов Cl⁻ и Br⁻, которые в соединении с щелочными и щелочноземельными катионами обладают хорошей растворимостью и поэтому скапливаются в составе поверхностной и подземной гидросферы или же в виде отложений солей, образовавшихся при галогенезе, т. е. при испарении раствора солей.

2. Флюиды, составляющие подземную гидросферу в глубоких зонах земной коры, теоретически могут содержать громадное количество хло-

ристых и бромистых солей вследствие повышения их растворимости в условиях высоких температур и давлений.

3. При вулканических и других высокотемпературных процессах благодаря гидролизу могут образоваться хлористый и бромистый водород.

4. Теоретически возможно образование свободных хлора и брома при вулканических процессах, но для брома этот процесс гораздо вероятнее.

5. Вероятность вхождения в кристаллическую решетку минералов для хлора больше, чем для брома, вследствие больших размеров иона брома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В предыдущем разделе говорилось о том, что при высоких температурах водяной пар взаимодействует с хлористыми солями, образуя хлористый водород. Это было доказано многочисленными исследованиями. При постановке собственных экспериментов мы задались целью выяснить поведение хлоридов в этой реакции при их совместном присутствии в опытах с чистыми солями и с некоторыми природными объектами (галит, мергель засоленный, магматические породы).

Опыт 1. В кварцевую трубку закладывалась фарфоровая лодочка с 3 г навески смеси солей NaCl и NaBr . Отношение Cl/Br в смеси до опыта составляло 60. Трубка нагревалась в трубчатой муфельной печи при постепенном повышении температуры (до $900-1000^\circ$) с одновременным пропусканием водяного пара. Температура внутри трубки измерялась во время опыта при помощи платино-платино-родиевой термопары. Водяной пар, пропущенный над смесью солей, конденсировался в холодильнике. Конденсат отбирался в приемник отдельными фракциями в определенных интервалах температур. В каждой фракции определялись концентрация хлора, брома, натрия и pH раствора.

Количество хлора в конденсатах определялось потенциометрическим титрованием по методике П. А. Крюкова (1946—1947). Содержание брома определялось посредством окисления бромида гипохлоритом с последующим йодометрическим титрованием в модификации Л. С. Селиванова (1946). Концентрация раствора тиосульфата, применявшегося для титрования, варьировала от 0,0001 до 0,001 N в зависимости от содержания брома в конденсате.

Опыт 2 проводился в тех же условиях, за исключением того, что вместе с водяным паром через трубку протягивался азот; таким образом, в системе во время опыта отсутствовал кислород.

Данные, полученные в двух опытах (табл. 12 и 13 и рис. 2 и 3), не совпадают в отношении концентрации образующихся конденсатов, что, по-видимому, объясняется различиями в условиях проведения опытов (скорость пропускания водяного пара, скорость повышения температуры и т. д.). Однако общее направление процесса достаточно близко в обоих опытах.

При более низких температурах отношение Cl/Br значительно ниже, чем в исходной смеси солей, что, по-видимому, объясняется тем, что реакция гидролиза еще не наступила, и состав конденсатов объясняется растворением хлоридов и бромидов в водяном паре. Величина pH конденсатов (нейтральная или слабокислая), а также содержание натрия в первой

Таблица 12. Опыт 1 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — мг-экв/л)

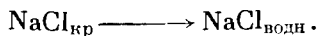
Фракция	Интервал температур, °C	pH	Cl	Br	Na	$\frac{rCl}{rBr}$	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{rNa}{rCl}$
1	100—400	6,05	9,8 0,27	1,83 0,02	Не опр.	13	5,2	—
2	400—500	4,78	19,4 0,55	4,11 0,05	4	11	4,7	—
3	500—600	3,33	26,2 0,74	3,28 0,04	4	18	8,0	—
4	600—700	2,83	58,6 1,65	3,16 0,04	5,94 0,26	41	18,5	0,16
5	700—800	2,45	107,4 3,03	3,58 0,04	6,29 0,27	76	33,0	0,09
6	800—850	1,6	1122,0 31,6	19,2 0,24	109,7 4,78	130	58,4	0,15
7	850—900	1,32	2312,0 65,2	43,5 0,54	287,0 12,5	120	55,4	0,2

Таблица 13. Опыт 2 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — мг-экв/л)

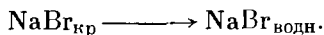
Фракция	Интервал температур, °C	pH	Cl	Br	Na	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rCl}{rBr}$
1	100—200	7,32	0,83 0,023	0,043 0,0005	0,67 0,029	19	1,2	43
2	200—300	6,92	0,82 0,023	0,075 0,00095	Не опр.	11	—	24
3	300—400	6,55	1,00 0,03	0,13 0,0018	То же	7,7	—	17
4	400—500	5,56	2,67 0,075	0,13 0,0018	1,08 0,047	20	0,49	42
5	500—600	3,90	5,16 0,145	0,28 0,0035	1,92 0,083	18	0,57	41
6	600—700	3,15	28,0 0,789	1,33 0,016	1,83 0,079	21	0,1	49
7	700—800	2,17	254,6 7,18	6,27 0,078	19,74 0,859	40	0,1	92
8	800—900	1,12	3617,0 102,1	70,09 0,877	890,0 38,72	52	0,38	116
9	>900	0,78	9460,0 266,8	174,9 2,18	2980,0 129,6	54	0,4	122

фракции из второго опыта подтверждают это положение. Вероятно, растворение бромистого натрия идет более интенсивно, чем растворение хлористого натрия, и поэтому отношение Cl/Br в конденсате не соответствует исходному.

Вычисление изменения свободной энергии при растворении NaCl и NaBr показывает, что абсолютная величина ΔF в растворе в обоих случаях уменьшается, но для бромидов значительно сильнее



$$\Delta F = -93\,940 + 91\,790 = -2150.$$

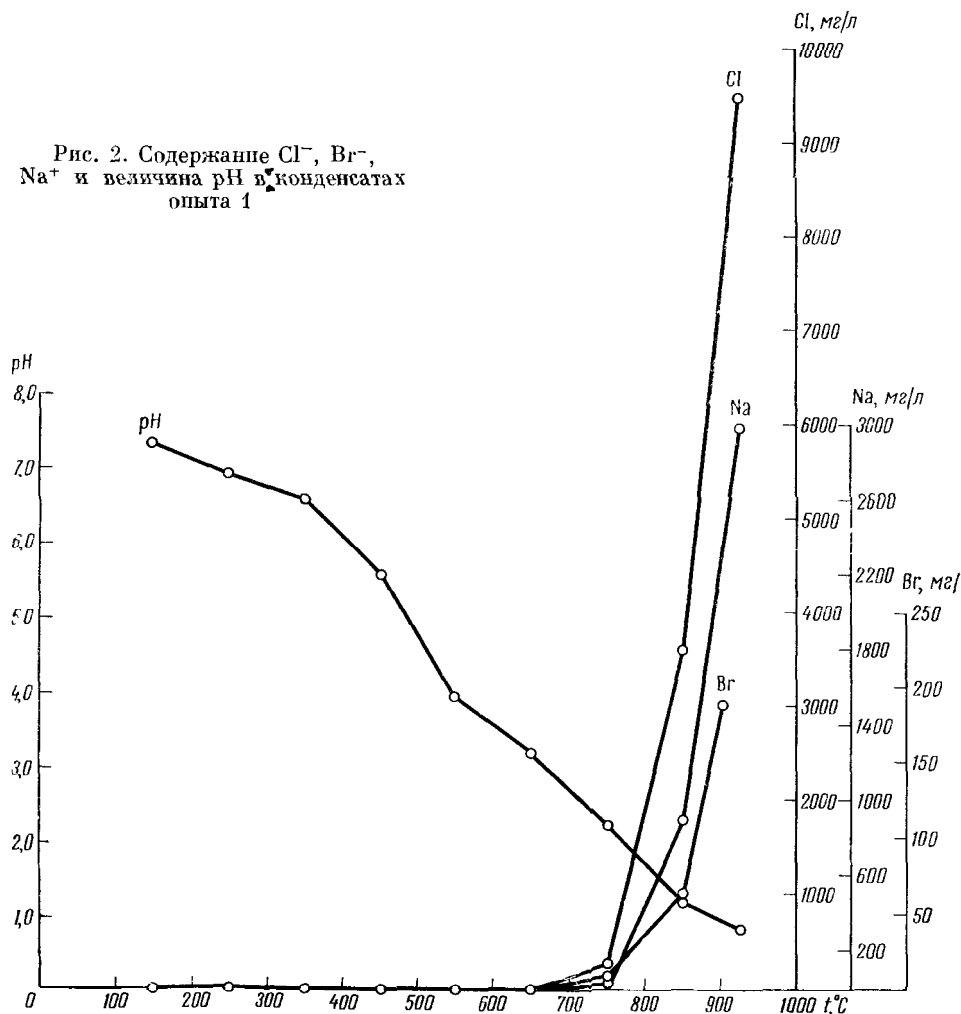


$$\Delta F = -87\,160 + 83\,400 = -3760.$$

Об этом свидетельствуют и величины растворимости хлоридов и бромидов натрия, значительно различающиеся между собой, особенно при высоких температурах.

Содержание хлора и брома было определено также в налете солей, образовавшемся в конце кварцевой трубки (перед конденсацией паров) во время опыта 1. Оказалось, что хлористые и бромистые соли осаждены почти в равном количестве.

Рис. 2. Содержание Cl^- , Br^- , Na^+ и величина pH в конденсатах опыта 1



Общее количество в налете: Cl — 4,48 мг, 0,126 мг-экв; Br соответственно 3,87 и 0,0484 и Na 3,92 и 0,17. По-видимому, это объясняется возгонкой солей при высоких температурах, приближающихся к точкам кипения хлоридов и бромидов натрия. Возможно, что перенос солей совершается в виде комплексов.

При дальнейшем повышении температуры величина pH конденсатов постепенно снижается, а содержание хлора и брома возрастает. Очевидно, интенсивность гидролиза увеличивается вместе с повышением температуры. Отношение Cl/Br в конденсатах при этом все более приближается к исходному.

Нами были вычислены константы равновесия для реакции гидролиза хлорида и бромида при температурах до 1000°. Величины свободной энергии для исходных веществ и продуктов реакции при высоких температурах были взяты из таблиц Уикса и Блока (1965). Полученные данные сведены в табл. 14 и 15. Константы равновесия K вычислялись, исходя из величины ΔF^0 реакции, по формуле

$$\Delta F^0 = -4,575T \lg K.$$

Рис. 3. Содержание Cl^- , Br^- , Na^+ и величина pH в конденсатах опыта 2

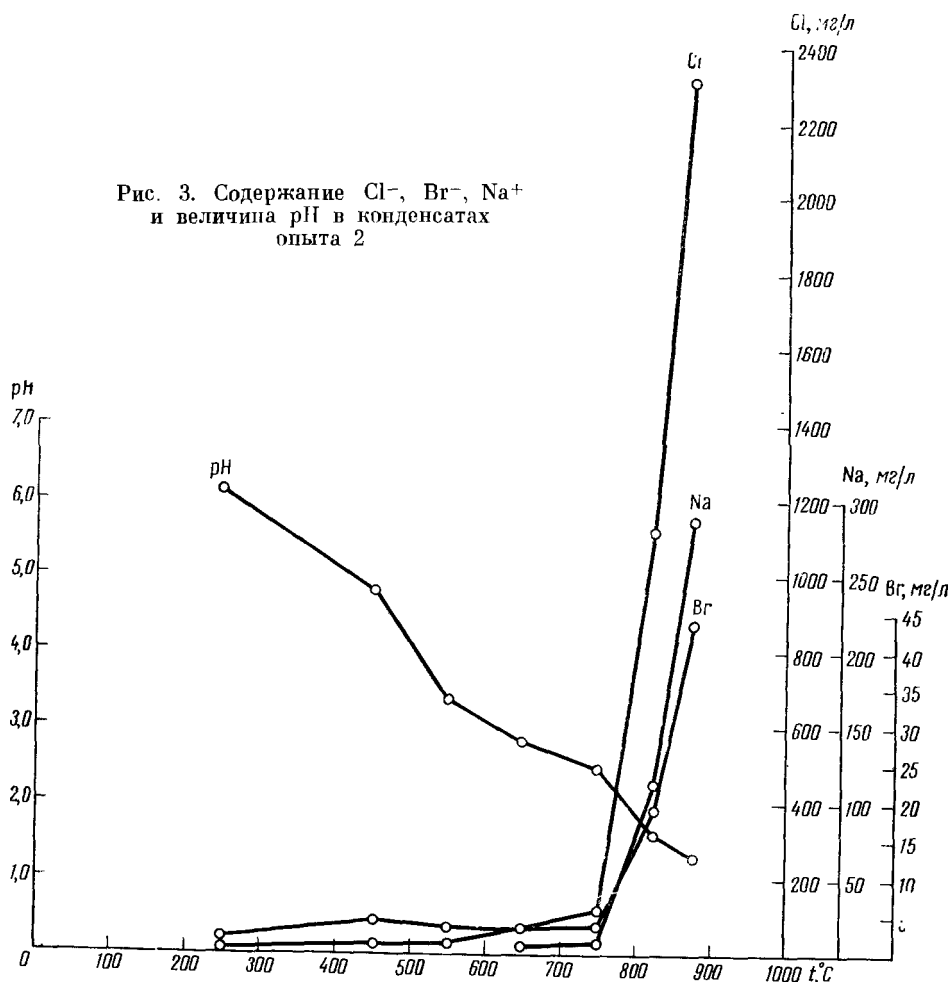


Таблица 14. Расчет свободной энергии реакции $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{HCl}$

$\frac{T, ^\circ\text{K}}{t, ^\circ\text{C}}$	Продукты реакции		Исходные вещества		ΔF_T реакции	Константа равновесия	
	ΔF $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}$	ΔF HCl	ΔF NaCl	ΔF $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		$\lg K$	K
$\frac{298}{25}$	-44 975	-22 750	-91 900	-28 360	+52 535	-38,53	$2,95 \cdot 10^{-39}$
$\frac{400}{127}$	-43 300	-22 950	-89 600	-26 675	+50 025	-27,33	$4,68 \cdot 10^{-28}$
$\frac{500}{227}$	-41 550	-23 200	-87 500	-26 075	+48 825	-21,34	$4,57 \cdot 10^{-22}$
$\frac{600}{327}$	-39 800	-23 400	-85 050	-25 450	+47 300	-17,23	$5,89 \cdot 10^{-18}$
$\frac{700}{427}$	-38 050	-23 600	-82 850	-24 800	+46 000	-14,35	$4,47 \cdot 10^{-15}$
$\frac{800}{527}$	-36 200	-23 750	-80 600	-24 150	+44 800	-12,24	$5,75 \cdot 10^{-13}$
$\frac{900}{627}$	-34 600	-23 900	-78 400	-23 400	+43 300	-10,52	$3,02 \cdot 10^{-11}$
$\frac{1000}{727}$	-32 850	-24 000	-76 250	-22 900	+42 300	-9,245	$5,69 \cdot 10^{-10}$
$\frac{1100}{827}$	-31 000	-24 150	-74 350	-22 150	+41 350	-8,217	$6,06 \cdot 10^{-9}$
$\frac{1300}{1027}$	(-25 800)	-24 400	-69 000	-20 700	+39 500	-6,642	$2,28 \cdot 10^{-7}$

Константы равновесия, первоначально ничтожно малые, постепенно увеличиваются при повышении температуры; однако константа равновесия для бромидов всегда остается ниже константы равновесия для хлоридов натрия. Если взять отношение констант при различных температурах, мы получим следующие цифры:

$$K_1 = \frac{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{HCl}}{\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}, \quad K_2 = \frac{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{HBr}}{\text{NaBr} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}$$

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	K_1/K_2	$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	K_1/K_2
298	25	11,48	800	527	2,95
400	127	6,60	900	627	2,51
500	227	3,80	1000	727	2,16
600	327	3,63	1100	827	2,55
700	427	3,23	1300	1027	6,15

Таким образом, величина константы равновесия гидролиза хлоридов превосходит величину константы для бромидов не менее чем в 2 раза.

Таблица 15. Расчет свободной энергии реакции $\text{NaBr} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{HBr}$

$\frac{T}{t}, \frac{^\circ\text{K}}{^\circ\text{C}}$	Продукты реакции		Исходные вещества		ΔF_T реакции	Константа равновесия	
	ΔF $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}$	ΔF HBr	ΔF NaBr	ΔF $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		$\lg K$	K
$\frac{298}{25}$	-44 975	-12 800	-83 400	-28 360	+53 985	-39,59	$2,57 \cdot 10^{-40}$
$\frac{400}{127}$	-43 300	-13 300	-81 450	-26 675	+51 525	-28,15	$7,08 \cdot 10^{-20}$
$\frac{500}{227}$	-41 550	-13 450	-79 100	-26 075	+50 175	-21,93	$1,17 \cdot 10^{-22}$
$\frac{600}{327}$	-39 800	-13 600	(-76 800)	-25 450	+48 850	-17,79	$1,62 \cdot 10^{-18}$
$\frac{700}{427}$	-38 050	-13 750	(-74 600)	-24 800	+47 600	-14,86	$1,38 \cdot 10^{-15}$
$\frac{800}{527}$	-36 200	-13 850	(-72 400)	-24 150	+46 500	-12,71	$1,95 \cdot 10^{-13}$
$\frac{900}{627}$	-34 600	-14 000	(-70 200)	-23 400	+45 000	-10,92	$1,20 \cdot 10^{-11}$
$\frac{1000}{727}$	-32 860	-14 200	(-68 000)	-22 900	+43 850	- 9,58	$2,63 \cdot 10^{-10}$
$\frac{1100}{827}$	-31 000	-14 150	(-66 400)	-22 150	+43 400	- 8,624	$2,38 \cdot 10^{-9}$
$\frac{1300}{1027}$	(-25 800)	-14 400	(-63 700)	-20 700	+44 200	- 7,431	$3,70 \cdot 10^{-8}$
1500	(-19 300)	-14 600	(-60 050)	-19 325	+46 475	- 6,77	$1,70 \cdot 10^{-7}$

В наших опытах при температурах 700—900° отношение Cl/Br в конденсатах приближается к исходному. Кроме того, в конденсатах всегда присутствует натрий, что показывает перенос хлоридов и бромидов в виде растворенных в водяном паре натриевых солей и в виде возгонов.

Таблица 16. Опыт 3

Интервал температур, °C	pH	Br, мг/л *	Na, мг/л	$\frac{r\text{Na}}{r\text{Br}}$	Интервал температур, °C	pH	Br, мг/л *	Na, мг/л	$\frac{r\text{Na}}{r\text{Br}}$
200—300	7,55	10,5	Неопр.	—	700—800	2,48	665,0	Неопр	—
300—400	5,85	14,5	То же	—	800—850	2,10	1833,0	282,5	0,53
400—500	4,22	19,5	»	—	850—900	1,81	3554,0	606,0	0,59
500—600	3,77	28,8	»	—	900—930	1,62	4463,0	781,0	0,60
600—700	3,32	50,2	»	—					

* Бром определялся потенциометрически.

В остатке соли после второго опыта были определены хлор и бром: Cl — 0,822 г; Br — 0,013 г; Cl/Br — 63.

Таким образом, отношение Cl/Br в остатке соли выше, чем в исходной навеске (как и следовало ожидать из соотношений Cl/Br в конденсатах).

В опыте 3 в качестве исходного вещества был взят чистый бромистый натрий в количестве 1,3 г (табл. 16).

Содержание брома в виде бромистого натрия в конденсатах составляет более половины от абсолютного содержания в них брома. Это также иллюстрирует растворимость бромидов натрия при высоких температурах.

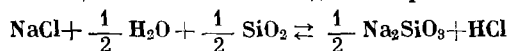
Таблица 17. Опыт 4

Фракция	Интервал температур, °C	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	Cl/Br	Фракция	Интервал температур, °C	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	Cl Br
1	100—200	6,0	4,24	Неопр.		6	600—700	1,35	1718,6	32,8	52
2	200—300	5,69	9,53	0,4	24	7	700—800	1,05	3738,0	55,0	68
3	300—400	3,31	33,26	1,9	17	8	800—850	<1	7625,6	113,2	67
4	400—500	2,62	127,0	8,0	16	9	850—900	<1	9673,1	173,5	55
5	500—600	1,98	522,3	18,5	28	10	900—950	<1	6485,4	130,8	50

Опыт 4 был поставлен с целью показать влияние кремнекислоты на реакцию гидролиза хлоридов и бромидов натрия. В лодочку было загружено 1,5 г смеси NaCl и NaBr и 2 г аморфной кремнекислоты. Результаты опыта сведены в табл. 17 и на рис. 4.

Для реакций гидролиза в присутствии кремнекислоты были также вычислены константы равновесия (табл. 18—19). Количество веществ,

Таблица 18. Расчет свободной энергии и констант равновесия реакции



T, °K	Продукты реакции		Исходные вещества			ΔF_T реакции	Константа равновесия	
	ΔF $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3$	ΔF HCl	ΔF NaCl	ΔF $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	ΔF $\frac{1}{2} \text{SiO}_2$		lg K	K
298	—174 600	—22 750	—91 900	—28 360	—98 450	+21 360	—15,67	$2,14 \cdot 10^{-16}$
400	—170 750	—22 950	—89 600	—26 675	—96 200	+18 775	—13,77	$1,70 \cdot 10^{-14}$
500	—167 400	—23 200	—87 500	—26 075	—94 025	+17 000	—7,43	$3,71 \cdot 10^{-8}$
600	—163 500	—23 400	—85 050	—25 450	—91 875	+15 475	—5,635	$2,32 \cdot 10^{-6}$
700	—160 200	—23 600	—82 850	—24 800	—89 250	+13 100	—4,09	$8,13 \cdot 10^{-5}$
800	—156 250	—23 750	—80 600	—24 150	—87 675	+12 425	—3,39	$4,07 \cdot 10^{-4}$
900	—153 000	—23 900	—78 400	—23 400	—85 475	+10 375	—2,518	$3,03 \cdot 10^{-3}$
1000	—149 000	—24 000	—76 250	—22 900	—83 350	+9 500	—2,076	$8,39 \cdot 10^{-3}$
1100	—145 800	—24 150	—74 350	—22 150	—81 250	+7 800	—1,549	$2,82 \cdot 10^{-2}$
1300	—138 600	—24 400	—69 000	—20 700	(—77 075)	+3 775	—0,6348	$2,32 \cdot 10^{-1}$

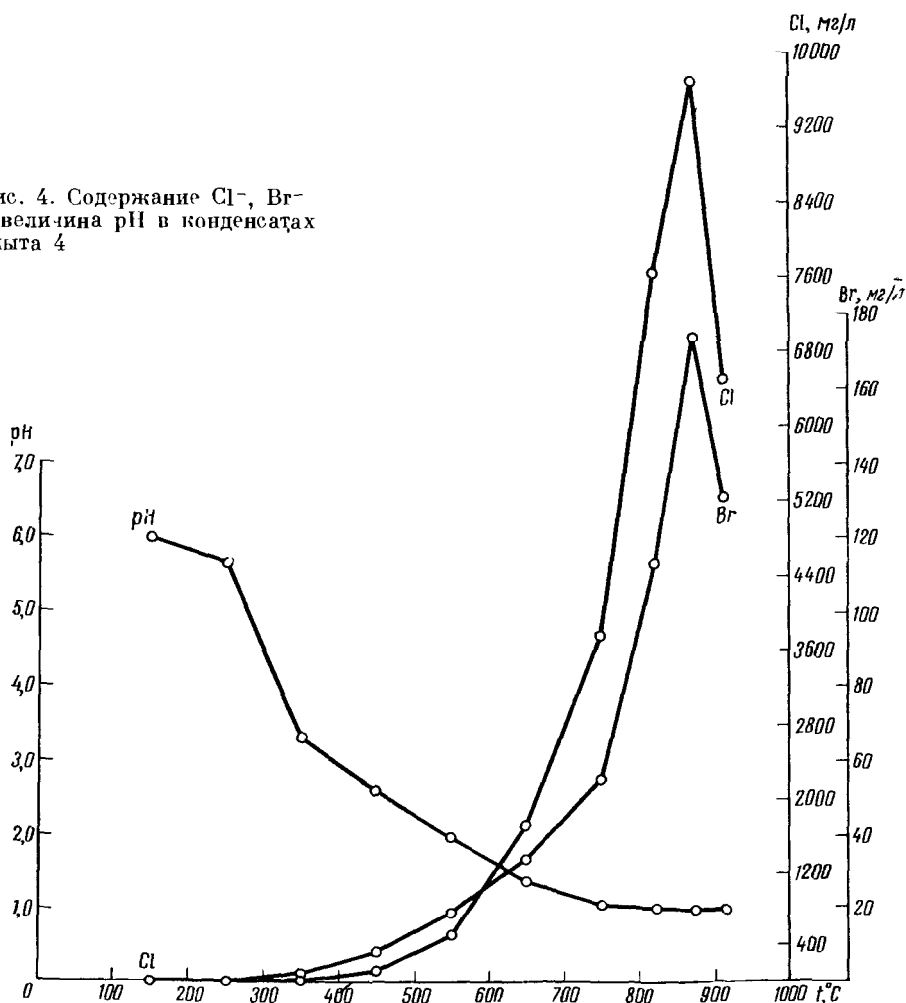
участвующих в реакциях при высоких температурах, взято такое, как указано в таблицах Уикса и Блока (1965).

Сравнение констант равновесия реакций гидролиза в присутствии SiO_2 с предыдущими показывает, что участие SiO_2 увеличивает константы равновесия на несколько порядков. То же самое показывают и опытные данные. Так, в интервале температур от 600 до 700° содержание хлора в конденсате в четвертом опыте составляет уже около 2 г/л, а величина pH 1,35, в то время как в этом же интервале в двух первых опытах концентрация хлора в конденсате не превышала 0,06 г/л при величине pH около 3.

Ниже приводятся вычисленные нами отношения констант равновесия гидролиза в присутствии SiO_2 для хлористого и бромистого натрия:

$$K_1 = \frac{\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2}{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl}}, K_2 = \frac{\text{NaBr} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2}{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HBr}}$$

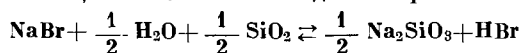
Рис. 4. Содержание Cl^- , Br^- и величина pH в конденсатах опыта 4



T, °K	t, °C	K ₁ /K ₂	T, °K	t, °C	K ₁ /K ₂
298	25	11,48	800	527	2,94
400	127	12,88	900	627	2,58
500	227	3,92	1000	727	2,18
600	327	3,65	1100	827	1,94
700	427	3,16	1300	1027	4,19

Низкие отношения Cl/Br в конденсатах, соответствующих сравнительно невысоким температурам, по-видимому, объясняются, как и в двух первых опытах, более интенсивным растворением бромистого натрия. Не совсем ясно, почему повышается отношение Cl/Br (по сравнению с исходным веществом) в интервалах температур 700—850°, так как это не соответствует отношению констант равновесия. Однако правильность полученных цифр подтверждается содержанием хлора и брома в остаточной соли; отношение Cl/Br в ней равно 57.

Таблица 19. Расчет свободной энергии и констант равновесия реакции



T, °K	Продукты реакции		Исходные вещества			ΔF_T реакции	Константа равновесия	
	ΔF	ΔF	ΔF	ΔF	ΔF		$\lg K$	K
	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SiO}_3$	HBr	NaBr	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2} \text{SiO}_2$			
298	—174 600	—12 800	—83 400	—28 330	—98 450	+22 810	—16,73	$1,86 \cdot 10^{-17}$
400	—170 750	—13 300	—81 450	—26 675	—96 200	+20 275	—14,87	$1,35 \cdot 10^{-15}$
500	—167 400	—13 450	—79 100	—23 075	—94 025	+18 350	—8,023	$9,48 \cdot 10^{-9}$
600	—163 500	—13 600	(—76 800)	—25 450	—91 875	+17 025	—3,198	$6,34 \cdot 10^{-7}$
700	—160 200	—13 750	(—74 600)	—24 890	—89 250	+14 700	—4,59	$2,57 \cdot 10^{-5}$
800	—153 250	—13 850	(—72 400)	—24 150	—87 675	+14 125	—3,858	$1,39 \cdot 10^{-4}$
900	—153 000	—14 000	(—70 200)	—23 400	—85 475	+12 075	—2,93	$1,17 \cdot 10^{-3}$
1000	—149 000	—14 200	(—68 000)	—22 900	—83 350	+11 050	—2,415	$3,85 \cdot 10^{-3}$
1100	—145 800	—14 150	(—66 400)	—22 150	—81 250	+9 850	—1,827	$1,56 \cdot 10^{-2}$
1300	—138 600	—14 400	(—62 700)	—20 700	(—77 075)	+7 775	—1,257	$5,53 \cdot 10^{-2}$

Все последующие опыты гидролиза были проведены на природном материале.

В опыте 5 был использован образец галита пермского возраста из скв. 6. пробуренной в Ташле (Оренбургская область). Глубина отбора керна 774—774,2 м.

50 г раздробленного галита было загружено в кварцевую трубку. В этом количестве соли содержалось 29,18 г хлора и 0,002 г брома. Отношение Cl/Br до опыта составляло 14 590. Водяной пар пропускался вместе с азотом. Результаты опыта приводятся в табл. 20 и на рис. 5.

Обращает на себя внимание значительное содержание хлора и низкая величина pH уже в первых фракциях конденсата при сравнительно невысоких температурах. Вероятно, это объясняется большой площадью соприкосновения водяного пара с галитом, который был рассыпан в середине трубки и занимал примерно третью ее часть по длине (длина самой трубки около 80 см).

Отношение Cl/Br во всех фракциях более низкое, чем в исходной соли, но в последних фракциях при температурах $800\text{--}980^\circ$ приближается к нему. После окончания опыта остаток соли в трубке был растворен в 1 л дистиллированной воды и в растворе были определены концентрация хлора и брома и величина pH . Как и следовало ожидать, раствор был сильнощелочным (pH 10,62). Общее количество хлора в остатке соли снизилось до 25,98, а количество брома — до 0,00155. Таким образом, во время опыта действительно произошло обеднение соли бромом в большей мере, чем хлором, и отношение Cl/Br повысилось до 16 770.

Для опыта 6 брали доломитизированный мергель (засоленный), вскрытый при бурении скв. 3 Б на глубине 504 м в Шеловинском районе (Ангаро-Ленский бассейн).

Предварительно в образце было определено содержание воднорастворимого хлора и брома: $\text{Cl} - 5,977\%$, $\text{Br} - 0,01335\%$, $\text{Cl}/\text{Br} - 449$.

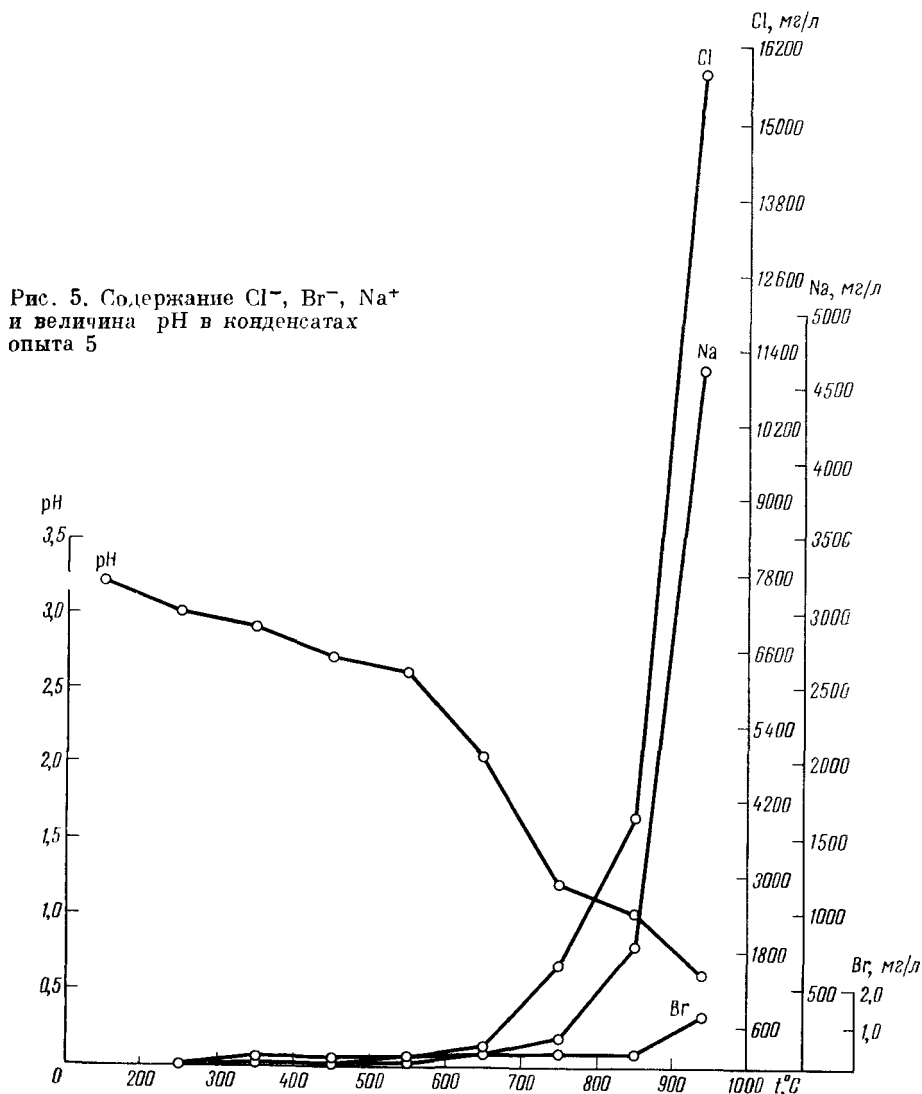


Таблица 20. Опыт 5 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — мг-экв/л)

Интервал температур, °C	pH	Cl	Br	Na	K	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rNa+rK}{rCl}$
100—200	3,2	48,65 1,37	0,085	5,0 0,22	He опр.	571	0,16	—
200—300	3,0	44,21 1,25	0,080	5,2 0,22	0,29 0,007	552	0,18	0,18
300—400	2,9	72,95 2,06	0,22	16,88 0,73	0,71 0,018	331	0,35	0,36
400—500	2,72	82,94 2,34	0,22	26,25 1,14	8,8 0,22	377	0,48	0,58
500—600	2,60	111,41 3,14	0,22	26,25 1,14	10,7 0,27	506	0,33	0,45
600—700	2,03	266,15 7,50	0,26	75,0 3,26	He опр.	1023	0,43	—
700—800	1,20	1533,3 44,08	0,23	150,0 6,52	21,4 0,54	6013	0,15	0,16
800—900	1,0	3979,1 112,2	0,29	780,0 33,9	24,6 0,63	13 720	0,30	0,30
900—980	0,6	15810,4 446,0	1,28	4615 200,6	118,9 3,0	12 352	0,45	0,45

Навеска мергеля в 45 г, раздробленная на мелкие кусочки, была насыпана в средней части кварцевой трубки и через нее пропускали водяной пар с воздухом. В табл. 21 приводятся результаты опыта начиная с 600°, так как данные для более низких температур вызывали сомнение.

Таблица 21. Опыт 6 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — мг-экв/л)

Интервал температур, °C	pH	Cl	Br	Na	K	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{rNa}{rCl}$	H ₂ S
600—700	2,23	523,5 14,8	1,8	7,12 0,31	He опр.	290	0,02	109
700—800	1,73	2376,8 67,0	2,1	80,0 3,4	11,25 0,28	1130	0,03	920
800—860	1,55	3901,7 110,1	3,5	181,5 7,4	20,8 0,54	1114	0,07	613
860—900	0,8	5783,0 162,8	7,0	457,5 19,9	He опр.	826	0,12	273
900—930	0,79	5730,0 161,6	8,0	607,5 26,4	То же	716	0,16	He обн.

Во время опыта выделялось большое количество сероводорода, а при температурах 600—800° конденсаты были совершенно мутные из-за выделяющейся во время опыта серы.

Опыт 7 проводился с тем же мергелем и в тех же условиях, что и

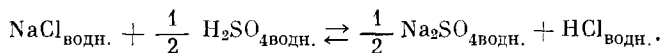
Таблица 22. Опыт 7 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — м-эк в/л)

Интервал темпера- тур, °С	pH	Cl	Br	Na	K	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rNa+rK}{rCl}$	H ₂ S	SO ₃ ²⁻
100—200	4,17	8,24 0,23	He обн.	4,1 0,17	1,07 0,02	—	0,72	0,8	—	He опр.
200—300	2,5	107,9 3,04	0,07	2,6 0,11	0,29 0,007	1560	0,04	0,04	2,6	То же
300—400	2,85	106,1 3,0	0,09	4,67 0,20	0,86 0,02	1179	0,07	0,07	2,6	»
400—500	3,03	17,68 0,49	0,02	0,28 0,27	He опр.	884	0,55	—	4,9	»
500—600	2,42	147,73 4,16	0,64	6,95 0,30	0,79 0,02	228	0,07	0,07	9,7	»
600—700	1,66	696,8 19,65	1,33	17,82 0,77	3,57 0,09	523	0,04	0,04	104,7	»
700—800	1,13	3201,0 90,26	2,67	150,0 6,52	11,89 0,3	1198	0,07	0,07	667,8	»
800—900	0,95	7250,9 204,5	8,88	555,0 24,1	61,6 1,6	816	0,11	0,12	75,65	»
900—1000	0,85	11 141,5 314,2	16,7	1080,0 47,6	215,4 5,51	666	0,15	0,16	278,0	400

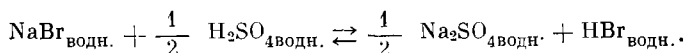
предыдущий, за исключением того, что вместе с паром подавался азот (табл. 22, рис. 6).

Уже при небольших температурах (200—400°) в конденсатах наблюдались высокие концентрации хлора при низких значениях pH, хотя реакция гидролиза хлоридов в этом интервале температур еще не может достигнуть значительного развития. В то же время содержание брома в конденсатах невелико и отношение Cl/Br высокое. По всей вероятности, во время опыта одновременно происходят различные реакции, так как мергель представляет собой сложный природный комплекс.

Образец мергеля был раздроблен на мелкие кусочки задолго до опыта. Поскольку в нем содержался пирит, который постепенно окислялся, образующаяся при этом серная кислота могла вытеснять хлор и бром из их солей, давая HCl и HBr, растворяющиеся в водяном паре. Как показывает нижеследующий термодинамический расчет, эти реакции вполне возможны уже при обычной температуре.



ΔF реакции = $-151\,260 - 31\,350 + 93\,940 + 88\,670 = 0$, откуда $K = 1$.

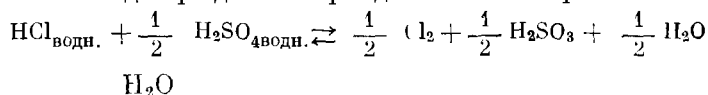


ΔF реакции = $-151\,260 - 24\,570 + 87\,160 + 88\,670 = 0$, откуда $K = 1$.

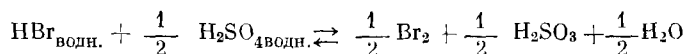
Таким образом, константы равновесия обеих реакций равны единице, т. е. обе реакции одинаково возможны. Отсюда ясно, почему в конденса-

тах при 200—400° наблюдаются высокие концентрации хлора и низкие величины рН.

Пониженное содержание брома в конденсатах, вероятно, связано с двумя процессами: во-первых, с более легким окислением бромисто-водородной кислоты, чем хлористо-водородной, в присутствии окислителя — серной кислоты. Это подтверждается термодинамическим расчетом:



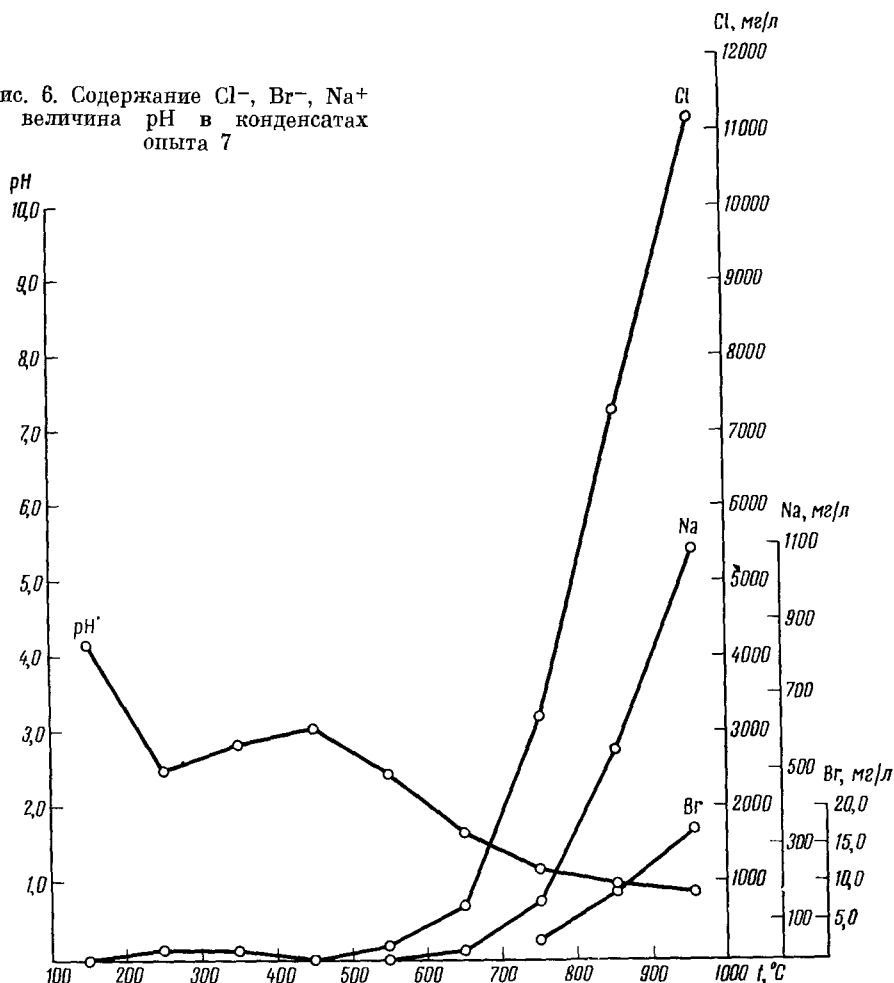
ΔF реакции = $0 - 64\,270 - 28\,360 + 31\,350 + 88\,670 = +27\,390$, откуда $K = 1,23 \cdot 10^{-20}$.



ΔF реакции = $0 - 64\,270 - 28\,360 + 24\,570 + 88\,670 = +20\,610$, откуда $K = 1,313 \cdot 10^{-15}$.

Во-вторых, образующийся свободный хлор будет полностью вытеснять свободный бром из HBr.

Рис. 6. Содержание Cl^- , Br^- , Na^+ и величина рН в конденсатах опыта 7



В этом опыте, как и в предыдущем, конденсаты содержали большое количество сероводорода, иногда серы, а при более высоких температурах также и H_2SO_3 .

Гидролиз хлоридов и бромидов идет очень интенсивно начиная с температуры 600—700°, очевидно, в связи с тем, что в породе содержится много кремнезема. Отношение Cl/Br особенно повышено в интервале 700—800°, так же как и в опыте с чистыми солями и SiO_2 .

Содержание хлора и брома (воднорастворимых) в мергеле сильно снизилось после окончания опыта и составило: $\text{Cl} - 1,945\%$, $\text{Br} - 0,00667\%$, $\text{Cl}/\text{Br} - 291$.

Пониженное отношение Cl/Br в остатке породы после опыта подтверждает факт непропорционального выхода хлора и брома в течение опыта.

Помимо опытов с осадочной породой, мы провели несколько экспериментов с целью проследить выделение хлора и брома из магматических пород. Образцы пород были собраны на Камчатке Е. А. Вакиным.

Опыты 8 (табл. 23). Образец риолита с вершины горы Ящик (Камчатка) был измельчен до небольших кусочков и загружен в трубку в количестве 95 г. Во время опыта пропускался азот. Содержание воднорастворимых хлора и брома в породе составляло ничтожную величину: $\text{Cl} - 0,0038\%$, $\text{Br} - 0,00003\%$, $\text{Cl}/\text{Br} - 126$.

Таблица 23. Опыт 8 (содержание выражено: первая строка — мг/л, вторая строка — мг-экв/л)

Интервал температур, °C	pH	Cl	Br	Na	K	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	$\frac{r(\text{Na}+\text{K})}{r\text{Cl}}$	H_2S
500—600	3,68	4,59 0,13	0,11	1,4 0,06	0,96 0,02	39	0,6	10,2
600—700	3,40	8,40 0,24	0,1	1,0 0,04	0,59 0,015	85	0,2	13,6
700—800	2,90	24,78 0,7	0,09	1,1 0,05	0,59 0,015	278	0,09	17,8
800—900	2,65	40,14 1,13	0,25	2,0 0,08	0,59 0,015	160	0,09	32,3
900—980	2,41	53,58 1,51	0,66	17,2 0,74		81	0,49	69,7

Содержание хлора и брома в первых фракциях конденсата настолько ничтожно, что мы эти данные не приводим. Распределение хлора и брома в конденсатах носит тот же характер, что и в опыте 4 ($\text{NaCl} + \text{NaBr} + \text{SiO}_2$).

Это не удивительно, так как риолит представляет собой кислую породу, содержащую много кремнезема. Следует отметить, что, по-видимому, во время опыта выделяется не только воднорастворимый хлор, но и хлор, связанный в решетке минералов, так как общее количество хлора во всех конденсатах составляло 0,013%. Кусочки липарита после окончания опыта были оплавлены.

В опыте 9 (табл. 24) был использован образец андезито-базальта из лавового потока с вулкана Авача. Опыт проводился в тех же условиях, что и предыдущий.

Количество воднорастворимых хлора и брома в андезит-базальте имеет тот же порядок, что и в риолите: Cl — 0,0019 %, Br — 0,00002 %, Cl/Br = 95.

Таблица 24. Опыт 9

Интервал температур, °C	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	Cl/Br	H ₂ S, мг/л
500—600	4,16	1,27	0,25	25	10,2
600—700	3,65	2,37	0,08	29	13,6
700—800	3,46	4,24	0,17	25	17,8
800—900	3,35	7,43	0,17	43	32,3
900—950	3,55	5,27	0,37	14	69,7

Однако концентрация галогенов в конденсатах значительно ниже, чем в опыте 8, особенно для хлора. Вероятно, это связано с тем, что исследуемая порода относится к типу основных.

Опыт 10 был проведен с образцом диорит-кварц-диорита из скв. 2, с глубины 200 м, близ Налачевских источников Камчатки (табл. 25).

Эта порода была несколько богаче воднорастворимыми хлором и бромом, чем предыдущие: Cl — 0,015 %, Br — 0,00008 %, Cl/Br = 190.

Однако содержание брома в конденсатах ничтожно, и поэтому соотношения Cl/Br в опыте представляются нам весьма приблизительными.

Таблица 25. Опыт 10

Интервал температур, °C	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	Cl/Br	$\Sigma \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3^{2-}$, мг/л
100—200	6,51	0,7	Не опр.	—	Не обн.
200—300	6,26	1,06	То же	—	То же
300—400	6,0	1,41	»	—	—
400—500	5,55	2,75	»	—	7,2
500—600	4,95	9,55	0,05	190	17,0
600—700	3,93	8,94	0,05	180	49,8
700—800	2,61	24,75	0,05	490	96,9
800—900	2,45	11,31	0,11	100	120,7
900—980	2,43	9,55	0,11	86	88,4

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

1. Хотя соотношение хлора и брома в исходном веществе несомненно отражается на отношении Cl/Br в образующихся конденсатах, в то же время оно может сильно варьировать в зависимости от условий опыта.

2. В отсутствие кремнезема конденсаты несколько обогащены бромом по отношению к хлору (отношение Cl/Br понижено по сравнению с исходными продуктами), особенно при более низких температурах. По-видимому, это объясняется большей растворимостью бромистых солей в водяном паре.

3. В присутствии кремнезема в определенном интервале температур происходит обеднение бромом конденсатов (отношение Cl/Br повышается по сравнению с исходными веществами). Это, вероятно, связано с боль-

шей интенсивностью процесса гидролиза, и поэтому содержание продуктов гидролиза намного превышает содержание хлористых и бромистых солей в водяном паре во время опытов.

4. Во время опытов с горными породами, кроме реакций гидролиза, могут происходить различные дополнительные реакции, которые влияют на соотношения хлора и брома в конденсатах.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И БРОМА В ОКЕАНЕ И МОРЯХ И ИСТОЧНИКИ ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ В ТЕЧЕНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ОКЕАНА

Содержание хлора и брома в воде океанов и морей определялось различными исследователями, начиная с конца прошлого столетия.

Соленость вод в океанах несколько колеблется в связи с климатическими зональностями. В высоких широтах происходит небольшое разбавление в приповерхностных слоях морских вод, что объясняется таянием полярных льдов, дающих опресненную воду. В притропической зоне, где солнечная радиация интенсивна, а осадков выпадает мало, наблюдается осолонение приповерхностных вод в связи с испарением. В экваториальном поясе из-за обилия выпадающих осадков соленость несколько меньшая, хотя и выше нормальной.

В глубинных водах океана соленость, как правило, сохраняет примерное постоянство независимо от климатических зон. Поэтому в высоких широтах наблюдается нарастание концентрации воды с глубиной, а в притропических зонах, наоборот, — падение концентрации. Казалось бы, в последнем случае должно получаться неустойчивое равновесие, так как внизу залегают менее минерализованные и, следовательно, менее плотные слои воды, однако сильный перепад температур в притропических зонах приводит к повышению плотности нижних слоев. Для иллюстрации приводим в табл. 26 данные Франсис-Бёфа (Франсис-Бёф, Романовский, 1960),

Таблица 26. Изменение минерализации, плотности и температуры морской воды в тропической зоне

Глубина, м	t, °C	Общая минерализа- ция, г/л	Плотность in situ	Глубина, м	t, °C	Общая минерализа- ция, г/л	Плотность in situ
0	26,64	37,45	1,02464	300	11,14	35,23	1,02694
10	26,64	37,45	1,02454	500	9,46	35,11	1,02714
30	26,44	36,00	1,02367	700	7,58	34,96	1,02722
50	18,21	36,02	1,02602	1000	6,17	34,90	1,02747
100	13,44	35,34	1,02658	1200	5,32	34,95	1,02761

В табл. 27 приводятся средние данные содержания хлора и брома и величины хлор-бромных отношений в океанах и морях по определениям различных исследователей на протяжении многих лет.

Таблица 27. Содержание хлора и брома в океанах и морях

Океан или море	Число опреде- лений	Cl, г/л		
		мини- мальное	макси- мальное	среднее
Северное море	—	Не определялось		
Мексиканский залив	—	То же		
Средиземное море	—	» »		
Адриатическое море	—	» »		
Атлантический океан	—	» »		
Атлантический океан	—	» »		
Адриатическое море	—	» »		
Японское море	45	Не определялось		18,33
Берингово море	—	Не определялось		
Тихий океан, западная часть . . .		То же		
Тихий океан, северо-восточная часть (глубина от 0 до 1400 м)	48	17,72	19,05	18,29
Берингово море (глубина 0—50 м)	18	14,56	18,02	17,50
Антарктический океан	9	18,75	19,04	18,83
Баринцево море	2	18,94	19,39	19,16
Гренландское море	1	Не определялось		19,85
Японское море	1	То же		18,65

Вг, а/л			Cl/Vr	Автор, год
мини- мальное	макси- мальное	среднее		
0,0638	0,0665	0,0651	299—303	Berglund, 1885 *
Не определялось		0,066	293	То же
То же		0,0663	291	» »
» »		0,0660	293	» »
0,0652	0,0660	0,0656	293—297	» »
Не определялось		0,0628	307	Makin, 1898 *
То же		0,067	288	Winkler, 1916 *
» »		0,0635	294	Васильев, 1937 *
» »		0,0668	290	Ратманов, 1937 *
» »		0,0640	303	Муакe, 1939 *
0,0617	0,0667	0,0637	287	То же
0,0507	0,0627	0,061	287	Thompson, Karpf, 1942
0,00641	0,0658	0,0649	290	То же
0,06133	0,0666	0,0679	282	Селиванов, 1946
Не определялось		0,0697	285	То же
То же		0,066	283	» »

Таблица 28* (окончание)

Океан или море	Число опреде- лений	У, г/л			Вг, г/г			С/Вг	Август, год
		уни- мольное	молит- мольное	среднее	уни- мольное	молит- мольное	среднее		
Черное море (глубина 0—1000 м)	2	8,35	12,27	10,36	0,028	0,047	0,0354	290	Севастополь, 1956
Азовское море (глубина 0—9 м)	4	5,73	6,84	6,42	0,033	0,025	0,029	280	То же
Каспийское море (поверхностная вода)	6	4,49	6,29	4,38	0,027	0,038	0,0384	233	То же
Аральское море	2	3,76	3,83	3,8	0,0172	0,0185	0,0179	2123	То же
Черное море (глубина 0—5000 м)	7	9,82	12,35	11,18	0,072	0,074	0,072	318	Добржанск, 1949
Черное море (глубина 0—300 м)	47	9,33	12,67	10,67	0,0532	0,0453	0,0383	270	Полтавский, 1953
Азовское море (глубина 0—11 м)	14	5,12	6,41	5,71	0,0169	0,018	0,0194	295	То же
Балтийское море (глубина 0—323 м)	8	2,00	48,45	6,81	0,0066	0,0631	0,0232	293	Матис, Рюгг, 1956
Среднее из 21 образцов воды, отоб- ранных с поверхности и на глубине и представляющих различные океа- ны и моря открытого типа								288	То же

* Дан. № 31. С. Севастополь 1956.

В воде океанов и морей открытого типа величина хлор-бромных отношений варьирует в небольших пределах, а если сравнить более новые данные, начиная с 1942 г., то диапазон колебаний Cl/Bg еще меньше.

Согласно последним данным Морриса и Рили (Morris, Riley, 1966), основанным на исследовании 211 образцов воды из всех океанов и открытых морей, средняя величина бром-хлорного отношения составляет 0,003473 (что соответствует Cl/Bg = 288) при стандартном отклонении 0,000012. Распределение бром-хлорных отношений, как показали Моррис и Рили, имеет характер нормальной, изменяясь от 0,00343 до 0,003513, причем для отдельных морей (открытого типа) не наблюдается заметных отклонений.

Следует подчеркнуть, что в глубинных водах океанов и морей при изменении солености воды также сохраняется постоянство соотношения между хлором и бромом. Томпсон и Карпи (Thompson a. Karpi, 1942) провели очень большие исследования в северо-восточной части Тихого океана до максимальной глубины 1400 м. Из их данных видно, что при повышении солености от 17,7 г/л в поверхностном слое до 19 г/л на глубине 1400 м соотношение Cl/Bg колеблется всего лишь в пределах 284—290 (табл. 28).

Таблица 28. Изменение содержания хлора и брома в морской воде на разных глубинах в северо-восточной части Тихого океана (Thompson, Karpi, 1942)

Глубина, м	Cl, г/кг	Bg, г/кг	Cl Bg	Глубина, м	Cl, г/кг	Bg, г/кг	Cl Bg
0	17,72	0,0617	287	500	18,83	0,0651	289
10	17,74	—	—	800	18,89	0,0650	290
20	17,87	0,0622	287	900	18,92	0,0663	285
30	17,98	0,0629	286	1000	18,96	0,0662	286
50	18,06	0,0629	287	1100	18,98	0,0664	286
75	18,22	—	—	1200	19,01	0,0664	286
100	18,49	0,0643	287	1300	19,03	0,0666	284
200	18,78	0,0661	284	1400	19,05	0,0667	285

Другая картина наблюдается при рассмотрении хлор-бромных соотношений в морях, потерявших связь с открытым океаном, (например, Каспийское и Аральское). Содержание брома в них не соответствует их хлорности, а во много раз меньше; отношения Cl/Bg резко отличны от Cl/Bg нормальной морской воды (723 и 2123 против 300 в океане). Очевидно, это объясняется влиянием речного стока, так как в речных водах по большей части наблюдаются повышенные хлор-бромные отношения.

Моррис и Рили, исследуя Балтийское море, отметили, что наиболее опресненные воды этого моря (содержание хлора 2 г/л) имеют несколько повышенные хлор-бромные отношения. Они также объясняют это притоком речных вод, обедненных бромом.

Каким же образом произошло накопление галогенов в океанах и морях?

Подсчеты баланса элементов в гидросфере, исходя из количества и состава изверженных пород, выветрившихся в течение геологической истории Земли, показывают колоссальное несоответствие между количеством натрия и количеством хлора и брома, перешедших из пород в раствор при выветривании. Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950) взяли за основу данные Гольдшмидта, подсчитавшего, что 160 кг изверженных пород

на 1 см² поверхности земли должны были подвергнуться выветриванию и выщелачиванию за время истории Земли, чтобы образовалась соответствующая концентрация натрия в современном Мировом океане, и пришли к заключению, что масса хлора и брома в морской воде превосходит массу хлора и брома, освободившихся при выветривании изверженных пород соответственно в 100 и 70 раз. Руби (Rubey, 1951), изучая происхождение морской воды, подсчитал, что в настоящее время в гидросфере и осадочных породах избыточное количество хлора составляет $300 \cdot 10^{20}$ г, что, по его расчету, превосходит хлор, освободившийся при выветривании, в 60 раз.

Источником избыточных летучих может быть только внутренняя часть Земли — мантия, как признают все современные геохимики (Виноградов, 1959б, 1962в; Rubey, 1951, 1955; Poldervaart, 1955 и др.).

Гипотеза о расплавленном состоянии вещества при образовании Земли, которой придерживался еще Гольдшмидт, в настоящее время признана несостоятельной. Тем самым снимается вопрос о возможности существования первичной плотной атмосферы из паров и газов, давшей начало Мировому океану. Разногласия между различными исследователями касаются главным образом вопроса о скорости процесса дегазации внутренних частей Земли в различные периоды после ее образования.

Так, Руби (Rubey, 1951, 1955) предполагает, что процесс образования гидросферы и атмосферы в результате дегазации мантии должен был протекать с более или менее постоянной скоростью в течение всей геологической истории Земли. Водяной пар и другие летучие выделялись при интрузивных и вулканических процессах, интенсивность которых, по мнению автора, должна была быть примерно одинаковой с начала образования Земли. В противном случае образование плотной атмосферы вследствие интенсивной дегазации на раннем периоде жизни Земли должно было приводить к отложению громадного количества карбонатов, что в действительности, по имеющимся геологическим данным, не наблюдается.

Однако большинство других исследователей приходит к заключению, что вряд ли процесс дегазации мантии носил линейный характер. Термический режим Земли в начале ее существования должен был отличаться от современного в связи с тем, что за время ее геологической истории успело разложиться огромное количество радиоактивных веществ. Якобс (Jacobs, 1961) указывает, что температура коры и верхней мантии была значительно выше в течение ранней истории Земли. Дамон и Калп (Darmon, Kulp, 1958) попытались связать эволюцию атмосферы и гидросферы с процессом образования Ar⁴⁰ в коре и мантии. Они нашли, что скорость выделения Ar⁴⁰ в настоящее время настолько мала, что, очевидно, главная масса аргона в атмосфере должна была выделиться в более раннее время. Вода, по их мнению, должна была сопутствовать аргону при выделении его из мантии в примерно пропорциональном количестве. Они пришли к заключению, что большая часть воды, находящейся в настоящее время на поверхности Земли, вероятно, выделилась из мантии в течение первого миллиарда лет истории Земли.

К сходному выводу приходят Полдеваарт (Poldervaart, 1955), А. П. Виноградов (1959б) и др.

Сущность процесса дегазации мантии показана А. П. Виноградовым (1959б, 1962в). Он считает, что на раннем этапе существования Земли произошло некоторое разогревание ее вещества вследствие адиабатического сжатия и выделения тепла при радиоактивном распаде, достаточное для частичного проплавления вещества мантии. Этот процесс он уподоб-

ляет так называемой зонной плавке. Экспериментально было показано, что при этом происходит разделение на более легкоплавкое базальтовое вещество, куда должна была перейти большая часть летучих, и остаточное — тугоплавкое, близкое к дунитам. Этот же процесс идет и в настоящее время в виде интрузивного и вулканического, однако интенсивность его должна быть значительно меньшей в связи с уменьшением количества радиоактивных веществ.

Часть летучих непосредственно попадает на поверхность Земли, образуя атмосферу и гидросферу, другая задерживается в породах земной коры. По подсчету А. П. Виноградова (1962в), около 7,5% воды и 7,5% хлора, содержащихся во всей массе мантии, перешли в атмосферу и гидросферу за время геологической истории Земли.

Происхождение атмосферы и гидросферы тесно связано с вопросом эволюции состава Мирового океана. Некоторые ученые считают, что состав морской воды оставался постоянным за все время его существования. Однако трудно представить себе, чтобы общий процесс эволюции земной коры не отражался на состоянии наиболее подвижной ее части — на составе воды Мирового океана. Особенно глубокие изменения, по-видимому, происходили в начале геологической истории Мирового океана, о чем пишут многие исследователи (Руби, Страхов и др.). Подробно эти изменения описаны Н. М. Страховым (1962), который показал, что на первом этапе существования океана после конденсации водяных паров морская вода должна была содержать в растворе HCl , HF , H_3BO_3 и иметь сильноокислую реакцию. Постепенно сильные кислоты нейтрализовались и морская вода приобретала в основном состав хлоридов натрия, калия, кальция (с примесью фторидов, боратов и SiO_2).

Как считает А. Б. Ронов (1964), в катионном составе доазойского океана преобладали щелочноземельные элементы — кальций и магний, причем кальция должно было быть больше, чем магния. Начало инверсии катионного состава океана в сторону обогащения натрием, по его мнению, произошло в позднем архее и раннем протерозое.

На втором этапе (археозойском) в океане происходило прогрессирующее накопление карбонатных солей в связи с нейтрализацией свободных сильных кислот и состав воды стал хлоридно-карбонатным. В этот период наблюдалось зарождение органической жизни в ее первой, наиболее низкой степени организации, но фотосинтез еще не существовало, поэтому не было окислительных условий, в связи с чем сульфаты еще не накапливались в морской воде. Общая соленость морской воды несколько возросла.

Третий этап — протерозойско-рифейский — характеризуется тектонической эволюцией литосферы, в результате которой большое значение приобретает метаморфизм осадочных пород и на поверхность Земли поступают не только ювенильные, но и возрожденные H_2O и CO_2 . Важное значение для состава атмосферы и гидросферы имело возникновение фотосинтеза; образующийся кислород приводил к окислению серы и сероводорода и переходу их в серную кислоту. Вследствие реакции с карбонатными соединениями, растворенными в морской воде, происходило накопление в ней сульфатов. В результате состав морской воды становится хлоридно-карбонатно-сульфатным с положительным окислительно-восстановительным потенциалом и с реакцией, близкой к нейтральной.

Последний этап эволюции гидросферы начинается с кембрия и длится до наших дней. В этот период резко увеличивается масса живого вещества и в связи с этим повышается его геохимическая роль. Резкое падение содержания CO_2 и рост содержания кислорода в атмосфере приводят к со-

ответствующим изменениям в гидросфере, в которой сильно возрастает значения Eh и pH. Вода становится хлоридно-сульфатной.

Н. М. Страхов отмечает, что на этом этапе как общая минерализация, так и соотношения между отдельными растворенными компонентами должны были периодически сильно колебаться. С одной стороны, привнос ювенильного хлора во время вулканических процессов и циклических хлоридов и сульфатов вследствие выщелачивания осадочных пород должен был соответствовать увеличению минерализации морской воды. С другой стороны, процессы галогенеза, происходившие в огромных масштабах в этом периоде, должны были способствовать опреснению. Как указывает Н. М. Страхов, подсчитать общий баланс солей в Мировом океане в зависимости от проходивших процессов галогенеза не представляется возможным, так как для этого нет достаточных данных, однако влияние их на состав морской воды несомненно.

Итак, в начале истории Земли при образовании земной коры из пород мантии хлор и бром в виде HCl и HBr должны были выделяться при плавлении в значительном количестве, так как толщина земной коры была незначительной и эманации должны были легко находить дорогу в атмосферу. Кроме того, процессы плавления, как уже указывалось выше, должны были проходить в большем масштабе, чем теперь, в связи с большим радиоактивным распадом. Все компоненты вулканических эманаций были только ювенильными. Вследствие небольших давлений и высоких температур хлор и бром выделялись главным образом в виде HCl и HBr. Хлориды и бромиды щелочных металлов находились, вероятно, в составе эманаций в меньших количествах.

По мере развития земной коры и накопления все больших толщ осадочных пород вулканические и интрузивные процессы приобретали более сложный характер в связи с метаморфизмом осадочных пород. В настоящее время большинство исследователей склоняется к мнению, что вода вулканических эксгальций в основном является «возрожденной», уже прошедшей осадочный цикл. Ювенильная вода, выделившаяся из магмы, по данным изотопного анализа, составляет не более 5—10% в составе вулканических эксгальций (White, 1957; Виноградов, 1959 б и др.).

Но, признавая главную роль «возрожденной» воды (а не ювенильной) в вулканических и интрузивных процессах, большинство исследователей считает, что остальные компоненты эксгальций (Cl, Br, CO₂ и др.) имеют ювенильное происхождение. Между тем более логично было бы признать, что хотя бы частично они могли пройти осадочный цикл и вновь выделиться из осадочных отложений вместе с водяным паром в результате огромных повышений температуры.

Для выяснения влияния на состав океана ювенильных галогенов, выделяющихся из мантии, необходимо подробно рассмотреть состав эксгальций, выделяющихся при вулканических процессах.

ХЛОР И БРОМ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЯХ

Эксгальции, выделяющиеся во время вулканических процессов, изучаются уже давно, однако вопросы происхождения различных элементов в составе эксгальций и характер химических реакций при их выделении еще далеко не выяснены. Это связано с тем, что до сих пор не разработана методика отбора проб газа во время пароксизмов вулкана (Набоко, 1959).

До настоящего времени и известен лишь состав эксгаляций, выделяющихся из кратера во время периодов затишья вулкана, а также из лавовых масс, вылившихся на поверхность при извержении.

Согласно Уайту (White, 1963), химический состав вулканических газов зависит от следующих причин: содержания каждого летучего компонента в магме; температуры выделения газовой смеси из магмы и температуры в пункте отбора пробы; времени, прошедшего с начала извержения, так как самые ранние выделения должны обогащаться наименее растворимыми газами; места выделения, поскольку вулканические эксгаляции, выделяющиеся из жерла, будут содержать газы с различных глубин, в то время как газы, связанные с лавовыми потоками, выделяются с незначительных глубин; степени смешения и взаимодействия с воздухом и метеорными водами и реакций с породами за время, протекающее между выделением и отбором пробы газа. Очевидно, что количественный учет многочисленных природных факторов, влияющих на состав вулканических эксгаляций, чрезвычайно труден. Все перечисленные факторы должны влиять как на общее количество хлора и брома, выносимых во время вулканических извержений, так и на состав химических соединений, в виде которых эти галогены выносятся на поверхность.

ХЛОР В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЯХ

Среди хлористых соединений, обнаруженных в вулканических продуктах (эксгаляциях и возгонах), были найдены следующие минералы (Набоко, 1959): хлористый водород — HCl , свободный хлор — Cl_2 , галит — NaCl , сильвин — KCl , нашатырь — NH_4Cl , хлормagnesит — MgCl_2 , гидрофилит — CaCl_2 , лавренсит — FeCl , молизит — FeCl_3 , хлороалюминит — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, скаккит — MnCl_2 , котунит — PbCl_2 , псевдокотунит — K_2PbCl_4 , хлорманганокалит — K_4MnCl_6 , хлорокальцит — KCaCl_3 , риннеит — $\text{K}_2\text{NaFeCl}_6$, дугласит — K_2FeCl_4 , кремерзит — $(\text{NH}_4\text{K})_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, эритросидерит — $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, атакомит — $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$, эритрохальцит — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, меланоталлит — $\text{CuCl}(\text{OH})$ и CuCl_2 , гидромеланоталлит — $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, митчерлихит — $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

О том, на каких стадиях вулканического процесса выделяются те или иные хлористые соединения, можно судить по большей части лишь косвенным путем.

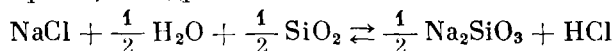
Как уже отмечалось выше, состав вулканических эксгаляций во время начала извержения совершенно неизвестен. Ученые высказывают по этому поводу различные мнения. Уайт (White, 1957) и С. И. Набоко (1959) предполагают, что эксгаляции, выделяющиеся на этой стадии, должны быть богаты галогенами; Т. С. Ловеринг (1961), основываясь на относительной растворимости в магме сернистых и галогидных газов, считает, что при этом должны выделяться наименее растворимые сернистые газы.

В данной работе рассматривается геохимия хлора и брома, поэтому нас интересует не столько содержание галогидных соединений по отношению к сернистым, сколько форма галогидных соединений и их возможные количества в эксгаляциях во время вулканического взрыва.

До начала вулканического взрыва магматический пар должен находиться под очень высоким давлением и, следовательно, должен обладать высокой плотностью. На реакцию гидролиза хлористых солей, содержащихся в растворе, при этом будут воздействовать одновременно два фактора: высокая температура порядка $1000\text{--}1200^\circ$ и высокое давление, которое зависит от глубины внедрения магмы. Поскольку влияние высокого

давления противоположно влиянию высокой температуры, нельзя ожидать какого-либо значительного образования HCl, и в плотном магматическом паре до начала извержения хлор главным образом должен содержаться в виде различных хлористых солей (Эллис, Уилсон, 1965; White, 1957 и др.).

При падении давления вследствие вулканического взрыва константа равновесия реакции гидролиза



будет иметь значение порядка $n \cdot 10^{-1}$. Следовательно, выделяющиеся в начале извержения вулканические газы должны содержать значительное количество HCl. Однако, кроме HCl, в эксгаляциях должны переноситься и хлористые соли, вероятно частично в виде комплексных соединений.

В. В. Щербина (1962) отмечает, что при высоких температурах, характерных для вулканических процессов, может осуществляться газовый перенос в виде молекул NaCl, KCl и других хлоридов, таких как TiCl₄ (точка кипения 136°), FeCl₃ (возгон при 315°), ZnCl₄ (возгон при 381°), TaCl₅ (точка кипения 242°), BeCl₂ (точка кипения 488°) или же в виде сравнительно легколетучих галоид ангидридов типа POCl₃ (точка кипения 107°), NbOCl₃ (возгон при 400°) и др.

Перенос хлористых солей вулканическими газами подтверждается косвенными данными. Например, С. И. Набоко (1959) отмечает, что из раскаленной тучи, образовавшейся в результате взрыва направленного действия при формировании андезитового купола Суелич (Камчатка), осаждались возгоны, состоящие из тенардит-глазерита с малой примесью галогенидов натрия и калия. Возгоны хлористого натрия и калия оседали около трещин на раскаленных лавовых потоках.

Возгоны, обнаруженные на глыбах кратера Заварицкого, по анализу А. А. Башариной, имели следующий состав (вес. %): Na — 30,95, K — 9,64, Cl — 55,91, H₂O — 0,32, NH₄Cl — 2,7, нерастворимый остаток 0,39. Кроме того, в них были обнаружены Pb, Cu, Ag, Sr, Ta, Co, Ni.

Исследование возгонов проводилось многими учеными, часть этих данных приводится ниже.

В наших опытах гидролиза хлористых солей абсолютное содержание натрия в конденсатах варьировало очень сильно в зависимости от температуры и условий проведения опыта. Максимальная концентрация натрия при 900—1000° доходила до 3 г/л, т. е. вместе с водяным паром переносилось около 0,7 вес. % хлористого натрия.

В общем следует предполагать, что эксгаляции, выделяющиеся в первый период извержения вулкана, должны быть богаты хлором как в виде хлористого водорода, так и в виде хлористых солей различного состава.

Что касается состава эксгаляций, выделяющихся в последующие периоды затишья вулканов, то здесь накоплен довольно богатый материал, особенно для вулканов Камчатки, где проводились планомерные исследования фумарольных газов (Башарина и др.) в течение многих лет. То же самое относится и к газам, выделяющимся из раскаленных лавовых масс, излившихся на поверхность.

Накопившийся материал по составу вулканических эксгаляций обобщен в работе Уайта (White, 1963), где приводится очень большое количество анализов. Он сделал попытку вывести зависимость между температурой выделяющихся фумарольных газов и содержанием в них различных компонентов, в том числе и для HCl. Однако Уайт не получил четкой зависимости между количеством HCl в сумме так называемых «кислых газов» и температурой их выделения.

С точки зрения оценки выноса вещества во время вулканических процессов, большой интерес представляет концентрация хлора (и брома) в водяном паре, который является главной составной частью вулканических эксгаляций. В табл. 29 приводятся данные содержания хлора и брома в конденсатах вулканических газов, собранных и проанализированных Л. А. Башариной (1963). рН этих конденсатов составляет от 0,6 до 2. Как видно из этих данных, максимальная концентрация хлора достигает 10 г/л, а минимальная — всего 0,3 г/л. Эксгаляции, выделяющиеся из лавового потока, в среднем богаче хлором, чем эксгаляции подобных кратеров Ключевского вулкана.

Таблица 29. Содержание хлора и брома в конденсатах газа побочных кратеров Ключевского вулкана (Башарина, 1963)

<i>t</i> , °C	Cl, г/л	Br, г/л	Cl/Br	<i>t</i> , °C	Cl, г/л	Br, г/л	Cl/Br
<i>Фумаролы конуса</i>							
835	6,98	0,0156	448	285	0,95	0,0008	1187
830	3,45	0,0053	650	312	4,45	0,0035	1271
780	4,20	0,0120	350	316	4,26	0,0009	4733
680	4,94	0,008	618	285	0,34	0,0005	1156
520	5,48	0,0106	517	280	2,22	0,0022	1012
460	5,59	0,008	698	260	2,93	0,0066	443
360	2,37	0,0025	948	285	9,58	0,0056	1712
305	2,64	0,026	92	260	8,75	0,0062	1411
300	6,53	0,005	1306	235	0,50	0,0005	1004
285	2,76	0,0038	726				
<i>Фумаролы потока лавы</i>							
830	2,876	0,0066	434	220	6,665	0,031	215
640	6,656	0,016	416	220	2,20	0,0045	488
500	8,145	0,0184	442	220	1,85	0,0035	538
332	4,598	0,0107	429	190	2,48	0,006	413
250	5,70	0,016	356	160	10,65	0,014	760

Данные содержания HCl (или Cl₂) в эксгаляциях различных вулканических районов перечислены из объемных процентов от суммы активных газов в граммы хлора на 1 кг водяного пара (для тех случаев, когда известно содержание воды в эксгаляциях). В табл. 30 собраны результаты пересчета автора, а также данные анализов, выраженные в граммах на 1 кг воды, цитированные по Уайту. Концентрация хлора в выделяющемся вулканическом паре в различных районах варьирует чрезвычайно широко, но в пределах одного района изменения концентрации не слишком велики. Такие высокие концентрации хлора, как 45, 56, 68 г/л, встречаются единично, а в основном содержание хлора составляет не более нескольких граммов на 1 л воды.

Для того чтобы выяснить влияние температуры на концентрацию хлора в вулканических эксгаляциях, были составлены графики зависимости между ними по двум районам Ключевского вулкана (Камчатка, данные Башариной, 1963) и вулкану Шова-Шинцан (Япония, данные Оана — цит. по White, 1963), по которым имеется достаточный материал в большом интервале температур (рис. 7).

Таблица 30. Содержание хлора и брома в эксталяциях различных вулканов
(цит. по Уайту — White, 1963)

Год	Место отбора пробы	t, °C	HCl в актив- ных газах, %	Cl, г/г воды	Br, г/г воды	Автор, год
1954	Япония, вулкан Шова-Шинцан	760	—	0,728	0,0011	Oana, 1957
		525	—	0,420	0,0009	То же
	Хоккайдо	220	—	0,433	0,0012	Mitsutani, Matsuo, 1959
1958	То же	653	—	0,772	Не опр.	То же
1957	» »	655	8,7	0,9	То же	» »
1959	» »	755	5,39	0,783	» »	» »
		700	8,61	1,02	» »	» »
		645	8,61	0,98 *	» »	» »
		464	1,57	0,26 *	» »	Oana, 1960
		460	10,6	1,14 *	» »	То же
		430	11,8	1,34 *	» »	» »
		328	1,48	0,28 *	» »	» »
		300	1,76	0,3 *	Не опр.	» »
		203	15,4	1,51 *	То же	» »
		194	4,66	0,24 *	» »	» »
1951	Япония, Махараз- ма, О-шима, вул- кан Усу	1000	—	56,00	» »	Iwasaki, 1951
1939	Новая Зеландия, Биг До-Шуберс	305	—	4,7	» »	Wilson, 1959
	Эряс Кинг	340	—	2,9	» »	То же
		175	—	33,3	» »	» »
	Севен-Дуорфс	175	—	14,5	» »	» »
		175	—	15,5	» »	» »
		175	—	25,2	» »	» »
		175	—	7,6	» »	» »
1917	Гавайи; газы, выделяющиеся из расплавленной лавы	1100	0,3	45,7 *	» »	Spherpheer, 1938
		1100	0,8	14,86 *	» »	То же
		1100	4,9	29,4 *	» »	» »
	То же	1100	0,07	4,76 *	» »	» »
1918	»	1100	0,09	3,81 *	» »	» »
1919	»	1100	0,0	Нет	» »	» »
	»	1100	0,35	6,05 *	» »	» »
	»	1100	0,6	0,43 *	» »	» »
	»	1100	0,3	5,56 *	» »	» »
	»	1100	0,3	2,93 *	» »	» »
	»	1100	0,4	8,7 *	» »	» »
1959	Гавайи, Килауэа	328	—	68,60	0,246	Murata, 1960
1932	Гватемала, Санта- Мария	300	—	8,5	0,0018	Zies, 1957
1952	Исландия, Гекла	530		3,2	Не опр.	Lindal, 1958
1917	США, Катман	400	87	0,53 *	То же	Allen a., Zies, 1928
	Аляска, Доли- на 10 тысяч дымов	400	22	0,17 *	» »	То же
		350	68	1,76 *	» »	» »
		300	78	4,82 *	» »	» »
		300	46	1,2 *	» »	» »

Таблица 30 (окончание)

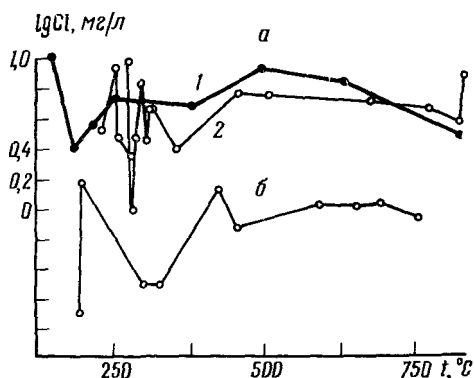
Год	Место отбора пробы	t, °C	HCl в актив- ных газах, %	Cl, г/кг воды	Br, г/кг воды	Автор, год
1917	США, Аляска, Доли- на 10 тысяч дымов	250	74	11,2 *	Не опр.	Allen a, Zies, 1928
		250	57	1,14 *	То же	То же
		100	54	0,215 *	» »	» »
		100	40	0,16 *	» »	» »
1943	Мексика, Пари- кутин	Не опр.	26	0,78	» »	Foshag a., Henderson, 1946
			84	10,8	» »	То же

* Пересчитаны автором в г/кг воды.

График показывает, что концентрация хлора в интервале температур 300–800° колеблется около какого-то среднего значения, независимого от температуры и характерного для данного вулкана. Этот вывод подтверждает положение Ловеринга (Lovering, 1957) о том, что фумарола действует как аспиратор, испаряя и притягивая воду из окружающей более холодной зоны, причем приток воды должен находиться в сильнейшей зависимости от температуры и скорости газов в фумаролах. При более высокой температуре и, следовательно, большем выносе хлора приток воды из окружающей зоны также становится больше, при понижении температуры количество хлора и приток воды уменьшается и, следовательно, концентрация хлора должна варьировать около некоторой средней величины. Однако это не значит, что в период начала извержения вулканов концентрация хлора в эксгаляциях будет лежать в тех же пределах. Вполне возможно, что в связи с более высокой температурой и иными условиями смешения с метеорными водами и времени взаимодействия с окружающими породами концентрация хлора в эксгаляциях будет выше.

Рис. 7. Зависимость между температурой и содержанием хлора в эксгаляциях Ключевского вулкана на Камчатке (а) и вулкана Шова-Шинцан в Японии (б)

1 — фумаролы лавового потока;
2 — фумаролы конуса



Помимо уже описанных хлористых соединений, среди возгонов очень распространен нашатырь NH_4Cl . Как отмечает С. И. Набоко (1959), в каплях воды, падающих из эруптивных туч над кратером вулканов Камчатки, был определен NH_4Cl ; около устья фумарол при охлаждении газов осаждались значительные количества NH_4Cl . На лавовых потоках около трещин также наблюдались возгоны нашатыря, более обильные, чем воз-

гоны хлоридов щелочных металлов. Фошэг и Гендерсон (Foshag, Henderson, 1946) получили налет NH_4Cl в стеклянной трубке длиной около 1 м, опущенной в фумарольное отверстие вулкана Парикутин (Мексика). В верхней части трубки при $105\text{--}240^\circ$ конденсировался пар с сильным запахом HCl , в нижней части при $240\text{--}430^\circ$ в основном осаждался NH_4Cl . Состав возгона в нижней части следующий (%): NH_3 — 30,17; Na — 0,39; K — 0,2; Cl — 64,95; F — 0,55; HCl — 2,44.

Некоторые исследователи (Foshag, Henderson, 1946; Shepherd, 1938) отмечали присутствие свободного хлора в вулканических эманациях. Шефферд при анализе газов, выделяющихся из расплавленной лавы, весь присутствующий хлор выражает в виде Cl_2 . Вряд ли это отвечает действительному состоянию хлора в газах. Большинство исследователей считает, что содержание хлора в кислых газах связано с присутствием HCl . В наших опытах гидролиза также был получен хлористый водород. Бринэ и Ганьо в расчетах реакции гидролиза допускали лишь незначительное образование свободного хлора.

БРОМ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЯХ

Бром является неперменным спутником хлора в геохимических процессах. Вопрос заключается лишь в изменении соотношений между содержанием хлора и брома под влиянием различных вулканических и других, связанных с вулканизмом процессов.

К сожалению, фактических данных по содержанию брома в вулканических эксгаляциях очень мало. В основном они сводятся к анализам Селиванова (1947) и Башариной (1963) и относятся к вулканам Камчатки (см. табл. 29 и 31). По остальным районам имеются лишь единичные данные.

Из возгонов различного состава на бром исследовались чаще всего образцы нашатыря. Как видно из табл. 31, возгоняющийся нашатырь содержит очень мало брома. В среднем для 14 исследованных образцов, нашатыря отношение Cl/Br составляет около 8000. Вероятно, это объясняется большим различием в температурах возгонки для хлористого и бромистого аммония (NH_4Cl — 335° , NH_4Br — 542°).

Остальные исследованные на бром образцы возгонов представляют собой смеси различных соединений. Они содержат значительно больше брома по отношению к хлору, чем образцы нашатыря. Отношение Cl/Br в среднем для 12 образцов различного состава равно 250.

Исследования Л. А. Башариной (1961, 1963, 1964) показывают, что содержание брома и отношение Cl/Br в фумарольных газах варьируют очень сильно. Наибольшее число наблюдений было проведено Башариной при изучении эксгаляций побочных кратеров Ключевского вулкана, которые исследовались в период затишья с 1952 по 1960 г. Содержание брома в конденсатах газов варьировало от 0,5 до 26 мг/л. Отношение Cl/Br в среднем составляет 1115 при очень большом диапазоне колебаний.

Между содержанием брома и величиной температуры эксгаляций нет четкой зависимости (так же как и для хлора).

Большой интерес представляет график, составленный Л. А. Башариной (1963), в котором показана связь между соотношением Cl/Br в конденсатах, температурой и временем после извержения вулкана (рис. 8). С течением времени наблюдается сильное повышение отношения Cl/Br в конденсатах при одновременном падении температуры.

Обеднение эксгаляций бромом (по сравнению с хлором), вероятно, связано с различными побочными реакциями, возникающими в окисли-

Таблица 31. Содержание хлора и брома в вулканических возгонах

Образец	Cl, %	Br, %	$\frac{Cl}{Br}$	t фумарол, °C	Местонахождение, автор
Нашатырь	66,63	$8,28 \cdot 10^{-4}$	80 500	—	Камчатка (Селиванов, 1947)
	65,86	$4,58 \cdot 10^{-2}$	1440	465	
	65,56	$9,75 \cdot 10^{-3}$	6520	465	
	66,88	$1,02 \cdot 10^{-1}$	656	290	
	66,01	$5,3 \cdot 10^{-3}$	12 500	275	
	16,11	$2,31 \cdot 10^{-2}$	598	265	
	62,15	$1,18 \cdot 10^{-1}$	527	240	
	66,71	$1,8 \cdot 10^{-2}$	3710	290	
	62,25	$1,27 \cdot 10^{-1}$	490	300	
	52,25	$8,38 \cdot 10^{-2}$	624	350	
Галит + сильвин	57,01	$9,8 \cdot 10^{-2}$	582	>500	Камчатка (Селиванов, 1947)
Молизит + нашатырь	27,35	$<1,23 \cdot 10^{-1}$	222	475	
Фтористый минерал	7,83	$1,10^{-2}$	>783	150	
	0,68	$2,4 \cdot 10^{-3}$	282	90	
	0,39	$1,48 \cdot 10^{-3}$	264	90	
Пиккерипгит + эпсомит + неопределенный минерал	0,492	$7,64 \cdot 10^{-3}$	64,5	<214	
Сульфат	1,06	$1,18 \cdot 10^{-2}$	90	~220	
	2,23	$7,24 \cdot 10^{-2}$	31	<214	

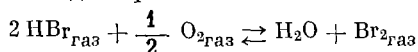
Возгоны побочных кратеров Ключевского вулкана

Нашатырь	68,80	$1,58 \cdot 10^{-1}$	435	200	Камчатка, побочные кратеры Ключевского вулкана (Башарина, 1963)
	67,60	$1,02 \cdot 10^{-1}$	662	190	
	66,86	$6,4 \cdot 10^{-1}$	1044	200	
	66,72	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1334	160	
Фтористый минерал	6,85	$2,0 \cdot 10^{-2}$	342	300	
	9,14	$4,0 \cdot 10^{-2}$	228	300	
	1,85	$5,1 \cdot 10^{-3}$	362	600	
	2,14	$9,0 \cdot 10^{-3}$	237	450	
Хлориды и фториды (NH ₄ , Na, Fe, Ca)	26,5	$7,5 \cdot 10^{-3}$	353	420	
Нашатырь	63,22	Не опр.	—	297	Мексика, Парикутин (Foshag, 1946)*
	64,95	»	—	120	
Магнетит	0,03	»	—	239	США, Аляска, Долина 10 тысяч дымов (Zies, 1929)*
	1,9	»	—	350	
Хлориды Na и K	53,43	»	—	700	Везувий, Италия (Ciripiani, 1953)
	52,82	»	—	250	
Сульфаты и хлориды Na и K	23,96	»	—	140	Индонезия, Мерани (Hartman, 1933)*
	4,35	—	—	100	

* Цит. по Уайту (White, 1963).

тельных условиях. Как NaCl, так и NaBr может легко реагировать с серной кислотой, образуя HCl и HBr. HBr может значительно легче окисляться в присутствии серной кислоты до свободного брома, чем HCl.

HBr, выносимый вместе с вулканическими парами, может окисляться кислородом воздуха при распылении в атмосфере; этот процесс особенно легко протекает для брома:



$\Delta F = -56\,720 + 750 + 25\,600 = -30\,370$, откуда константа равновесия реакции $K = 6,3 \cdot 10^{22}$.

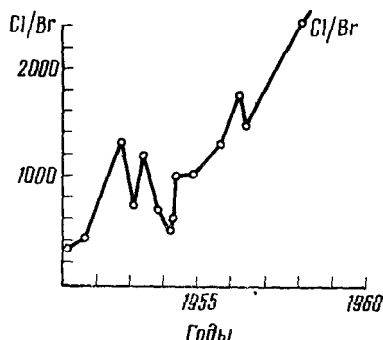


Рис. 8. Зависимость между временем отбора эксгаляций и величиной хлор-бромного коэффициента по Ключевскому вулкану (составлено Башариной, 1963)

Свободный бром обладает очень высокой упругостью пара и низкой температурой кипения ($58,9^\circ$). Вследствие этого при выносе высокотемпературных вулканических газов он будет рассеиваться в атмосфере, в то время как HCl будет растворяться в атмосферных осадках, и таким образом отношение Cl/Br в осадках должно повышаться.

Поэтому мы предполагаем, что повышение отношения Cl/Br в фумарольных газах во времени объясняется тем, что хлор и бром, вынесенные в виде возгонов и растворов во время пароксизмов вулкана, вновь частично возвращаются с инфильтрационными водами в процессе работы фумарол и вторично подвергаются гидролизу при достаточно высокой температуре или же участвуют в реакциях взаимодействия с породами и водами.

По данным Башариной, в газах, выделяющихся из потока лавы (Ключевской вулкан), отношение Cl/Br значительно ниже и меньше подвержено колебаниям, чем в фумарольных газах, выделяющихся из побочного кратера; в среднем оно составляет 449. По-видимому, это связано с тем, что газы лавовых потоков выделяются с небольшой глубины и поэтому в значительно меньшей степени вступают в различные побочные реакции.

ГЕНЕЗИС ХЛОРА И БРОМА

Вопрос генезиса хлора и брома следует рассматривать в тесной связи с происхождением самой воды, составляющей главную массу вулканических газов. Как указывает А. П. Виноградов (1959в), вследствие вулканических и интрузивных процессов идет непрерывное пополнение земной коры легколетучими веществами, выделяющимися из мантии, однако нет возможности непосредственно определить количество ювенильной воды в вулканических эксгаляциях. Попытки решения его основываются главным образом на изучении изотопного состава воды вулканических эксгаляций или термальных вод вулканических районов.

Все проводившиеся исследования (Craig а. о., 1954; Boato, Careru, 1952;

Nencetti, 1961, и др.) показали близость изотопного состава воды вулканических эксгальций к составу метеорных вод того же района. Активность трития в парах Лардерелло (Nencetti, 1961) и в горячих водах Вайракей (Hulston, 1961) показала, что время их циркуляции не более 40—50 лет. В результате этих косвенных признаков обычно признается, что ювенильная вода составляет не более нескольких процентов в воде, выносимой вулканами. Как говорит А. П. Виноградов (1959в), «остальная масса — вода возрождения, неоднократно участвующая в круговороте веществ на поверхности Земли». Большинство вулканологов также склоняется к мысли о смешанном происхождении вулканической воды (White, 1957; Аверьев, 1966 и др.).

Если это справедливо, то, вероятно, не менее справедливо будет предположение, что не весь хлор, вынесенный вулканами, ювенильный.

Сравнение хлор-бромных коэффициентов в вулканических продуктах и каменных метеоритах как будто должно было бы внести некоторую ясность в вопросы генезиса хлора и брома. А. П. Виноградов (1959в) отмечает: «Галогениды выносятся на поверхность Земли пропорционально их содержанию в породах мантии (каменных метеоритов)». Однако, как показали наши исследования и термодинамические расчеты (см. стр. 21), гидролиз смеси хлористых и бромистых солей изменяет первоначальное соотношение между галогенами; кроме того, содержащиеся в породах соединения, а также кислород воздуха способствуют нарушению величины отношения Cl/Br в отделяющемся паре в ту или другую сторону.

Таким образом, содержание хлора и брома в вулканических эксгальциях отнюдь не отображает содержания их в плотном эндогенном флюиде, находящемся на некоторой глубине под давлением. Как уже отмечалось, благодаря высокому давлению процесс гидролиза в этом флюиде почти не происходит даже при высоких температурах и галогены находятся в виде солей щелочных металлов (возможно, комплексных). При вулканическом взрыве давление спадает и начинается интенсивный процесс гидролиза, а также ряд вторичных реакций. Следует отметить, что эндогенный флюид также, вероятно, не идентичен по соотношению Cl/Br с продуктами дегазации магмы. Так, В. В. Аверьев (1966) считает, что «по своему происхождению флюид вряд ли является моногенным. Возможно, что в его составе принимает участие и ювенильная вода, однако большая часть воды является, вероятно, «возрожденной» и мобилизованной из нижних горизонтов земной коры». Очевидно, что мобилизованная вода приносит с собой и легкорастворимые галогенные соли.

Поэтому изучение галогенов в вулканических эксгальциях представляет интерес не столько с точки зрения характеристики продуктов дегазации магмы, сколько с точки зрения выяснения участия выделяющихся галогенов в процессах миграции, наблюдающихся в земной коре.

Рассмотрение данных по хлору и бром в вулканических продуктах приводит нас к следующим выводам.

1. Эндогенный флюид, находящийся в глубине под давлением, содержит хлор и бром в основном в виде солей.
2. Вулканические эксгальции в начале пароксизма вулканов выносят эти галогены в виде различных солей и в виде HCl и HBr.
3. Хлор и бром, выделяющиеся в вулканических процессах, только частично являются ювенильными.
4. Изменение хлор-бромных отношений в выделяющихся эксгальциях связано как с примешиванием галогенов осадочного происхождения, так и с процессами в поверхностных условиях.

ХЛОР И БРОМ В МЕТЕОРИТАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

МЕТЕОРИТЫ

Величина среднего содержания хлора и брома в метеоритах по определениям различных авторов отличается очень сильно (табл. 32).

После приведенной сводки в литературе появилось много новых данных. Херинг и Паркер определили, что среднее содержание хлора для 10 образцов обычных метеоритов составляет $2,2 \cdot 10^{-2}\%$. Гринленд (Greenland, 1963) считает, что эта цифра слишком велика в связи с тем, что

Таблица 32. Содержание хлора и брома в силикатной фазе хондритов (по Виноградову, 1956)

Cl, %	Число исследованных образцов	Br, %	Число исследованных образцов	$\frac{Cl}{Br}$	Автор, год
$1,1 \cdot 10^{-2}$	2	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2	230	Селиванов, 1940
$8,1 \cdot 10^{-3}$	8	$8 \cdot 10^{-4}$	2	10	Behne, 1953
$9 \cdot 10^{-2}$	42	Не опр.	—	—	Noddack, 1934
$8 \cdot 10^{-2}$	—	То же	—	—	Merill, 1916
$3 \cdot 10^{-2}$	63	» »	—	—	Fellenberg, 1927
		$3 \cdot 10^{-3}$	3		
Среднее $5 \cdot 10^{-2}$		$6 \cdot 10^{-4}$		90	

среди образцов метеоритов, исследованных Херингом и Паркером, были не только падения, но и «находки», поэтому не исключена возможность загрязнения их земным веществом. Гринленд дает среднее содержание хлора для обычных гиперстеновых хондритов $1,59 \cdot 10^{-2}$. В углистых и энстатитовых хондритах содержание хлора, по его определениям, выше:

Метеорит	Cl, %	Метеорит	Cl, %
Углистые хондриты		Энстатитовые хондриты	
Orgueil	$2,9 \cdot 10^{-2}$	Indarch	$9,0 \cdot 10^{-2}$
Mokoia	$3,9 \cdot 10^{-2}$	Hvittis	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Karoonda	$3,1 \cdot 10^{-2}$	Khairpur	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Lancé	$3,5 \cdot 10^{-2}$	Phillister	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Warrenton	$3,6 \cdot 10^{-2}$	St. Marks	$2,1 \cdot 10^{-2}$
		Среднее	$3,45 \cdot 10^{-2}$

В последние годы за рубежом проводились определения хлора и брома в метеоритах методом нейтронной активации (табл. 33 и 34).

Данные Рида и Аллена показывают, что содержание хлора в обычных метеоритах (гиперстеновых и бронзитовых) намного меньше, чем в углистых и энстатитовых. Величина среднего содержания хлора в последних, по определениям Рида и Аллена, полностью сходится с величиной, определенной Гринлендом, хотя отдельные определения по одним и тем же образцам не совпадают. Возможно, это связано с неоднородностью образ-

цов, о которой упоминают Рид и Аллен. Среднее содержание брома в гиперстеновых метеоритах также понижается по сравнению с углистыми и энстатитовыми, так что величины среднего отношения в обеих сериях близки между собой (70—87).

Рид и Аллен, помимо общего содержания хлора и брома в метеоритах, определили, какая часть этих элементов переходит в раствор при выщелачивании образцов горячей водой. Отсюда нами рассчитано и количество нерастворимых в горячей воде хлора и брома; этот расчет показал, что для гиперстеновых метеоритов в среднем только 25% хлора, а для остальных метеоритов 40% находится в форме растворимых в воде соединений.

Таблица 33. Хлор и бром в метеоритах (по данным Wyttenbach, Gunten, Scherle, 1965)

Метеорит	Cl, %	Br, %	$\frac{Cl}{Br}$
Гиперстеновые хондриты			
Mocs Ia	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	2830
Mocs IIa	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	2500
Kunashax	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	120
Potter	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	132
Dhumsala	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	400
Bruderheim I	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	113
Энстатитовые хондриты			
Hvittis	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	210
Benton	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	316
Бронзитовые хондриты			
Pultusk	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	570
Энстатитовые ахондриты			
Norton County	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	
Среднее (без ахондрита)	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	210

Количество растворимого в воде брома составляет соответственно 68 и 55%.

В связи с этим изменяются и соотношения Cl/Br для растворимых и нерастворимых в воде соединений хлора и брома. Сильно повышенное отношение Cl/Br для нерастворимой части хлора и брома, вероятно, объясняется более легким вхождением хлора (чем брома) в кристаллическую решетку минералов вследствие меньшего объема его ионов.

Гринленд (Greenland, 1963), рассматривая содержание хлора и некоторых микроэлементов в различных видах метеоритов, приходит к следующим выводам: 1) обеднение гиперстеновых метеоритов хлором (и некоторыми микроэлементами), по-видимому, связано с какими-то сложными механизмами фракционирования элементов при высоких температурах, 2) группа углистых и энстатитовых хондритов по содержанию хлора и микроэлементов ближе к первичному материалу, из которого образовались метеориты. Он отмечает также, что Суесс и Юри на основании астрономических данных пришли к заключению, что распространение хлора должно быть в 100 раз выше, чем по данным его содержания в метеоритах

Таблица 34. Содержание хлора и брома в хондритах (Reed, Allen, 1965)

Меториты	Хлор, %		Бром, μ			Cl/Br		
	растворимый в горячей воде	общее содержание	растворимый в горячей воде	общее содержание	растворимый в горячей воде	растворимый часть	общее содержание	неоргани- мая часть
Тихоокеанские								
Boulderham I	Не орг.	$2,4 \cdot 10^{-4}$	—	Не орг.	—	—	18	—
II	To ae	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	To ae	—	—	—	—
III	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	2,4	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	31	1000	370
IV	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	19,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	15	12	63
V	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	37,1	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	6	15	81
VI	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	81,9	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	16	15	9
Harleton								
I	Не орг.	$1,6 \cdot 10^{-4}$	—	Не орг.	$7,0 \cdot 10^{-6}$	—	230	—
II	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	13,2	$5,4 \cdot 10^{-6}$	Не орг.	22	—	—
IV	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	4,7	Не определено	—	—	—	333
V	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	2,7	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	24	740	4650
New								
I	Не орг.	$5,4 \cdot 10^{-4}$	—	Не орг.	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—	54	—
Concord								
II	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	6,8	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	25	390	1900
III								
Planview	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	16,7	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Не орг.	233	—	—
Planview								
III	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	33,3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	20	12	10
Helbrook								
I	Не орг.	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	Не орг.	$2,1 \cdot 10^{-4}$	—	12	—
II	To ae	$2,4 \cdot 10^{-4}$	—	To ae	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	17	—
III	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	21,3	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	60	21	44
Bronzite								
Allagan								
I	Не орг.	Не орг.	—	Не орг.	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
II	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	33,0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	19	50	240
III								
Muller	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	20,4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	22	56	135
III								
	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	81,8	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	7	5	3

Таблица 34 (окончание)

Методы	Хлоб. σ		Врем. Σ		СНП	
	растворимый в горячей воде	общее содержание	растворимый, σ от общей части	растворимый в горячей воде	общее содержание	растворимый часть
Panar light	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	18,8	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	100
Panar dark	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	39,3	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	28
Среднее для спектрофотометрических и броуновских	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	25	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	38
Углерод Organel	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	71	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	100
Исма I	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	35	Не определено	—	—
II	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	35	То же	—	—
III	Не определено	—	—	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
Углерод Mighei	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	35	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	94
Углерод Lancif	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	12,4	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	18
Карбонда	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	4,1	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	7
Экстрактное Hyllus	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	19,8	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	92
Авот	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-2}$	49,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	192
Идентиф I	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	76	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	94
II	$4,55 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	62	Не определено	—	—
Среднее для углеродных и титровых	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	40	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	85
Среднее для всех методов	—	$1,2 \cdot 10$	30	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	33
					87	410

(гиперстеновых). Приводим данные различных авторов по распространению атомов хлора на 10^6 атомов Si (цит. по Гринленду — Greenland, 1963):

Cl	Автор	Дата
8 850	Суесс и Юри	1956
50 000	Аллен	1961
2 610	Камерон	1959
681	Гринленд (обычные хондриты)	1963
2 240	Гринленд (Orgueil)	1963

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Изучением содержания хлора и брома в кристаллических породах занимались многие исследователи. Сводка их данных была сделана А. П. Виноградовым в 1956 г. (табл. 35).

Таблица 35. Хлор и бром в магматических породах (по Виноградову, 1956)

Ультраосновные породы		Основные породы		Средние породы — диориты и андезиты		Кислые породы		Автор, год
%	число определений	%	число определений	%	число определений	%	число определений	
Cl								
—		$2,5 \cdot 10^{-2}$	5	—	—	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	Селиванов, 1940
$4,0 \cdot 10^{-3}$	10	$6 \cdot 10^{-3}$	4	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3	$2 \cdot 10^{-2}$	6	Behne, 1953
$3 \cdot 10^{-2}$	10	$1,5 \cdot 10^{-2}$	59	$3 \cdot 10^{-2}$	—	$2,2 \cdot 10^{-2}$	99	Curoda, 1953
		$4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	—	Tröger, 1934
						$8 \cdot 10^{-2}$	—	Kind, 1939
Среднее								
$2 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-2}$		$2,4 \cdot 10^{-2}$		
Br								
—	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	5	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	7	Селиванов, 1940
—	—	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	4	Fellenberg, 1927
$1 \cdot 10^{-4}$	1	$3,5 \cdot 10^{-4}$	4	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	7	Behne, 1953
Среднее								
$1 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^{-4}$		$4,5 \cdot 10^{-4}$	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	

Позднее величины среднего содержания хлора и брома в кристаллических породах главных типов были пересмотрены в связи с накоплением нового материала (табл. 36).

Следует отметить, что как отношение Cl/Br, так и среднее содержание хлора и брома в изверженных породах очень близко к тем же величинам во всех метеоритах (если основываться на последних данных). При сравнении отдельных групп метеоритов оказывается, что в углистых и энстатитовых хондритах содержится в среднем больше, а в гиперстеновых меньше хлора и брома, чем в смеси пород, отвечающей среднему составу литосферы.

Очевидно, что мантия должна содержать больше хлора и брома, чем образовавшиеся из нее изверженные породы, так как избыточный хлор накапливается в гидросфере. Поскольку состав метеоритов должен отвечать составу мантии, положение Гринленда о близости метеоритов, обогащенных хлором, к первичному веществу подтверждается.

Таблица 36. Среднее содержание хлора и брома в кристаллических породах главных типов

Породы	По Турекиану и Велеполу (Turekian, Wedepole, 1961)			По Виноградову (1962)		
	Cl, %	Br, %	Cl/Br	Cl, %	Br, %	Cl/Br
Ультраосновные (дуниты и др.)	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	85	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	100
Основные (базальты, габбро и др.)	$7 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	17	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	17
Средние (диорит, андезит) . . .	—	—		$1 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	22
Кислые (граниты, гранодиориты),				$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	141
содержащие много Са	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	29			
содержащие мало Са	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	154			
Среднее (2 части кислых и 1 часть основных)				$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	31

Заканчивая раздел, необходимо остановиться на вопросе о формах, в которых накапливаются хлор и бром в различных породах и минералах. Этим вопросом занимались многие исследователи: Бенэ (Behne, 1953), Е. В. Костецкая (1961а, б, 1962), В. И. Герасимовский и А. М. Тузова (1964), Л. Н. Когарко и Л. А. Гуляева (1965) и др.

Хлор накапливается в породах следующими путями.

1. Как составная часть некоторых минералов — содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, эвдиалит $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}[\text{OH}, \text{Cl}]_2$, скаполит $75-n \text{ Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl}_n\text{Ca}_4 \cdot [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_3$, где n изменяется от 0 до 75%. Из них два первых встречаются только среди кристаллических пород, а скаполит, кроме того, в контакто-метасоматических месторождениях.

2. В виде изоморфной примеси, замещая гидроксил в кристаллической решетке апатита, амфиболов, слюд, канкринита.

3. В стеклах в твердом растворе.

4. В составе жидких включений (кварце и других минералах). Как общее правило отмечается, что наибольшая концентрация хлора наблюдается в породах с очень высоким дефицитом SiO_2 и с высокой щелочностью, что объясняется тем, что отделение HCl из расплавленной магмы, обогащенной щелочами, значительно затрудняется.

В минералах, обогащенных хлором, бром не накапливается. Л. Н. Когарко и Л. А. Гуляева (1965), изучая содержание галогенов в щелочных породах Ловозерского массива с высоким содержанием хлора, не нашли повышенных данных по бром. Отношение Cl/Br в породах комплекса колебалось в пределах 383—2000, в среднем составляя 890.

Как уже отмечалось выше, изоморфное замещение бромом гидроксила кислорода или хлора в кристаллической решетке минералов затруднено вследствие большого объема ионов брома.

ХЛОР И БРОМ В МОРСКИХ ИЛАХ, ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

Все осадочные образования (илы, породы и почвы) содержат большее или меньшее количество хлора и брома, однако основная часть этих галогенов находится в растворенном состоянии в поровых растворах, пропитывающих осадки. Эти растворенные хлор и бром, по-видимому, нельзя считать составной частью самих осадков; они должны учитываться в общем геохимическом балансе как часть подземной гидросферы. Соответственно этому положению мы будем рассматривать все осадочные образования.

МОРСКИЕ ИЛЫ

Большинство исследователей, изучавших морские илы, определяло хлор и бром, растворенные в иловых растворах. Что касается содержания этих галогенов в твердой фазе илов, то таких определений очень мало. Бенэ (Behne, 1953) определил общее содержание хлора и брома в илах и количество этих галогенов, растворимых в воде, при исследовании осадков Атлантического океана. По этим данным нами было рассчитано содержание нерастворимых в воде соединений хлора и брома (табл. 37).

Как видно из этих данных, содержание нерастворимого в воде хлора составляет очень небольшую часть от общего его содержания в морских илах. Значительные колебания содержания хлора, связанного в твердой фазе илов, по-видимому, объясняется несоизмеримостью этой величины с количеством растворимого и общего хлора в илах. Небольшие (в пределах точности анализа) аналитические ошибки в том или другом определении сильно отражаются на цифрах содержания нерастворимого хлора, определяемого по разности.

Содержание брома, связанного в твердой фазе ила, более соизмеримо с общим и растворимым в воде бромом и составляет 8—17% от общего содержания брома. Интересно отношение Cl/Bg для растворимых и нерастворимых соединений хлора и брома в иле. В то время как в первом случае отношение Cl/Bg практически совпадает с этим отношением в морской воде, во втором случае оно сильно понижено. Это может быть связано с исходным содержанием хлора и брома в кристаллических решетках глинистых минералов. Как было показано выше, отношение Cl/Bg в изверженных породах, являющихся первичным материалом для осадочных пород, значительно ниже, чем в морской воде. Однако большее значение, по-видимому, имеет накопление избыточного брома в органическом веществе при отложении морских осадков. Часть этого брома при постепенном разложении органического вещества будет переходить в раствор, остальной бром остается связанным в твердой фазе илов.

ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Содержание хлора и брома в осадочных породах приведено в табл. 38.

Материалом для исследований служили образцы пород, содержащие в основном лишь небольшую часть растворимых хлора и брома. Поэтому полученные авторами цифры отражают количество этих галогенов, связанное в твердом веществе пород. Интересно, что порядок величин содержания хлора и брома в осадочных породах тот же, что и в морских илах (нерастворимая часть галогенов).

Таблица 37. Содержание Cl и Br в осадках Атлантического океана (по Велле)

образец	глубина от донных осадков, м	Cl, % на сухой из			Br, % на сухой из			Cl/Br	
		общий	растворимый	нерастворимый	преципитированный, % от общего	общий	растворимый	нерастворимый	общее содержание
Красная глина	2,6—26,8	1,98	1,928	$5,2 \cdot 10^{-2}$	2,6	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	291
Голубой ил	251,7—239,2	1,366	1,363	$3,6 \cdot 10^{-2}$	2,6	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	225
Красная глина	504,1—511	1,726	1,715	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,6	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	237
	1652—1655	2,491	2,490	0	—	не определено			—
	1501—1505	1,408	1,400	$0,8 \cdot 10^{-2}$	0,5	То же			—
	1107—1170	3,490	3,490	0	—	»			—
	1630—1638	12,883	2,880	$0,3 \cdot 10^{-2}$	0,4	»			—
	7,5—10	1,690	1,680	$1 \cdot 10^{-2}$	0,6	»			—
Среднее	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	1,1	—	$9 \cdot 10^{-3}$	—	251
									285
									33

Таблица 38. Хлор и бром в осадочных породах — глинах и сланцах (по Вонгградову, 1956)

Cl, %	Число образцов	Австр., 1937	Br, %	Число образцов	Австр., 1937
$1,7 \cdot 10^{-2}$	18	Велле, 1933	$4 \cdot 10^{-4}$	11	Велле, 1933
$4,5 \cdot 10^{-2}$	4	Синдла, 1957	$8 \cdot 10^{-4}$	10	Лейпиг, 1936
$4,7 \cdot 10^{-2}$		Kollmann, 1954			
Среднее $1,5 \cdot 10^{-2}$			Среднее $6 \cdot 10^{-4}$	$\frac{Cl}{Br} = 27$	

В настоящее время накоплен очень большой материал по содержанию растворимых в воде галогенов в осадочных породах (Родионова и Новикова, 1953; Гуляева, 1951; Иткина, 1958; Богомслов, Яншина и др., 1962,

Таблица 39. Среднее содержание хлора и брома в различных зонах, %
(по Гуляевой и Иткиной, 1962)

Условия образования и залегания	Район	Cl	Br, $\cdot 10^{-3}$	$C_{орг.}$	Cl/Br	Число образцов
I. Континентальные и субаквальные пресноводные отложения гумидного климата	Забайкалье	0,0012	0,05	5,17	24	26
Современная зона свободного водообмена, континентальный климат с более или менее влажным летним периодом	Зейско-Бурейская впадина	0,0013	0,35	1,83	3,7	30
II. Преимущественно морские отложения, за исключением неоком-аптских отложений, Газляк)	Узбекистан, меловые отложения (без неоком-аптских отложений, Газляк)	0,018	0,21	0,38	85,7	40
Современная зона свободного водообмена, аридный климат	Неоком-аптские отложения месторождения Газляк	0,247	0,30	0,06	823	6
III. Преимущественно морские отложения (бедные $C_{орг.}$)	Волгоградская область	0,164	0,74	1,84	221	18
Современная зона весьма затрудненного водообмена; резко континентальный засушливый климат (богатые $C_{орг.}$)	То же	0,176	1,37	10,47	128	7

и др.). Однако он характеризует не состав осадочных пород, а состав пропитывающих их поровых вод; поэтому этот материал будет рассмотрен в разделе о поровых растворах.

Представляют интерес исследования Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1962), которые определяли общее содержание хлора и брома в породах различного происхождения (табл. 39). Данные трех верхних строк таблицы характеризуют промытые отложения и поэтому, по-видимому, показывают величину содержания галогенов в твердой фазе осадочных пород. Как содержания, так и соотношения между галогенами здесь очень низкие. Остальные величины гораздо выше, особенно содержание хлора и величина хлор-бромных отношений. Очевидно, это связано с высокой минерализацией поровых растворов, пропитывающих породы. Это подтверждается косвенными данными (в одних случаях аридный климат, в других

затрудненный водообмен). Поэтому приведенные данные не могут характеризовать нерастворимую часть хлора и брома в породах.

Таким образом, величины содержания хлора и брома, связанных в твердой фазе осадочных пород, по-видимому, приблизительно соответствуют средним данным, указанным в табл. 38.

Однако в этих подсчетах не учитывался один весьма существенный фактор, способный совершенно перевернуть наше представление о кларке хлора в осадочных породах. Я имею в виду соляные месторождения. По последним литературным данным, число обнаруженных месторождений галита составляет более 100, причем весьма возможно, что по мере дальнейшего развития бурения число их будет увеличиваться.

Для того чтобы приблизительно оценить общее количество хлора, заключенное в соляных месторождениях мира, попробуем сделать некоторые подсчеты.

В Иркутском амфитеатре главнейшие запасы соли сосредоточены в усольской свите нижнего кембрия. По данным М. А. Цахновского (1965), на 1 км² площади внутреннего поля Иркутского амфитеатра приходится от 855 до 1181 млн. т соли, т. е. в среднем примерно 1000 млн. т. Площадь Иркутского амфитеатра превышает 300 тыс. км², общие запасы соли составляют $3 \cdot 10^{14}$ т, или $3 \cdot 10^{20}$ г. Пересчитав это количество на хлор, составляющий обычно 58—59% природной соли, получаем для Иркутского месторождения $1,74 \cdot 10^{20}$ г хлора. Практически запасы хлора в Иркутском амфитеатре должны быть еще больше, так как мы отбросили соли, заключенные в отложениях ашарской и бельской свит. Если взять эту цифру хлора за основную для одного месторождения, мы получим для мирового содержания хлора во всех месторождениях величину $1,74 \cdot 10^{20} \cdot 100 = 1,74 \cdot 10^{22}$.

Вес осадочных пород Земли составляет $2 \cdot 10^{24}$ г (Виноградов, 1959б). Следовательно, к хлору, находящемуся в рассеянном состоянии в осадочных породах и составляющему $1,6 \cdot 10^{-2}\%$, надо добавить еще 0,87%. Нам могут возразить, что Иркутское месторождение соли является одним из богатейших в мире. В связи с этим уменьшаем эту цифру в 2 раза (0,5%). По-видимому, величина 0,5% довольно реальна, в особенности если учесть, что недра осадочной оболочки, по всей вероятности, содержат еще ряд неразведанных месторождений соли и что в осадочных породах нередко заключено значительное количество рассеянного хлористого натрия, которое нами сбрасывается со счета, так как при анализах пород практически невозможно провести границу между этими рассеянными кристаллами хлоридов и хлоридами, растворенными в поровых растворах.

Перейдем к количеству брома в месторождениях соли.

Поведение брома во время садки хлористого натрия и других хлористых солей изучено достаточно хорошо благодаря работам М. Г. Валяшко с сотрудниками (1952, 1956) и др.

При кристаллизации хлоридов из морской воды вследствие ее испарения бром выделяется вместе с ними в качестве изоморфной примеси. Распределение брома между жидкой и твердой фазами подчиняется определенным закономерностям, зависящим от состава выделяющихся хлоридов, причем содержание брома в кристаллах солей всегда меньше, чем в маточной жидкости. Коэффициент распределения $I = \frac{C_{\text{Бр тв.}}}{C_{\text{Бр с.о.}}} (C_{\text{Бр тв.}} \text{ концентрация брома в хлористой соли, а } C_{\text{Бр с.о.}} \text{ — концентрация брома в сухом остатке маточного раствора) равняется 0,037 для галита, 0,20 для сильвина, 0,32 для карналлита и 0,42 для бишофита.}$

Таблица 40. Содержание Br и величина отношения Cl/Br в солях, выделившихся из морской воды* (по Валяшко, 1956)

Жидкая фаза	Галит		Сильвинит		Карналлит	
	Br, вес. %	Cl/Br	Br, вес. %	Cl/Br	Br, вес. %	Cl/Br
300	0,0068	9090	—	—	—	—
187	0,011	5555	—	—	—	—
111	0,017	3472	—	—	—	—
85,5	0,022	2777	—	—	—	—
73	0,025	2439	—	—	—	—
70	0,026	2326	—	—	—	—
67,5	0,027	2273	0,137	344,8	—	—
60,6	0,033	1852	0,176	270	—	—
57,1	0,037	1640	0,190	250	—	—
56,2	0,037	1666	0,199	238	0,318	120
50	0,045	1352	(0,242)	196	0,387	99
46,7	0,049	1234	(0,266)	178	0,425	88,5
44,6	0,052	1162	—	—	0,523	73
37,4	0,063	971	—	—	0,544	71

* Коэффициенты Cl/Br рассчитаны автором из коэффициентов $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$, приведенных в работе Валяшко.

На кривой, вычерченной Валяшко и показывающей зависимость содержания брома в твердом галите от коэффициента отношения брома к хлору, хорошо видно, что прямолинейная зависимость для нормального галита дает характерные изломы в начале садки сильвинита и далее карналлита.

Поскольку мы пользуемся обратным коэффициентом Cl/Br, введенным А. П. Виноградовым (1944б), мы пересчитали соответствующим образом данные Валяшко (табл. 40).

Таблица 41. Хлор и бром в галогенных отложениях Северной Америки (по Moore, 1960)

Характеристика соли, глубина	Na	Cl	Br	Cl/Br
	вес. %			
Мощная галитовая толща пенсильванского возраста, 2394 фута, Юта	38,6	59,57	0,002	29 785
Тонкий слой галита, 2902 фута, Юта	37,4	57,94	0,02	2 899
Галит с прослоями полигалита пермского возраста, 1872—1956 футов, Нью-Мехико . .	38,82	60,13	0,003	20 065
Галит из соляного купола, 1258—1275 фу- тов, Техас	37,92	58,43	0,004	14 600
Галит из соляного купола, 2893—2896 футов, Техас	57,21	57,71	0,003	19 240
Галит, 3785—3805 футов, Техас	37,01	56,97	0,005	11 394
Галит из соляного купола, 2351—2361 фут	38,64	59,74	0,01	5 974

Фактические данные по содержанию брома в галите, сильвините и других хлористых солях в различных месторождениях в основном подтверждают выводы Валяшко о закономерностях распределения брома в зависимости от состава соли, но в то же время в них заметны значительные колебания.

В большей части галитов содержится очень незначительное количество брома, нередко не достигающее даже теоретического содержания брома в галите при самом начале его выпадения.

В табл. 41 и 42 приводятся данные для соляных месторождений Северной Америки и Литвы.

Таблица 42. Содержание хлора и брома в разрезах каменной соли скважин во Владимире и Жилино *
(по данным Тамонюнаса, 1963)

Проба	Глубина, м	Cl, %	Br, %	Cl/Br
<i>Владимир</i>				
13	1069,3	60,517	0,0058	10 434
10	1076,2	59,654	0,0068	8 742
16	1084,5	60,275	0,0085	7 090
18	1093,5	59,409	0,0052	11 425
22	1099,7	60,031	0,0069	8 700
24	1103,2	59,755	0,0076	7 862
28	1114,0	59,062	0,0134	4 400
31	1148,5	54,732	0,0121	4 520
33	1152,6	58,716	0,0126	4 600
43	1178,5	60,275	0,0105	5 740
34	1181,7	59,884	0,006	9 980
35	1200,5	55,945	0,0103	5 430
36	1205,0	59,582	0,0113	5 273
<i>Жилино</i>				
43	651,6	59,235	0,0059	10 040
45	662,1	57,504	0,0049	11 730
46	664,4	59,062	0,0049	12 050

* Отношения Cl/Br пересчитаны автором.

Такие же низкие цифры содержания брома были получены нами при исследовании галита из месторождения Ташла Оренбургской области (от 0,002 до 0,018% брома).

В других районах наблюдались более высокие концентрации брома в солях, как это показано для месторождения Литвы и особенно Иркутского амфитеатра.

В солях Тыретской скважины Иркутского амфитеатра содержится от 0,01 до 0,043% брома (Валяшко и др., 1962). Приводим данные Огиенко (1965) для различных площадей Иркутского амфитеатра (табл. 43). Как видно из этих данных, содержание брома в природных солях сильно колеблется. Примем за среднее 0,01% брома. Тогда отношение Cl/Br в галите будет составлять 6000, и среднее содержание брома в осадочных

Таблица 43. Содержание брома в каменной соли по различным площадям Иркутско

Площади	Ангарская свита	Бельская свита
Заярская	0,011	0,007—0,02
Усольская	—	—
Половинкинская	—	—
Кутиликская	—	—
Тыретская	—	0,0059—0,0242
Атовская	0,0085	0,0130—0,0240
Кукутская	—	0,0100
Балыхтинская	—	0,0130—0,0174
Тулинская	0,0106—0,0225	0,0106—0,0210
Тасеевская	0,0129—0,0247	Не опр.
Тынысская	—	0,0090—0,0175

толщах, исходя из вычисленного нами кларка хлора (0,5%), составит $\frac{0,5}{6000} = 0,8 \cdot 10^{-4}$; таким образом, кларк брома в осадочной оболочке практически почти не меняется ($6 \cdot 10^{-4} + 0,8 \cdot 10^{-4} = 7,0 \cdot 10^{-4}$). Отношение Cl/Bg для всех осадочных пород приобретает значение ≈ 700 .

ХЛОР И БРОМ В ПОЧВАХ

Распределение хлора и брома в почвах было изучено А. П. Виноградовым (1957). Содержание брома в почвах различного состава сравнительно мало варьирует и в среднем составляет $n \cdot 10^{-4}\%$, а содержание хлора различно и максимально составляет $n \cdot 10^{-2}$. В связи с этим отношение Cl/Bg изменяется очень сильно не только в почвах различных генетических типов, но и в различных горизонтах одного и того же типа в связи с их различным засолением. Наименьшая засоленность и наиболее низкие коэффициенты наблюдаются во всех горизонтах черноземных почв, а также в самых верхних горизонтах почв различных типов. В этих случаях отношения Cl/Bg остаются в пределах 10—20. В нижних горизонтах почв остальных типов (за исключением черноземов) отношения Cl/Bg достигают самых различных величин (до 860).

Низкие цифры Cl/Bg Виноградов объясняет вымыванием хлоридов из почв, в то время как бром прочно удерживается органическим веществом почвы.

ХЛОР И БРОМ В АТМОСФЕРЕ И РЕКАХ

АТМОСФЕРА

Хлор и бром всегда присутствуют в атмосфере, хотя и в незначительных количествах. Они входят в состав аэрозолей главным образом в виде хлоридов и бромидов щелочных металлов, а также находятся в газовой фазе в виде хлористого и бромистого водорода, свободных хлора и брома и хлористого аммония. Атмосферные осадки содержат в основном хлориды и

Усольская свита		
верхняя	средняя	нижняя
0,0255—0,0370	Не опр.	—
0,0180—0,0410	0,0100—0,0390	0,0110—0,0270
0,0230—0,0420	0,0130—0,0420	0,0110—0,0310
0,0100—0,0328	0,0100—0,0348	0,0165—0,0277
0,0108—0,0480	0,0150—0,0430	0,0145—0,0292
0,0100—0,0397	0,0121—0,0445	0,0103—0,0270
0,0100—0,0485	0,0207—0,0340	0,0172—0,0270
0,0194—0,0242	0,0121—0,0226	0,0204—0,0210
0,0120—0,0445	0,0157—0,0437	0,0121—0,0255
—	—	—
—	0,0161—0,0858	—

бромиды щелочных металлов и в незначительном количестве хлористоводородную и бромистоводородную кислоты.

Источником поступления хлора и брома в атмосферу служит Мировой океан. Вынос морских солей в атмосферу объясняется срывом гребней волн во время сильных ветров. Увлекаемые восходящими струями воздуха вверх мелкие капли переносятся воздушными течениями и таким образом попадают в атмосферу над континентами. Концентрация и состав морских солей в образующихся аэрозолях постоянно изменяются вследствие испарения воды и возникновения различных химических реакций. Хлор и бром при этом частично переходят в газовую фазу. По расчетам Эриксона (Eriksson, 1959), годовое количество морских солей, содержащихся в воздухе над площадью океанов, составляет около 1000 млн. т. Примерно 90 % этих солей выпадает обратно в океан, остальные переносятся на континенты вместе с передвигающимися воздушными массами и, вымываясь атмосферными осадками, вносятся обратно в океан реками.

Добавочные источники поступления хлора и брома в атмосферу — это вулканические процессы и промышленная деятельность человека. Галогены, выделяющиеся во время вулканической деятельности, поступают главным образом в океан, но часть их попадает в атмосферу.

Фактический материал по содержанию хлора в воздухе довольно скуден; еще меньше данных о содержании в воздухе брома. В табл. 44 приводятся средние значения содержания этих двух элементов в воздухе континентального, приморского и вулканического районов. Как и следовало ожидать, наименьшее количество хлора содержится в воздухе континентальной области, а наибольшее — в атмосфере района вулканической деятельности.

В отношении вертикальной зональности распределения хлора в воздухе имеются данные только для приморского района (Гавайи). Вместе с увеличением высоты отбора проб воздуха содержание хлора сильно уменьшается.

Между содержанием хлора и брома в воздухе различных районов нет полного соответствия. Низкие хлор-бромные отношения наблюдаются в атмосфере континентального и вулканического районов, в то время как в

Район	климатические		миним. высота	среднее		максим. высота	климатические		миним. высота	среднее		максим. высота	Август, год
	максим. высота	миним. высота		максим. высота	среднее		максим. высота	среднее		максим. высота	среднее		
Москва	314	13	65	15,1	0,0	2,3	317	3	Самаров, 1956	44			
Иркутские	308	0	51	8,6	0,0	2,0	415	2	То же	45			
Тихий океан, Гавайи на уровне моря:													
в среднем	137	3	68,5	0,517	0,024	0,258	270	121	Диез а. о., 1965	230			
в гаваней фазе	218	0,4	48,2	0,002	0,015	0,194	020	26	То же	271			
Всего на уровне моря	355	3,4	117	1,500	0,039	0,452	—	—	»	250			
Гавайи, над островом, высота 500 м, в среднем	4,00	0,56	1,67	0,0229	0,0068	0,038	340	35	»	137			
в гаваней фазе	12,7	0,28	2,73	0,0103	0,0069	0,0068	020	21	»	107			
Всего	16,8	0,84	4,40	0,0332	0,0137	0,0236	—	—	»	107			
Гавайи над океаном, в 1—20 ми- лах от берега острова, высота 300—4500 м над ур. моря, в сред- нем	19,84	3,00	10,7	0,017	0,0020	0,0086	—	—	»	1620			
Каматка, пос. Ключи	408	51	203	30	1,2	8,2	77	8	Басаринский- ное общество, 1961 г.)	36			
Средние значения	2500	300	1061	40	4,0	22,9	100	24	То же	46			

Таблица 45. Содержание хлора и брома в атмосферных осадках

Район	Cl, мг/л		Br, мг/л		Cl/Br		Август, год
	максим. высота	миним. высота	среднее	максим. высота	миним. высота	среднее	
Иркутские	30	0,17	0,014	0,0011	0,0080	0,00458	Самаров, 1956
Геттинген	—	—	0,7	—	—	0,0080	Рейне, 1953
Гавайи, над островом							Диез а. о., 1965
высота 0—30 м	11,8	0,5	3,6	0,0436	0,0059	0,0163	»
высота 300—1500 м	15,6	0,28	3,26	0,0479	0,0044	0,0140	»
высота 1500—3360 м	3,50	0,23	0,9	0,0197	0,0028	0,0077	»
высота 300—3360 м	—	—	—	—	—	—	Басаринский- ное общество, 1961 г.)
Камагата, пос. Ключи	42,0	4,2	11,0	0,0830	0,0065	0,0210	Самаров, 1956
Средние значения	58,0	8,1	24,0	0,0060	0,0018	0,0310	Рейне, 1953

атмосфере приморского района это отношение (в атмосфере олиз уровня моря) значительно выше и почти соответствует отношению Cl/Br в морской воде. Последние данные подтверждают генетическую связь между галогенами в воздухе и океане.

Следует отметить также различное поведение хлора и брома в воздухе Гавайев на большой высоте над островом и в открытом океане. В первом случае наблюдается некоторое понижение хлор-бромного отношения в воздухе вместе с высотой, во втором — чрезвычайно сильное повышение (в последнем случае хлор и бром определялись только в аэрозолях).

В табл. 45 сведены данные концентрации хлора и брома в атмосферных осадках тех же районов. Наименьшее количество хлора и брома содержится в осадках континентальной области, наибольшее — в осадках, выпавших в районе вулканической деятельности. При этом величина хлор-бромных отношений в осадках сильно отличается от этих отношений в газовой фазе. Атмосферные осадки в континентальной области и на Камчатке чрезвычайно обеднены бромом по сравнению с воздухом, и хлоро-бромные отношения выше, чем в воздухе, в 5—13 раз. В атмосферных осадках Гавайев хлор-бромный коэффициент примерно соответствует таковому в газовой фазе, т. е. близок к величине Cl/Br в океане.

Таблица 46. Хлор и бром в атмосферных осадках Подмосквья (Болшево; Селиванов, 1946)

Бром, мг/л	Хлор, мг/л									n
	0,1—0,2	0,2—0,3	0,3—0,4	0,4—0,5	0,5—0,6	0,6—0,7	0,7—0,8	0,8—0,9	0,9—1,0	
0,001—0,002	1		1			1	1	1		5
0,002—0,003	4				1		1			6
0,003—0,004	1	3		1	2	1	3	3	1	15
0,004—0,005	2	1	2			1	1	1		8
0,005—0,006	2	2			2	1				7
0,006—0,007	2		2	1				1		6
0,007—0,008	1	1	1						1	4
0,008—0,009								1		1
0,009—0,010		1	1		1					3
n	13	8	7	2	6	4	6	7	2	55

$$\bar{x} = 0,4645 \text{ мг/л (Cl — среднее)}$$

$$\delta_r = 0,1334$$

$$\bar{y} = 0,004645 \text{ мг/л (Br — среднее)}$$

$$r = -0,0971 < 3\delta_r = 0,4$$

Коэффициент корреляции $r = 0,0971$

Корреляция между хлором и бромом отсутствует

Мы провели статистическую обработку данных содержания хлора и брома в атмосферных осадках континентальной (табл. 46) и приморской (табл. 47) областей для установления корреляции между этими двумя элементами в осадках. Оказалось, что в континентальной области корреляция между хлором и бромом отсутствует. Очевидно, это объясняется наложением многих процессов, влияющих на отношение Cl/Br (например, промышленная деятельность человека). Наоборот, в атмосферных осадках Гавайев нами была установлена определенная корреляция с коэффициентом

Таблица 47. Хлор и бром в атмосферных осадках Гавайев (Дисе а. о., 1965)

Бром, мг/л	Хлор, мг/л									
	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	6—7	7—8	8—9	n
0—0,002										
0,002—0,004	2									2
0,004—0,006	13	3								16
0,006—0,008	9	3								12
0,008—0,010	2	7								9
0,010—0,012		7	3	1						11
0,012—0,014		1	2	3						6
0,014—0,016	1	1	2	2	2					8
0,016—0,018					1					1
0,018—0,020				2	1	1		1		5
0,020—0,022		1	1			2	1		1	6
0,022—0,024					1					1
0,024—0,026								1		1
n	27	23	8	8	5	3	1	2	1	78

$$\bar{x} = 2,12 \text{ мг/л (Cl — среднее)} \quad r = 0,8373 > 3\delta_r = 3 \cdot 0,03385 = 0,1$$

$$\bar{y} = 0,011 \text{ мг/л (Br — среднее)} \quad y = 0,002456x + 0,0058$$

$$r = 0,9373$$

$$\delta_r = 0,03385$$

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 200$$

$r = 0,8373$. Проверка наличия корреляционной связи по уравнению $r > 3\delta_r$ также показала положительный результат. Распределение хлора и брома в осадках довольно близко к нормальному (при проверке на нормальной вероятностной бумаге).

К сожалению, для статистической обработки данных состава атмосферных осадков вулканической области мы не располагали достаточным материалом.

Какими же процессами обуславливаются резкие различия в величине хлор-бромных отношений в воздухе и атмосферных осадках различных районов?

Начнем наше обсуждение с приморского района (Гавайи), где отношение Cl/Br в атмосфере наиболее близко к таковому в морской воде.

Таблица 48. Содержание хлора и серы в воздухе, мг/м³

Район	Гигантские частицы			Большие частицы			Газовая фаза	
	Na	Cl	S	Na	Cl	S	Cl	S
Гавайя	Не опр.	4,96	0,26	Не опр.	0,09	0,10	1,92	0,37
Флорида	0,85	1,49	0,05	0,05	0,05	0,10	1,57	1,00

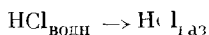
Это хорошо увязывается с морским происхождением хлоридов и бромидов в атмосфере (вследствие разбрызгивания морской воды).

Однако по мере увеличения высоты отбора образцов уменьшается не только абсолютное содержание галогенов в воздухе, но и отношение Cl/Bg . Эти изменения обуславливаются различными реакциями, происходящими в атмосфере.

Юнге (Junge, 1957) определил содержание хлора и серы в аэрозолях различного диаметра и в газовой фазе атмосферы двух различных районов (табл. 48).

Как видно из данных табл. 48, на Гавайях соотношение между хлором и серой в гигантских частицах аэрозолей почти соответствует этому соотношению в морской воде (соответственно 19 и 21). При уменьшении частоты отбора отношение Cl/S сильно падает (0,9), а в газовой фазе возрастает (5), но не достигает первоначальной величины. Эрикссон (Eriksson, 1959), анализируя эти данные, приходит к следующему заключению.

Имеющийся в атмосфере газ SO_2 постепенно окисляется до SO_3 , который, будучи исключительно гигроскопичным, адсорбируется осадками в виде H_2SO_4 . pH осадков при этом понижается, и HCl из раствора будет переходить в газовую фазу.



Эта реакция, связанная с изменением фазы, протекает очень быстро. Свободная энергия $\Delta F = 8,88$ ккал при 25° и константа равновесия $= 10^{-6,36}$. Отсюда

$$P_{\text{HCl}} = 10^{-6,36} \alpha_{\text{HCl}} = 10^{-6,36} \alpha_{\text{H}} \alpha_{\text{Cl}},$$

где α — молярная активность. pH дождевой воды обычно около 4,5, а концентрация солей $30 \text{ мг} \cdot 10^{-1}$, что представляет морскую воду, разбавленную в 1000 раз, за исключением содержания водородных ионов. Капли воды, находящиеся в воздухе, должны быть по крайней мере в 10 раз более минерализованы, чем морская вода. Концентрация Cl в капле воды должна быть примерно 1 моль. При этом парциальное давление HCl должно составлять $10^{-7,4}$ атм. На основании этой реакции можно ожидать, что на каждую адсорбированную на частичке соли молекулу SO_3 освобождаются две молекулы HCl , переходя в газовую фазу.

Как считает Эрикссон, этот механизм может объяснять часто наблюдающееся низкое значение pH атмосферных осадков и присутствие хлоридов в виде хлористого водорода в атмосфере. Дьюс и Ванчестер (Duce и др., 1965) объясняют понижение коэффициентов Cl/Bg в атмосферных осадках Гавайев вместе с высотой отбора проб вышеописанным механизмом выхода хлора в газовую фазу в виде HCl . Они считают, что одновременный выход HBr будет протекать менее интенсивно вследствие большей растворимости HBr по сравнению с HCl .

Однако при таком объяснении другие вопросы остаются нерешенными. Дело в том, что дефицит хлора в атмосферных осадках в результате выхода его в газовую фазу логически должен сопровождаться повышением хлор-бромного отношения в газовой фазе из-за избыточного накопления хлора. Между тем и в газовой фазе отношение понижается вместе с высотой, и если взять среднее для воздуха и среднее для атмосферных осадков в интервале 600—3300 м над ур. моря, то они очень близки между собой (197 и 172) и в обоих случаях значительно ниже, чем в морской воде.

Все обсуждавшиеся до сих пор данные относились к пробам воздуха и атмосферным осадкам, отобраным над поверхностью острова. Над океа-

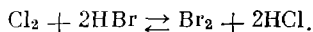
ном было отобрано всего несколько проб в 1—20 милях от берега на высоте 300—1500 м. Оказалось, что аэрозоли на этой высоте чрезвычайно обеднены бромом (Cl/Br в среднем = 1620). Дьюс с соавторами (Дисе а. о., 1965) считают, что здесь происходит фотохимическая реакция окисления бромида до свободного брома в присутствии кислорода воздуха под влиянием солнечного света. В таком случае газовая фаза над океаном должна обогащаться бромом. К сожалению, авторы не исследовали газовую фазу над океаном, за исключением двух проб, для которых получены противоречивые результаты: $\text{Cl}/\text{Br} > 72$ и $\text{Cl}/\text{Br} > 660$. В обоих случаях вследствие технических неполадок авторы не ручаются за точность определений. Отбор проб атмосферных осадков над океаном близ Гавайев также не производился.

Таким образом, вопрос о процессах, влияющих на распределение хлора и брома в аэрозолях, газовой фазе, лишенной аэрозолей, и атмосферных осадках на различных высотах в приморском районе требует дальнейших исследований.

Вулканическая область в противоположность приморской характеризуется чрезвычайно сильным расхождением хлор-бромных отношений в атмосфере и в атмосферных осадках, причем в первом случае Cl/Br в несколько раз ниже, а во втором — в несколько раз выше, чем в морской воде. Отсюда видно, что процесс выноса хлора и брома с океана в данном случае сильно загущен влиянием каких-то других процессов, связанных с вулканической деятельностью.

HCl и HBr выносятся вулканическими экаляциями с высокими отношениями Cl/Br . Рассеиваясь в газовой фазе, они окисляются кислородом воздуха, причем, как показывает термодинамический расчет, этот процесс особенно легко протекает для брома.

Если какое-то количество присутствующего в воздухе HCl будет окисляться до свободного хлора, то в присутствии HBr пойдет реакция:



Образующийся свободный бром гораздо менее растворим в воде, чем HCl , поэтому в атмосферных осадках происходит преимущественное накопление хлора, а в газовой фазе отношение Cl/Br понижается. Кроме того, вулканические экаляции выносят большое количество хлористых солей, которые могут частично сохраняться в воздухе в виде аэрозолей. Как указывает Р. И. Грабовский (1952), в атмосферных осадках растворяются в первую очередь наиболее крупные ядра конденсации, среди которых могут быть и частицы хлоридов щелочных металлов. По-видимому, таким образом и происходит расхождение путей хлора и брома в атмосфере и в атмосферных осадках вулканической области.

Данные по континентальной области имеются только для Москвы и Болшева, т. е. районов вблизи промышленных объектов. Поэтому на общие геохимические процессы, характерные для атмосферы, здесь могут накладываться другие процессы, связанные с промышленной деятельностью человека. Так, низкие хлор-бромные коэффициенты, наблюдающиеся в воздухе этих районов, могут объясняться не только обычным процессом окисления бромидов до свободного брома действием кислорода воздуха, но и влиянием других окислителей. Кроме того, промышленные объекты могут выбрасывать в воздух дополнительное количество хлора и брома в различных соотношениях.

ХЛОР И БРОМ В РЕКАХ

Содержание хлора в реках различных географических районов изучено довольно хорошо, но в отношении содержания в них брома мы располагаем систематическими данными лишь для Советского Союза.

Ниже приводятся величины среднего содержания хлора в речных водах различных континентов:

Континент или страна	Cl (среднее для рек), мг/л	Автор, год
СССР	8,4	Алекин (1953)
США	7,5	Eriksson (1959)
Канада и Аляска	2,4	»
Южная Америка	5,8	»
Африка	5,7	»
КНР	6,3	»
Европа в целом	3,5	»
Финляндия	5,4	»
Япония	5,2	Сугавара (1964)
Все реки мира	5,8	Кларк (цит. по Eriksson, 1959)
То же	5,5	Eriksson (1929)

Среднее для всех рек мира по Кларку составляет 5,8 мг/л Cl; согласно Эриксону, внесшему некоторые поправки в его расчеты, среднее = 5,5 мг/л Cl.

Эриксон занимался подсчетами баланса хлора в речных водах и пришел к заключению, что все реки мира выносят в целом 101 млн. т хлора в год, из которых 23 млн. обязаны своим происхождением человеческой деятельности, 2 млн. растворяются в речной воде в результате выветривания изверженных пород, а остальные 76 млн. т приносятся из атмосферы. В эту последнюю часть Эриксон включает также хлор древних морских солей, которые были денудированы.

Содержание хлора и брома в речных водах СССР варьирует в широких пределах. По данным Л. С. Селиванова (1946), для 16 рек количество хлора составляет от 0,489 мг/л (р. Газимур в Восточном Забайкалье) до 85,8 мг/л (р. Дон близ Новочеркасска); содержание брома для 27 рек составляет от 0,83 γ/л (р. Чайва, Свердловская область) до 140 γ/л (р. Дон близ Новочеркасска). Средние данные Селиванова: Cl — 16,1 мг/л, Br — 21 γ/л, Cl/Br — 709. Приводим данные по содержанию хлора в некоторых реках СССР (Алекин, 1953):

Река, пункт наблюдения	Cl, мг/л	Река, пункт наблюдения	Cl, мг/л
Северная Двина (дер. Звоз)	14	Белая (г. Уфа)	18,0
Печора (с. Усть-Цильма)	3,0	Вятка (г. Киров)	8,0
Великая (с. Пятоново)	5,2	Урал (г. Оренбург)	14,2
Нева (с. Ивановское)	3,8	Эмба (урочище Дюссюке)	504,6
Волхов (г. Новгород)	38,4	Терек (станция Каргалинская)	24,9
Южный Буг (с. Александровское)	9,8	Калаус (с. Петровское)	1548,0
Днепр (с. Разумовка)	9,2	Кура (с. Сальяны)	38,3
Десна (г. Чернигов)	3,9	Сырдарья (кипчак Кок-Булак)	35,9
Дон (станция Аксайская)	44,0	Амударья (г. Турт-Куль)	45,4
Северский Донец (с. Усть-Белокалитвинское)	171,5	Пяндж (с. Такой)	8,6
Калмыкус (с. Сартана)	210,0	Зеравшан (устье р. Фандарья)	10,8
		Нура (с. Романовское)	172,0

Кубань (хутор Тиховский)	17,0	Обь (г. Новосибирск)	Не обн.
Волга (г. Вольск)	19,9	Бия (г. Бийск)	3,2
Ока (дер. Новинки)	14,4	Иртыш (г. Омск)	3,4
Москва (с. Шатарово)	2,3	Ишим (г. Целиноград)	529
Сура (г. Козловка)	9,0	Лена (с. Кюсюр)	15,2
Кама (г. Чистополь)	13,5	Яна (г. Верхоянск)	1,5
Чусовая (дер. Шелыги)	15,0	Енисей (г. Красноярск)	2,6

В последние годы Г. С. Коновалов с сотрудниками (1959а, б, 1965а,б) изучали содержание брома в речных водах. Ниже помещаем их данные по среднему содержанию брома в главнейших реках СССР:

Река, пункт наблюдения	Вг, γ/л	Река, пункт наблюдения	Вг, γ/л
Неман (г. Советск)	16,2	Урал (г. Гурьев)	14,5
Западная Двина (г. Плявиняс)	21,3	Амударья (г. Чатлы)	40,4
Нарва (г. Нарва)	16,6	Сырдарья (г. Казалинск)	57,0
Нева (дер. Ново-Саратовка) . .	22,8	Поной (с. Каневка)	9,0
Днестр (г. Бендеры)	56,3	Северная Двина (с. Усть-Пинега)	18,2
Южный Буг (г. Вознесенск) . .	131,0	Печора (с. Усть-Цильма)	15,3
Днепр (г. Борислав)	37,5	Обь (г. Салехард)	18,9
Дон (у ст. Аксай)	112,0	Енисей (г. Игарка)	45,8
Кубань (станция Славянская)	42,4	Лена (с. Кюсюр)	11,2
Риона (г. Цоти)	13,1	Кокымма (с. Средне-Колымск) . .	5,5
Кура (г. Сальяны)	146,0	Камчатка (г. Усть-Камчатк) . .	6,4
Терек (станция Каргалинская)	34,5	Амур (г. Комсомольск-на-Амуре)	9,7
Волга (г. Волгоград)	28,6		

Таким образом, среднее содержание брома в различных реках, по Г. С. Коновалову, составляет от 5,5 до 146 γ/л. Мы не можем непосредственно сопоставить данные по хлору Алекина с данными по бром у Коновалова, так как они отбирались в разное время и в различных точках.

С точки зрения корреляции между хлором и бромом в реках, большой интерес представляют исследования Г. С. Коновалова с сотрудниками, проведенные в различных точках по Волге. Эти данные были обработаны нами статистически в виде гистограмм (рис. 9 и 10) ¹.

В табл. 49 сведены статистические данные для речных вод верхней части Волги, отобранных в различных точках близ Горьковского водохранилища. Содержание хлора в речной воде здесь варьирует от 1 до 20 мг/л (в среднем 4,9 мг/л), а содержание брома — от 0,005 до 0,1 мг/л (среднее 0,024 мг/л). Как показывает статистический расчет, корреляция между хлором и бромом имеется: коэффициент корреляции $r = 0,456$. Отношение Cl/Br в речных водах в среднем составляет около 190. Прямая, характеризующая уравнение регрессии, показана на рис. 11.

Полученные данные показывают, что содержание хлора в этой части Волги очень близко к среднему для всех рек мира. Величина отношения приблизительно соответствует этому отношению в атмосферных осадках (данные Селиванова, 1946). Как отмечалось ранее, около 75% хлора, содержащегося в речных водах, приносится с атмосферными осадками. По-видимому, и в данном случае основным источником хлора и брома в речной воде служат атмосферные осадки.

¹ Согласно методике И. П. Шарапова (1965).

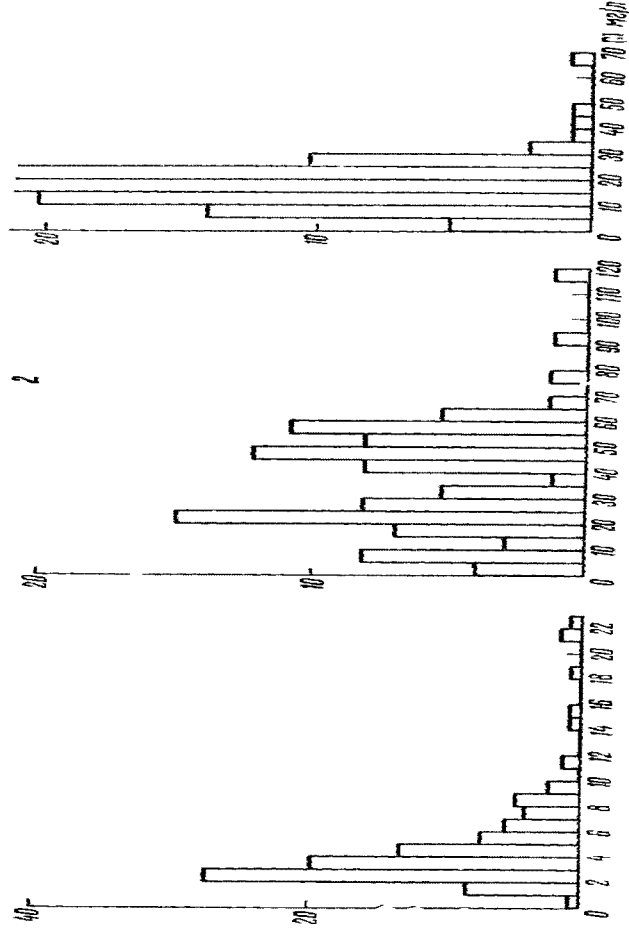


Рис. 9. Гистограммы распределения хлора в водах рек, впадающих в Горьковское (1), Камское и Волгинское (2), Куйбышевское и Волгоградское (3) водохранилища

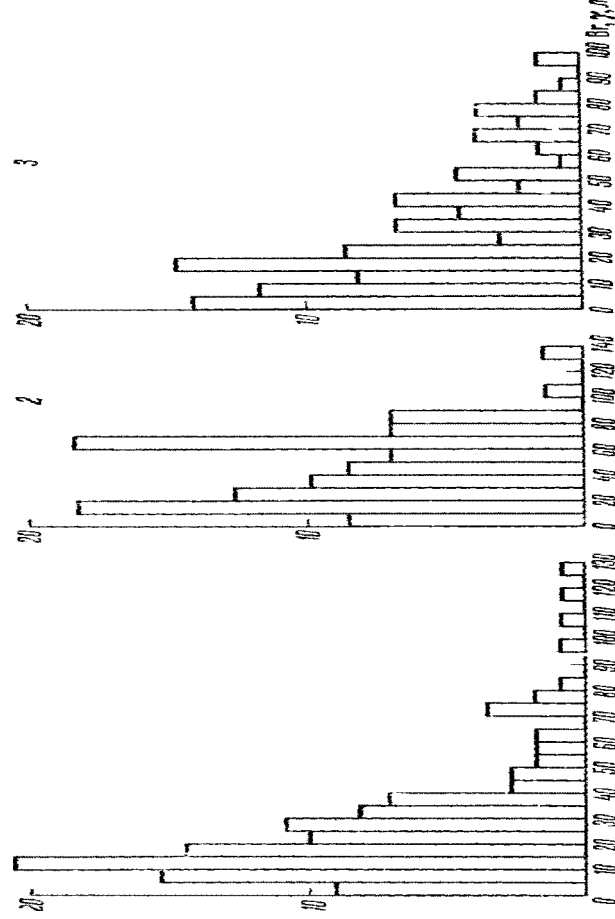


Рис. 10. Гистограммы распределения брома в водах рек, впадающих в Горьковское (1), Камское и Волгинское (2), Куйбышевское и Волгоградское (3) водохранилища

Таблица 49. Хлор и бром в реках водох близ Горьковского водохранилища

Бром, $\mu\text{г/л}$	Хлор, мг/л																						
	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	n	
0-5		5	3																	1			9
5-10		2	6	4	3	2																	17
10-15			5	8	5	4	1		2														99
15-20		1	6	4	2	1	1																15
20-25			3	4	2	1	1			2	4												11
25-30	1		3	1	3	1	2														4	12	
30-35			2	1	2				1			1				1					4	9	
35-40		1	2	2																			7
40-45							1								1								3
45-50				2					1														3
50-55							1																1
55-60				1					1														2
60-65			1																				2
65-70																							
70-75						1															1		3
75-80			1																				2
80-85																							1
85-90																							
90-95																							
95-100																							
n	1	9	33	24	45	9	7	5	6	3	4	1			1	1				1	3	120	

$$\bar{x} = 4,8417 \text{ мг/л (Cl — среднее)} \quad r = 0,4565 > 3\delta_r = 0,1566$$

$$\bar{y} = 0,0244 \text{ мг/л (Br — среднее)} \quad y = 0,0033x \pm 0,4380$$

$$r = 0,4565$$

$$\delta_r = 0,0903$$

$$\frac{Cl}{Br} \sim 200$$

Ниже по течению Волги, в реках, питающих Камское и Воткинское водохранилища, содержание хлора резко возрастает, составляя иногда до 80—90 мг/л. Среднее для хлора достигает 38 мг/л, т. е. превышает содержание хлора в воде верхней части Волги более чем в 7 раз. В то же время количество брома в речной воде возрастает незначительно (среднее = 0,039 мг/л). Путем статистического расчета было установлено отсутствие корреляционной связи между хлором и бромом в речной воде (табл. 50). В то же время, если взять отношение средних величин содержания хлора и брома в речной воде, получается чрезвычайно высокая величина $Cl/Br = 1060$.

Л. С. Селиванов (1946) указывал, что повышение отношения Cl/Br в реках может объясняться влиянием следующих геохимических процессов: 1) выщелачивания соляных отложений, содержащих незначительное количество брома, 2) удержания брома растительными остатками. По-видимому, в данном районе основную роль играет первый процесс, так как повышение хлор-бромного отношения обусловлено резким повышением содержания хлора в речной воде. Кроме того, наличие засоленных пород и соляных отложений в этом районе хорошо известно.

Еще ниже по течению Волги в реках, питающих Куйбышевское и Волгоградское водохранилища, среднее содержание хлора понижается в 2 раза и составляет 17,7 мг/л. Однако и эта величина много выше средней величины для хлора в реках. Корреляционная связь между хлором и бромом также отсутствует (табл. 51).

Величина хлор-бромного отношения в среднем составляет 600. Таким образом, картина распределения хлора и брома в речной воде этой части Волги примерно соответствует распределению этих галогенов в районе Камского и Воткинского водохранилищ.

Большой интерес представляет величина среднего отношения Cl/Br в речных водах. Мы попытались вычислить эту величину путем сопоставления данных по речному стоку на территории СССР (табл. 52) из работ О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1957) и Г. С. Коновалова (1959а, б).

Хлор-бромные отношения в речном стоке в различных бассейнах отличаются очень сильно и в большинстве случаев превышают таковые в морской воде, однако для рек бассейнов Карского и Балтийского морей величина Cl/Br много ниже, чем в океане. Следует отметить, что реки, питающие бассейны с пониженным хлор-бромным отношением, отличаются очень низким содержанием хлора в речной воде. Так, в реках Обь и Енисей,

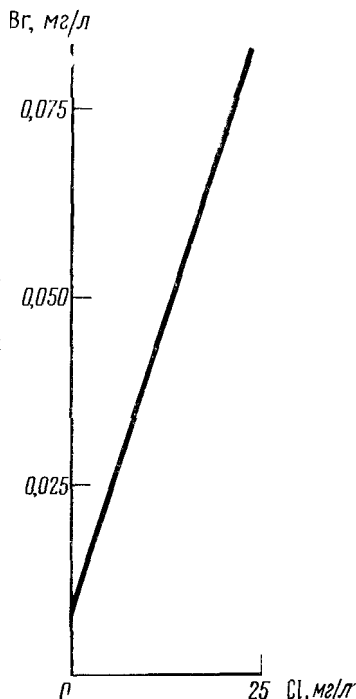


Рис. 11. Прямая, характеризующая уравнение регрессии для хлора и брома в водах рек, впадающих в Горьковское водохранилище

табл.

73

	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-45	45-50	50-55	55-60	60-65	65-70	70-75	75-80	80-85	85-90	n
0-5			1		1														2
5-10		1		1												1			4
10-15		2		2	1					2									8
15-20		1					1												4
20-25								1							1				3
25-30							1	1		1									6
30-35															2				3
35-40							1			1					1				4
40-45								1											2
45-50								1											3
50-55								1							2				1
55-60	2	1																	2
60-65															1				8
65-70							1			1									4
70-75								1											3
75-80																			3
80-85																			2
85-90																		1	1
n	2	5	2	5	6	3	4	1	5	9	6	8	3	1	1	1	1	1	63

$$\bar{x} = 38,0 \text{ кг/г (1 - среднее)}$$

$$r < 36, = 0,378$$

$$\bar{y} = 0,687 \text{ кг/г (Вт - среднее)}$$

Корреляция между хлором и бромом в ст

$$r = 0,65683$$

$$\frac{Cl}{Br} \sim 180$$

$$\delta_r = 0,125$$

Таблица 51. Хлор и бром в речных водах, питающих Куйбышевское и Волгоградское водохранилища

Бром, мг/л	Хлор, мг/л										n
	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30	30—35	35—40	40—45	45—50	
0—0,01	3	3	6	11	6	4		1			34
0,01—0,02	2	4	7	8	5	3					29
0,02—0,03		5	4	3	2	2		1			17
0,03—0,04	1	2	3	2	5	1	1				15
0,04—0,05			2		4	3	1		1		11
0,05—0,06		1	1		2						4
0,06—0,07		1		4	1						6
0,07—0,08		2			3	2				1	8
0,08—0,09				2	1						3
0,09—0,1			1	1							2
n	6	18	24	31	29	15	2	2	1	1	129

$\bar{x} = 17,73 \text{ мг/л}$ (Cl — среднее) $r < 3\sigma_r = 0,256$

$\bar{y} = 0,0287 \text{ мг/л}$ (Br — среднее) Корреляции между хлором и бромом нет

$r = 0,1729$

$\sigma_r = 0,08541$

$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 617$

определяющих сток в бассейне Карского моря с наименьшей величиной Cl/Br, содержание хлора составляет от 0 до 2,6 мг/л.

Отношение Cl/Br, вычисленное для всего речного стока в СССР, составляет 370. Таким образом, речной сток должен увеличивать отношение Cl/Br в морях. Действительно, в морях, изолированных от Мирового океана, отношение Cl/Br может быть повышенным (например, в Каспийском море отношение Cl/Br около 700).

Таблица 52. Ионный сток с территории СССР

Моря	Cl, млн. т в год (по Алекину, 19 3)	Br, т в год (по Коновалову, 1959а, б)	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$
Баренцево и Белое	2,38	5 770	415
Карское	4,9	40 300	122
Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское	12,0	8 880	1350
Берингово, Охотское и Японское	3,58	8 070	443
Балтийское	0,57	3 310	172
Черное и Азовское	2,00	8 910	224
Аральское и Каспийское	7,57	14 000	540
Итого	33,00	89 240	370

ГИДРОГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

ХЛОР И БРОМ В ПОРОВЫХ РАСТВОРАХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Вся стратисфера пронизана водой. Количество ее в осадочных породах может сильно изменяться в зависимости от литологического и минералогического состава пород и от глубины их залегания. А. Полдерваарт (1957) оценивает среднее содержание воды в стратисфере в 2%. Общее ее количество в осадочных породах, по его подсчетам, составляет $22 \cdot 10^{15}$ т, а вместе с водой, заключенной в пелагических и гемипелагических осадках, $201 \cdot 10^{15}$ т. Таким образом, общая масса воды океанов ($1420 \cdot 10^{15}$ т) превосходит массу воды, содержащуюся в осадках, меньше чем на 1 порядок.

Различные исследователи называют воду, пропитывающую осадочные породы, по-разному. В. И. Вернадский называл ее пленочной или волосной, зарубежные ученые — интерстиционной, П. А. Крюков ввел термин «горные растворы». Однако в последнее время наибольшее распространение получил термин «поровые растворы», который, как нам кажется, хорошо отвечает смыслу, вложенному в это понятие. Поровые растворы, как показывает само название, включают многие растворенные вещества, количество и состав которых могут быть весьма различными.

Уже давно отмечалось, что состав воды в порах глинистых пород неоднороден. Слой молекул воды, наиболее близко расположенный к глинистым частичкам, называют адсорбированной или связанной водой. Свойства ее отличаются от свойств обычной жидкой воды, так как адсорбированная вода находится в силовом поле. Количественная характеристика некоторых свойств адсорбированной воды, например вязкость и плотность, до сих пор не установлена, несмотря на сотни опытов (Meade, 1964). Это связано с тем, что все характеристики адсорбированной воды приходится определять в смеси вода — глина и влияние самих глинистых частиц очень трудно отделить от эффекта адсорбированной воды.

В смеси вода — глина притяжению между глинистыми частичками и адсорбированными обменными ионами препятствует тенденция ионов к диффузии и равномерному распределению в воде. В результате образуется диффузный рой молекул воды вокруг глинистой частички. Эта система может рассматриваться в качестве электрического двойного слоя: один слой образуется отрицательным зарядом на поверхности частицы, а другой — положительным зарядом обменных катионов близ поверхности частицы. В целом двойной слой (включая глинистую частичку, обменные ионы и воду) является электрическим полем, и вода в поле притягивается электрическими силами.

Частички в глинистом осадке отталкиваются, так как внешние части двойных слоев, ассоциирующихся с частичками, имеют одинаковый заряд (обычно положительный). Порядок и эффективность сил отталкивания

между частичками зависят от толщины двойных слоев. В наиболее обычных глинистых материалах толщина их лежит между 50 и 300 Å и может сильно варьировать в зависимости от некоторых факторов. Например, увеличение концентрации электролитов в поровой воде препятствует тенденции адсорбированных ионов к диффузии и позволяет им держаться ближе к поверхности глинистых частичек. Это сближение уменьшает толщину двойного слоя и укорачивает расстояние, сверх которого силы отталкивания между частичками эффективны. В этом случае для сжатия глины потребуется меньшее давление. Толщину двойного слоя можно уменьшить другим путем — замещением адсорбированных катионов катионами более высокой валентности или увеличением давления.

Взаимодействие двойных слоев можно изобразить в упрощенном виде посредством осмотического давления (Meade, 1964). Поскольку глинистая частичка в воде притягивает и удерживает катионы, она играет ту же роль, что и полупроницаемая мембрана в классическом опыте с осмосом. Концентрация ионов на поверхности глинистых частичек по отношению к концентрации ионов в общем объеме системы глина—вода определяет величину и направление осмотического давления. Когда агрегат глинистых частичек с адсорбированными ионами находится в воде с низкой концентрацией электролитов, осмотическое давление велико и заставляет воду входить между глинистыми частичками, в связи с чем агрегат набухает. Если концентрация электролитов велика, то различие между концентрацией катионов на поверхности глинистых частичек и во всем объеме раствора становится меньше и глина имеет меньше тенденции к набуханию. Давление осмоса или набухания—это та сила, которую нужно преодолеть для сжатия глины.

Однако отталкивание двойного слоя и осмотическая аналогия не полностью объясняют поведение глинистых частичек в воде, так как они игнорируют силы притяжения, которые становятся эффективными на близких расстояниях между частичками. Эти силы, называемые силой притяжения Ван-дер-Ваальса, становятся заметными, когда расстояние между частичками достигает 10—20 Å. Таким образом, сила притяжения очень велика, когда частицы сближены и быстро падает по мере удаления частиц друг от друга. Сила отталкивания двойного слоя менее интенсивна на поверхности частицы, но ее ослабление с увеличением расстояния между частичками протекает медленнее. Результатом сложения двух этих противоположных сил является явное отталкивание, когда частицы паходятся на некотором расстоянии друг от друга, и явное притягивание, когда они очень близки — примерно на расстоянии порядка 5—10 Å.

Концентрация электролитов, как уже говорилось, влияет на толщину двойного слоя. Если концентрация электролита достаточно велика, она может сократить силы отталкивания до расстояния, лежащего в пределах явного притяжения, и заставить глинистые частицы притягиваться.

Однако взаимодействием между силами двойного слоя и силами Ван-дер-Ваальса нельзя объяснить все силы, возникающие в смеси глина — вода — электролит, главным образом в связи с предположением, что базальные поверхности всех частичек располагаются только параллельно и так как игнорируются силы, связанные с боковыми гранями частичек. Между тем наличие положительных зарядов на гранях частичек глинистых минералов подтверждается многими исследованиями.

Содержание воды в глине характеризуется равновесием между потребностью глины к набуханию и стремлением приложенной нагрузки к отжманию из нее воды.

Как показали работы П. А. Крюкова (Крюков и Комарова, 1954), В. Д. Ломтадзе (1953) и позднее Чилингара и Найта (Chilingar, Knight, 1960), водоудерживающая способность глин различного литологического состава неодинакова при одном и том же давлении. Главнейшие типы глинистых минералов по водоудерживающей способности располагаются в следующем порядке: монтмориллонит > иллит > каолинит. Это связано главным образом с различиями величины частичек и их удельной поверхностью. Согласно Миду (Meade, 1964), удельная поверхность различных глинистых минералов имеет следующую величину:

Глинистый минерал	Удельная поверхность, м ² /г
Монтмориллонит	660—800
Иллит	65—100
Каолинит	5—30

Помимо величины глинистых частичек, на водоудерживающую способность глин влияют пространственное расположение глинистых частичек, состав глинистых минералов и их адсорбированные катионы. Состав и концентрация поровых растворов, о значении которых говорилось выше, оказывают влияние на содержание воды в глинах только при небольших нагрузках (Ломтадзе, 1953; Mitchell, 1960а, б).

П. А. Крюков (1964б) считает, что в поровых растворах дисперсных систем, к которым относятся глинистые породы, следует различать две водные фазы. «Одна фаза — „внешняя“, — пишет Крюков, — является свободным интермицеллярным раствором, однородным по составу и имеющим концентрацию, повышенную по отношению к средней концентрации всего раствора.

Другая „фаза“ — (точнее система фаз) — „внутренняя“ — является связанной с поверхностью частиц или с макромолекулами и может рассматриваться как входящая в состав мицелл. Эта часть системы по составу неоднородна: концентрация падает в каждом элементе системы от периферии к центру».

Между поровыми растворами, удерживаемыми в осадочных породах капиллярными и молекулярными силами и подземными водами, находящимися в капельно-жидком состоянии, существует непрерывный переход. Количественные соотношения между теми и другими водами в природных условиях изменяются под влиянием давления и температуры. Огромные запасы поровых вод, удерживаемых глинистыми породами, по мере гравитационного уплотнения последних постепенно отжимаются и пополняют эксплуатационные ресурсы подземных вод.

Необходимость изучения поровых растворов впервые была отмечена В. И. Вернадским (1934). «Вся область явлений, связанных с волосной водой, почти не охвачена действенной научной мыслью, — пишет он. — Это — одна из важных доступных задач, стоящих на очереди: анализ современных, особенно морских, грязевых вод и „вод ископаемых“ и их сравнение».

Впоследствии А. Н. Бунеев (1949, 1956) и другие исследователи неоднократно подчеркивали значение исследований поровых растворов. Однако основная трудность для их проведения заключалась в отсутствии разработанных методов и аппаратуры для выделения поровых растворов из осадочных пород. Применявшиеся ранее методы водных вытяжек давали искаженное представление о составе растворов, пропитывающих породы.

Необходимо особенно отметить роль П. А. Крюкова в развитии иссле-

дований поровых растворов. Он впервые сконструировал довольно сложную аппаратуру для отпрессовывания поровых растворов из осадочных пород и разработал ряд методик их исследования. В настоящей работе мы не останавливаемся на методах выделения поровых растворов из пород, так как они детально описаны в работах П. А. Крюкова и его сотрудников (1947, 1954, 1959 и др.).

В течение последних 20 лет накоплен довольно большой фактический материал по изучению поровых растворов осадочных пород. Часть этих работ посвящена выяснению физико-химических явлений, связанных с самим процессом отжимания порового раствора из пород и определяемых особенностями их состояния. Еще в самых первых опытах отжимания поровых растворов из осадочных пород было установлено, что по мере повышения давления в приборе концентрация выделяющегося раствора уменьшается (Бунеев, Крюков и Ренгартен, 1947).

В дальнейшем многочисленными опытами было показано, что изменение состава выделяющихся растворов связано с характером отжимаемых пород. Так, при отжимании песчанистых и песчано-алевритовых пород основная часть отжимаемого раствора была однородной по составу или же изменения были незначительны (Цыба и Крюков, 1959).

В опытах отжимания глин вначале при небольших давлениях концентрация отжимаемого раствора остается постоянной, а при достижении некоторого предела давления, различного для разных глин, происходит более или менее резкое падение концентрации выделяющегося раствора. Величина предела давления и степень падения концентрации раствора зависят от гидрофильности глины (Крюков, Комарова, 1954; Крюков, Жучкова, Ренгартен, 1962).

Изменения концентрации отдельных компонентов порового раствора происходят не в одинаковой степени. Как отмечает Крюков, наибольшее абсолютное и относительное уменьшение концентрации наблюдается для преобладающих компонентов раствора. Поведение магния несколько отличается от остальных ионов: концентрация его возрастает в последних фракциях, выделяющихся при наибольших давлениях.

Падение общей концентрации в последних фракциях растворов объясняется различным состоянием воды, пропитывающей глины, о чем говорилось выше. При высоких давлениях, по-видимому, начинает отжиматься вода, связанная с поверхностью частиц или макромолекул и не содержащая растворенных веществ. Расчет баланса хлора, выделенного с поровым раствором и остающегося в составе остаточной воды в породе, подтверждает этот вывод (Крюков, 1964а, б). Как показали опыты Крюкова, основную массу лишенной электролитов воды практически нельзя отжать.

К иным выводам пришли Энгельгардт и Гайда (Engelhardt, Gaida, 1963) при изучении баланса NaCl в поровом растворе монтмориллонитовой глины. В интервале давлений от 30 до 800 атм концентрация порового раствора, остающегося в глине, непрерывно падала и при 800 атм составила всего лишь 15% от первоначальной. При дальнейшем увеличении давления до 3200 атм концентрация остаточного раствора повысилась. Определения производились непосредственно в образце после отжатия. Возможно, эти изменения связаны с условиями отжатия, например со скоростью увеличения давления и др.

Следует остановиться на работе Маккелви и Милна (Mekelvey, Milne, 1962). Пропуская под давлением 700 кг/см² раствор NaCl через предварительно сжатый образец бентонита, авторы получили значительную разность концентраций в растворе до и после прохождения. В растворе перед

глиной концентрация увеличивалась по сравнению с первоначальной, после прохождения через глину она становилась ниже первоначальной. При концентрации исходного раствора 0,164 N концентрация выходящего раствора была в 8 раз ниже входящего. Отношение их падает с ростом исходной концентрации и с увеличением пористости сжатого образца бентонита. Авторы связывают это явление с ионообменными свойствами мембран, которыми являются сжатые образцы глины.

Подобное явление было получено также Крюковым при фильтрации раствора хлористого натрия через уплотненную ионообменную смолу.

Результаты вышеописанных опытов показывают, что физико-химические явления, происходящие в системе глина — поровый раствор под влиянием давления, еще далеко не полностью раскрыты и требуют дальнейшего изучения. Еще менее известно об одновременном влиянии температуры и давления на взаимодействие между жидкой и твердой фазами породы, что представляет еще больший интерес, так как более приближается к природным условиям.

Остановимся на вопросе о влиянии давления на растворимость некоторых солей, распространенных среди осадочных отложений.

Опытами В. И. Манихина и П. А. Крюкова (1966) установлено следующее. Растворимость в воде мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), тенардита (Na_2SO_4), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ангидрита (CaSO_4) при давлениях до 3000 кг/см^2 и температуре от 15 до 50° растет почти линейно по мере увеличения давления. Увеличение растворимости неодинаково для различных солей. Например, давление в 1000 атм увеличивает растворимость сульфата натрия на 10% (концентрация раствора возрастает на 20 г/л), гипса в $2,9$ раза, ангидрита в $3,5$ раза.

Термодинамический расчет растворимости гипса и ангидрита, произведенный авторами для давления 1000 кг/см^2 и температуры 25° , показал хорошее совпадение расчетных данных с опытными.

Расчет был проведен по следующему уравнению:

$$\frac{d \ln x}{d p} T_{\text{нас.}} = - \frac{v_{\text{г. нас.}} - v_{\text{г.}}^0 T}{RT \left(\frac{d \ln \alpha_{\text{г.}}}{d \ln x} \right) P_1 T},$$

где x — концентрация насыщенного раствора; $v_{\text{г. нас.}}$ — парциальный мольный объем растворенного вещества в растворе; $v_{\text{г.}}^0 T$ — мольный объем этого вещества в твердой фазе; R — универсальная газовая постоянная; $\alpha_{\text{г.}}$ — активность растворенного вещества в растворе.

Эти данные представляют большой интерес с точки зрения состава поровых растворов и подземных вод, находящихся в равновесии с твердыми солями различного состава в условиях высоких давлений.

Переходим к рассмотрению литературных материалов по составу поровых растворов.

ПОРОВЫЕ РАСТВОРЫ СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ ОСАДКОВ

Растворы, содержащиеся в осадках современных морей и океанов, за последние годы изучены довольно хорошо, в основном благодаря исследованиям советских ученых (Бруевич, 1957; Шишкина, 1957, 1959 и др.). За рубежом иловые растворы стали изучать несколько позднее (Rittenberg а. о., 1963; Мангейм, 1966).

Морская вода, пропитывающая осадки на дне моря, в некоторых случаях почти не изменяется в процессе диагенеза, но нередко состав ее метаморфизуется под влиянием биохимических и физико-химических процессов (Шишкина, 1959, 1961а, б, 1964). В результате иловые воды могут приобретать хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый или же хлоридно-натриево-кальциевый состав. Иловые воды внутренних морей обычно более метаморфизованы, чем иловые воды океана.

Поскольку нас интересует в основном поведение хлора и брома в иловых водах, мы не будем детально останавливаться на процессах, обуславливающих метаморфизацию общего состава поровых вод современных морских осадков, описанных в работах Н. М. Страхова, О. В. Шишкиной и др.

Содержание хлора в иловых растворах придонного слоя осадков обычно мало отличается от количества его в придонной воде (Шишкина, 1958, 1959, 1964; Rittenberg a. o., 1963). В более глубоких слоях морских осадков наблюдаются различные закономерности для концентрации хлора в иловой воде.

В толще глубоководных осадков Тихого океана на глубине от поверхности дна до 0,5 м концентрация хлора в иловых растворах, по данным О. В. Шишкиной, изменяется лишь незначительно — в пределах 19,23—19,77 г/л (Красинцева и Шишкина, 1959), т. е. практически не отличается от концентрации хлора в морской воде.

При бурении экспериментальной скважины МОХО близ о-ва Гваделупы (Тихий океан) в гемипелагических илах также не было обнаружено изменений солености иловых растворов. Между тем отбор проб ила производился до глубины 172,5 м от дна океана; наиболее древние осадки относились уже к третичному периоду — среднему миоцену и были значительно более уплотнены по сравнению с верхними слоями осадков.

Во внутренних морях часто наблюдаются значительные колебания концентрации хлора уже в самых верхних слоях морских осадков. Например, в Черном море, по данным О. В. Шишкиной (1964), хлорность иловой воды на глубине 20 см в осадке составляет от 11,15 до 12,40 г/л, а в северо-западной части моря 17,0—19,00 г/л (Тагеева и Тихомирова, 1962). В различных частях Каспийского моря (Тагеева и Тихомирова, 1962) концентрация хлора в поровых растворах изменяется от 0,598 до 5,37 г/л. Все эти колебания связаны с колебаниями состава придонных морских вод; различия между концентрацией хлора в придонной и иловой воде очень невелики.

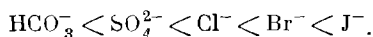
Исследования иловых растворов на различных глубинах морских осадков Черного и Каспийского морей показывают значительные колебания их солености. В новоевксинских отложениях Черного моря О. В. Шишкиной было обнаружено понижение концентрации хлора в иловых растворах. В поровых водах осадков Каспийского моря вместе с глубиной залегания и переходом к более древним отложениям наблюдается резкое увеличение содержания хлора. Так, В. В. Тагеева и М. М. Тихомирова (1962) при исследовании состава поровых растворов в отложениях южной части Каспия до глубины 35—58 м установили максимальное повышение солености до 63,8 г/л хлора. З. В. Пушкина (1963, 1964) исследовала поровые растворы в отложениях под дном Каспийского моря (район Аляты-моря) до глубины 1138 м, причем были пройдены современные, четвертичные, апшеронские, акчагыльские и продуктивные отложения. Содержание хлора в поровых растворах постепенно возрастает вместе с глубиной и достигает максимальной величины 85 г/л на глубине 620 м на границе между

акчагылом и продуктивной толщей. Далее до глубины 800 м содержание хлора остается примерно постоянным с небольшими отклонениями в ту или другую сторону, ниже оно начинает уменьшаться, причем особенно резкий скачок наблюдается между 880 и 950 м, где концентрация хлора уменьшается вдвое.

Следует отметить, что кривая нарастания концентрации хлора в поровых растворах вместе с глубиной все время испытывает резкие колебания. Чаще всего изменения хлорности в соседних точках связаны с гранулометрическим составом вмещающих пород, т. е. концентрация хлора возрастает в поровых растворах из пород, характеризующихся небольшим содержанием пелитовых частиц, и падает в растворах, пропитывающих глинистые отложения.

З. В. Пушкина полагает, что повышение концентрации хлора в поровых растворах апшеронских и акчагыльских пород не может быть связано с повышенной соленостью бассейнов, в которых они отлагались. Она основывается на исследованиях Дайдбековой, которая считает, что участок Аляты-моря относится к сравнительно глубоководной зоне, которая даже во времена самых больших регрессий Каспия оставалась морем.

Для объяснения повышения хлорности с глубиной З. В. Пушкина привлекает известную гипотезу О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова (1957). Эта гипотеза основана на самодиффузии частиц вследствие трансляционного движения в жидкости, причем ионы с отрицательной гидратацией обладают большой дополнительной скоростью движения вниз. В ряду анионов эта скорость изменяется следующим образом:



Увеличение давления в серии отложений вместе с глубиной погружения осадков должно вызывать усиление активации скачка и, следовательно, дополнительное движение ионов с отрицательной гидратацией вниз.

Однако такое объяснение вряд ли достаточно убедительно. Первый вопрос, не находящий ответа, откуда же берется хлор? Для того, чтобы концентрация хлора в поровых растворах увеличилась с 5 до 80 г/л, требуется громадный дополнительный привнос хлора, а источник его остается невыясненным.

Гораздо логичнее исходить из предположения о молекулярной диффузии солей, которую, кстати, признает и З. В. Пушкина. Источником хлоридов могут служить акчагыльские отложения. Осолонение акчагыльского бассейна было настолько существенно, что привело к локальному выпадению галогенных отложений, например в Узун-Су (Иванов и Левицкий, 1960) и в других районах (Щербаков, 1956). Если в районе Аляты-море и не было засоления в период акчагыла, повышение концентрации поровых растворов могло происходить вследствие диффузионного передвижения солей. Как известно, скорость диффузионного перемещения в поровых растворах зависит от ряда параметров, среди которых большое значение имеет гранулометрический состав вмещающих пород и степень их уплотнения.

Скачкообразное изменение концентраций хлора в песчаных и глинистых отложениях может объясняться различной скоростью диффузионного перемещения в них солей.

С этой точки зрения данные Тагеевой также легко объяснимы. Меньшие концентрации хлора в породах одинакового геологического возраста связаны с диффузионным выщелачиванием этих отложений, имеющих небольшую мощность.

Результаты, сходные с данными З. В. Пушкиной, были получены Ф. Т. Мантеймом (1966). Он исследовал поровые растворы в отложениях под дном Атлантического океана в районе шельфа Флоридского склона и плато Блейк. Донные отложения были исследованы до глубины 275 м от поверхности дна, причем возраст их изменялся от современного до палеоценового. Концентрация хлора в поровых растворах заметно увеличивалась с глубиной, доходя до максимальной величины 26,8 г/л.

Автор объясняет увеличение концентрации поровых растворов с глубиной ионной «перекачкой» под действием температурного градиента, происходящей в присутствии ионообменных материалов, таких как глина.

Однако и здесь невольно напрашивается вывод о связи повышения концентрации хлора в поровых растворах с диффузией хлоридов. Дело в том, что в Мексиканском заливе, очень близко от берегов Флориды, были обнаружены погребенные соляные купола (Ewing a. o., 1962; Murray, 1966). Таким образом, становится понятным, почему в донных отложениях Тихого океана (Rittenberg a. o., 1963) концентрация хлора в поровых растворах не изменялась, а в отложениях Атлантического океана — изменялась.

Исследования Пушкиной показали, что минерализация поровых растворов в интервале 875—1200 м постепенно уменьшается. Автор связывает это явление с влиянием высоконапорных пластовых вод, которые в какой-то мере распресняют поровые воды. Сравнение минерализации поровых и пластовых вод показывает, что первые значительно более минерализованы.

Следует отметить, что многочисленные исследования поровых растворов осадочных пород, залегающих на различных глубинах, показали, что в одних случаях минерализация их выше минерализации пластовых вод тех же горизонтов, а в других — ниже.

Поровые воды более минерализованы, чем пластовые, и обычно залегают в зонах активного водообмена, где благодаря быстрому движению пластовых вод устанавливается диффузионно-динамическое равновесие между теми и другими, в связи с этим различия в концентрациях не успевают сгладиться. Таких примеров очень много в работах А. Е. Бабинца (1960, 1961), Н. П. Затенацкой (1963), В. В. Красинцевой (1955, 1956, 1963), П. А. Крюкова и Н. П. Цыба (1959; Крюков, 1964а, б) и др.

В зонах весьма замедленного водообмена наблюдается обратная картина. Минерализация поровых растворов глинистых пород почти всегда ниже минерализации пластовых вод, что связано с состоянием воды в системе вода — глина, о чем говорилось в начале раздела. Это было установлено при исследовании поровых растворов с больших глубин (Арсланбекова и Крюков, 1962; Алиева, 1966).

К сожалению, бром в поровых растворах осадочных пород до сих пор изучался очень мало. Имеющиеся данные показывают, что хлор-бромные отношения в поровых растворах обычно несколько ниже по сравнению с пластовыми водами.

Дальнейшее изучение поровых растворов необходимо для разрешения вопросов происхождения подземных вод и процессов, способствующих накоплению в них различных элементов, в частности хлора и брома. В связи с этим нами были поставлены экспериментальные работы.

**Влияние давления и температуры
на состав выделяющегося раствора
при отжимании ила**

В данном опыте были поставлены следующие задачи: 1) установить влияние давления на состав раствора, выделяемого из современного морского ила, еще не прошедшего стадии литификации в природных условиях; 2) выявить одновременное влияние давления и нагревания на состав растворов, отжимаемых из ила; 3) при проведении опытов проследить поведение некоторых микроэлементов (брома, йода, бора), накопление которых в морских илах общезвестно.

Разрешение поставленных задач должно способствовать выяснению процессов, происходящих во время диагенеза и эпигенеза морских осадков под влиянием давления и температуры и ведущих к метаморфизации состава поровых растворов, заключенных в осадочных породах.

Для проведения опытов были использованы три образца ила Черного моря, которые были отобраны во время экспедиции Института океанологии и любезно предоставлены нам О. В. Шишкиной. К сожалению, только один из образцов был в достаточном количестве для проведения опытов, два других пришлось соединить вместе, чтобы получить необходимое для опытов количество.

Предварительно в естественных образцах было определено содержание (в % на сухой ил) воды: в образце 1 — 61,3, в образце 2 — 69,9; CO_2 соответственно 13,88 и 14,7; Сорг. — 0,85 и 3,27; FeS_2 — 1,5 и 0,55.

Отжимание образцов при обычной температуре производилось двумя различными гидравлическими прессами. Один из них плохо держал заданное давление, поэтому образец 1 в опыте без нагревания отпрессовывался при частой смене давлений. Во втором прессе давление поддерживалось на определенном уровне в каждом интервале; им были отжаты образец 1 при нагревании, образец 2 при обычной температуре и при нагревании.

Для опыта с нагреванием была использована прессформа, в которую вмонтирована термopapa. Нагревание производилось при помощи термостата, соединенного с металлическим змеевиком, опоясывающим прессформу. Масло из нагретого термостата прогонялось через змеевик. Во время опыта поддерживалась температура 80° . Однако на ночь термостат выключался. При проведении опытов 2—4 использовалась прессформа с малым внутренним диаметром, в которой помещалось лишь около 150 г ила. Между тем для получения достаточного количества раствора на последних стадиях отжимания надо было загрузить в прессформу как можно больше ила. Поэтому перед началом этих опытов приходилось при помощи школьного пресса избавляться от большей части легко отжимаемого илового раствора. Только после этого ил загружался в прессформу. Результаты анализа поровых растворов, отжатых в опытах 1—4, приводятся в табл. 53 и на рис. 12—14.

В опытах отжимания ила при обычной температуре состав растворов изменяется довольно существенно по мере повышения давления, особенно в опыте 3. Как уже упоминалось выше, этот опыт проводился в более строгих условиях, чем опыт 1, при котором происходило частое падение давления. Поэтому мы остановимся более подробно на результатах опыта 3.

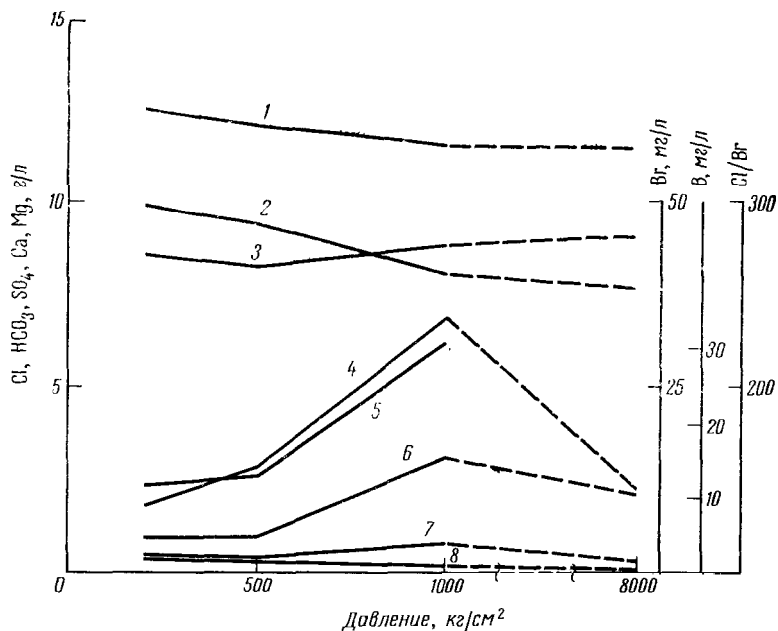


Рис. 12. Изменение состава отжимаемого раствора из ила 2 по мере повышения давления.

1 — Cl^- ; 2 — Cl/Br ; 3 — Br^- ; 4 — SO_4^{2-} ; 5 — B ; 6 — Mg^{2+} ; 7 — HCO_3^- ; 8 — Ca^{2+}

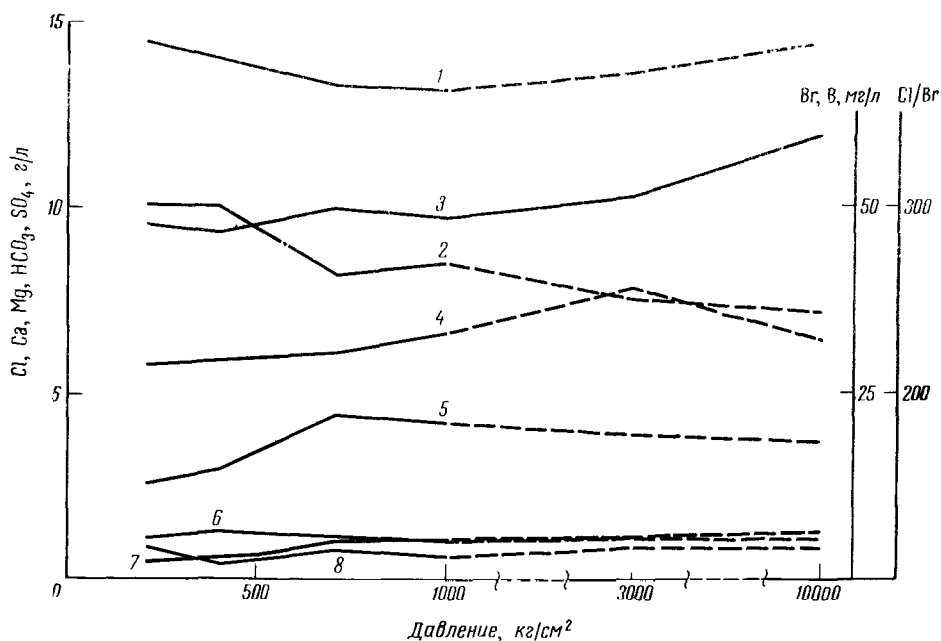


Рис. 13. Изменение состава отжимаемого раствора из ила 1 по мере повышения давления при температуре 80°

Условные обозначения см. на рис. 12

Таблица 53. Опыты отжимания растворов из ила
(содержание выражено: первая строка — г/кг, вторая строка — мг-экв/кг)

Фракция	Давление, кг/см ²	Удельный вес рас- твора	pH	Минера- лизация, г/кг	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻	B	$\frac{Cl}{Br}$	$\frac{Cl}{B}$	$\frac{Cl}{HCO_3}$
Опыт 1, образец 1 (без нагревания)																	
1	200	1,0209	Не опр.	25,25	7,323 318,4	0,491 24,53	1,109 91,14	12,91 364,1	2,17 66,03	0,204 3,35	~0,0027 0,03	0,0419 0,51	0,013	308	990	64	
2	800	1,0199	То же	25,42	7,320 318,3	0,420 21,0	1,172 96,37	12,68 357,7	3,47 72,28	0,310 5,09	~0,007 0,05	0,0449 0,047	0,012	282	1050	40	
3	3000	1,0213	»	26,99	7,214 318,03	0,474 23,66	1,510 124,24	13,4 377,9	3,66 76,20	0,682 11,19	~0,007 0,05	0,047 0,59	0,021	284	640	20	
4	8000	Не опр.	»	27,81	6,720 292,6	0,490 24,47	1,934 159,1	12,44 350,8	5,32 110,79	0,847 13,88	~0,013 0,1	0,048 0,60	0,023	257	540	14	
Опыт 2, образец 1 (с нагреванием)																	
1	200	1,0260	7,15	32,05	9,126 397,0	0,900 49,94	1,133 93,25	14,51 409,3	5,835 121,5	0,537 8,8	~0,003 0,03	0,048 0,60	0,013	302	1110	27	
2	400	1,0261	6,7	31,640	9,111 396,4	0,434 21,69	1,380 113,5	14,10 397,7	5,884 122,1	0,683 11,2	~0,006 0,05	0,0468 0,56	0,015	301	940	21	
3	700	1,0240	7,33	25,36	8,88 386,3	0,829 385,3	1,122 41,38	13,29 92,3	6,124 374,8	1,037 127,5	~0,006 0,05	0,0504 0,60	0,022	263	600	12	
4	1000	1,0250	6,9	31,89	9,482 412,5	0,601 30,0	1,005 82,7	13,17 371,5	6,588 137,1	0,976 16,0	~0,007 0,05	0,0485 0,060	0,021	271	620	13	
5	3000	Не опр.	6,8	34,50	9,902 430,7	0,908 45,3	1,102 90,6	13,57 384,5	7,848 163,4	1,098 18,0	~0,007 0,05	0,0514 0,64	0,019	251	710	12	
6	10000	То же	Не опр.	33,68	9,701 422,0	0,847 42,3	1,175 96,7	14,40 406,1	6,407 133,5	1,061 17,4	~0,012 0,1	0,0594 0,75	0,018	243	800	13	
Опыт 3, образец 2 (без нагревания) *																	
1	200	1,0155	Не опр.	23,15	6,850 297,77	0,330 8,43	0,319 15,93	0,114 75,14	12,59 355,0	1,674 34,85	0,420 6,88	~0,0013 0,01	0,0425 0,53	0,012	297	787	30
2	500	Не опр.	То же	23,73	6,795 295,54	0,395 10,15	0,270 13,48	0,961 79,00	12,08 333,4	2,780 57,88	0,387 6,35	~0,004 0,03	0,041 0,51	0,013	288	930	31
3	1000	То же	»	27,44	4,857 211,22	Не опр.	0,162 8,09	3,150 267,3	11,51 324,6	6,872 148,1	0,815 13,33	Не опр.	0,044 0,55	0,031	261	370	14
4	8000	»	»	21,12	4,094 178,0	0,390 9,97	0,091 4,55	2,187 179,9	11,45 322,9	2,318 43,26	0,343 5,63	~0,008 0,06	0,045 0,55	Не опр.	253	—	33
Опыт 4, образец 2 (с нагреванием)																	
1	200	1,0217	»	26,76	7,605 330,66	0,440 11,25	0,460 22,95	1,070 87,98	13,38 376,0	3,310 68,92	0,442 7,25	~0,0037 0,03	0,0516 0,64	Не опр.	258	—	30
2	400	1,029	»	26,1	7,350 319,6	0,405 10,35	0,503 25,12	1,064 87,54	13,1 369,5	2,971 61,86	0,651 10,67	~0,003 0,02	0,0503 0,63	То же	260	—	20
3	700	Не опр.	»	30,50	8,476 368,54	Не опр.	0,412 20,58	1,418 116,65	12,25 345,4	6,986 145,5	0,908 14,14	~0,013 0,1	0,0505 0,63	0,035	242	350	13

* В опыте 3 было определено также содержание хлора (12,5 г/кг) и бора (0,003 г/кг) в растворе, отжатом при давлении ~25 кг/см²; Cl Br = 4160.

Сопоставление состава поровых растворов показывает, что некоторые компоненты дают максимум концентраций в интервале давлений от 500 до 1000 кг/см^2 , который сменяется понижением концентрации при более высоких давлениях. К этим компонентам относятся магний, сульфаты и гидрокарбонаты. Для хлора и кальция наблюдается постепенное падение концентраций.

Содержание брома, йода и бора постепенно растет. Концентрация брома в абсолютном значении увеличивается не намного, но поскольку содержание хлора при этом уменьшается, отношение Cl/Br изменяется от обычного для морской воды (297) до значительно пониженного (253).

В первом опыте изменение состава выделяющегося раствора имеет ту же направленность, но результаты несколько смещены, что, по-видимому, как уже говорилось, объясняется условиями опыта.

Второй и четвертый опыты проводились при температуре 80° . Герметизация во время опытов была достаточно надежной.

Повышение концентрации хлора в поровых растворах по сравнению с опытами без нагревания объясняется подсыханием образцов ила за время между опытами, так как остатки илов сохранились в полупустых банках. Возрастание содержания сульфатов в растворах, по-видимому, связано с окислением пирита, содержание которого в иле довольно велико, особенно в образце 1.

Поведение брома в опытах отжимания несколько иное в зависимости от состава образца. В опыте 2, где органического углерода содержалось менее 1%, бром в поровых растворах в опыте с нагреванием ведет себя примерно так же, как и в опыте без нагревания (это видно из сравнения хлор-бромных отношений). В опыте 4, где содержание органического

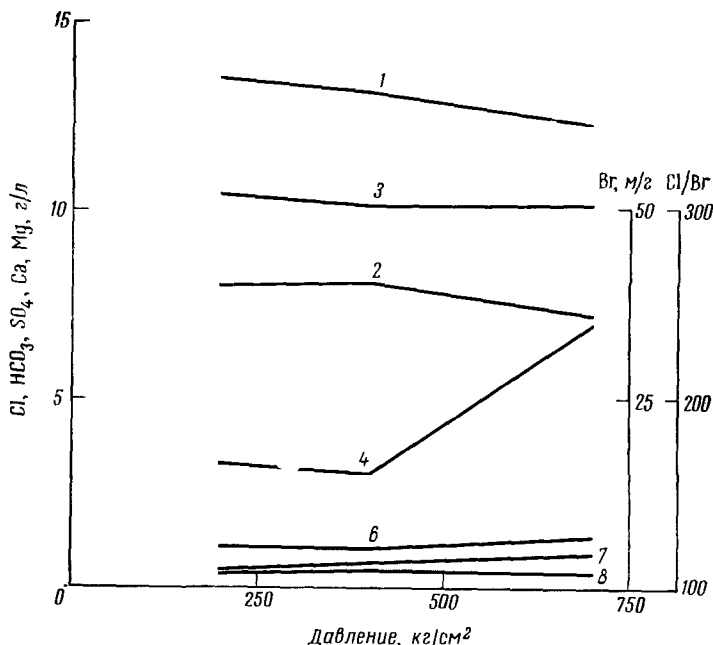


Рис. 14. Изменение состава отжимаемого раствора из ила 2 по мере повышения давления при температуре 80°

Условные обозначения см. на рис 12

углерода в иле более 3%, концентрация брома в поровых растворах увеличивается уже в первой фракции раствора и отношение Cl/Br в течение всего опыта значительно ниже, чем в опыте без нагревания.

Бор в поровых растворах при нагревании ила ведет себя примерно так же, как и без нагревания.

Итак, влияние давления сказывается на всех компонентах отжимаемых растворов, но сильнее всего на концентрациях сульфатов, магния и бора.

Повышение температуры во время опытов отжимания для одних компонентов усиливает действие давления (бром, йод), для других не оказывает заметного влияния (сульфаты, бор) и для третьих ведет к уменьшению эффекта давления (магний). Постараемся разобраться в механизме действия давления и температуры на различные компоненты поровых растворов.

Рост концентрации магния в поровом растворе по мере увеличения давления, по-видимому, объясняется обменом катионов между раствором и твердой фазой ила. Кстати, этот эффект мы получали неоднократно при всех опытах фракционного отжимания, производившихся ранее. По мере увеличения давления поровые пространства между частичками глинистых минералов все более суживаются и меньший объем ионов магния по сравнению с ионами натрия и кальция, возможно, способствует дополнительному выходу их в раствор взамен натрия и кальция.

Почему повышение температуры во время процесса отжимания препятствует выходу магния, остается неясным.

Также затруднительно объяснить максимум содержания сульфатов в интервале давлений от 500 до 1000 кг/см². Возможно, что это связано с постепенным окислением пирита.

Бор во время отложения осадков в бассейне связывается глинистыми минералами, главным образом иллитом (Хардер, 1965). Как отмечает Хардер, «...в процессе диагенеза в глинистых минералах и слюдах проявляется тенденция к восстановлению нарушенной переотложением кристаллической решетки и к удалению из решетки чуждых ионов, в том числе и бора». Известно также, что древние глины и в особенности глинистые сланцы содержат меньше бора, чем современные морские осадки. Вероятно, очень высокое давление в опыте также способствовало удалению бора из кристаллической решетки глинистых минералов в раствор.

Хорошо известно, что бор относится к летучим элементам и легко выделяется вместе с водяным паром при повышении температуры. Однако в нашем опыте нагревание не вызвало дополнительного выхода бора в раствор, вероятно, в связи с тем, что опыт велся при 80° и вследствие герметичности выделения пара не происходило.

Что касается брома и йода, то поведение их во время опытов объясняется тем, что они в процессе седиментации накапливаются главным образом в органических остатках илов. При повышении давления, по-видимому, отжимается раствор, пропитывающий органическое вещество и более богатый бромом и йодом, чем иловый раствор. Отметим, что рост концентрации брома в поровом растворе наблюдается при наибольшем давлении (1000—8000 кг/см²). Повышение температуры способствует разложению органического вещества и выходу брома и йода в раствор, поэтому в опыте с нагреванием рост концентрации этих элементов происходит уже в самой первой фракции.

Остановимся на вопросе о влиянии выщелачивания на выход галогенов и некоторых других элементов из ила в раствор. В табл. 54 приве-

лены результаты анализа водных вытяжек из илов, приготовленных из естественных образцов и из образцов, подвергнутых отжиманию.

Вытяжки из илов готовились в различных условиях. Образец 1 (до и после отжатия) кипятился в дистиллированной воде с обратным холодильником в течение 30 мин. и затем отмывался до полного удаления хлоридов. Образец 2 (сырой ил, а также ил, отжатый при обычной температуре) взбалтывался предварительно с дистиллированной водой и затем отмывался полностью от хлоридов.

Таблица 54. Данные опытов выщелачивания образцов ила

№ образца	Влажность, %	Условия опыта	Cl	Br	I	B	HCO ₃	Cl Br	Cl B	Cl HCO ₃
			% на сырой ил							
1	61,3	При кипячении сырого ила до отжатия	0,573	0,00284	0,00035	Не опр.	0,18	200		3,2
1	8,8	При кипячении ила после отжатия	0,0565	0,00065	0,00043	То же	Не опр.	87		
2	69,9	Без нагревания, на сырой ил (до отжатия)	0,87	0,003	0,00015	0,0026	0,25	290	334	3,5
2	4,6	Без нагревания ила (после отжатия)	0,0321	0,00026	0,00022	0,0016	0,37	120	20	0,89

В вытяжках были определены хлор, гидрокарбонаты и некоторые микроэлементы. Все данные пересчитаны на 100 г ила.

Весь хлор, содержащийся в иле, находится в растворенном состоянии в поровом растворе и должен полностью перейти в водную вытяжку. Однако расчет показывает, что в вытяжках содержится меньше хлора, чем должно быть в соответствии с концентрацией его в поровом растворе и содержанием воды в иле. Как известно, это объясняется наличием пленки адсорбированной воды, не содержащей растворенных веществ, вокруг частиц ила.

Выщелачивание способствует выходу в раствор гидрокарбонатов; отношение Cl/HCO₃ в вытяжках гораздо ниже, чем в поровых растворах.

В вытяжке, приготовленной без кипячения, отношение Cl/Br остается очень близким к Cl/Br в первой фракции отжатого раствора (в опыте без нагревания). В вытяжке из ила после отжатия порового раствора отношение Cl/Br значительно понижено, что показывает влияние давления на ил. Так же и даже более интенсивно влияет температура; в водных вытяжках, приготовленных с кипячением, отношение Cl/Br еще ниже.

Бор определялся только в вытяжке без кипячения; после отпрессовывания большей части раствора отношения Cl/B очень сильно понизилось, что также подтверждает действие давления на минералы, содержащие бор. При выщелачивании бор извлекается из них гораздо лучше, чем до отжатия.

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что высокое давление и высокая температура — это факторы, способствующие пе-

реходу многих микроэлементов из твердой фазы осадков в растворенное состояние. Выщелачивание усиливает этот процесс. Необходимо, конечно, чтобы во время седиментации происходило обогащение осадков микроэлементами; в частности, для брома и йода важно накопление органического вещества, а для бора — преобладание глинистых минералов в осадке, причем определенного состава.

Содержание хлора и брома в поровых растворах осадочных пород Предкавказья

Поровые растворы осадочных пород Предкавказья представляют большой интерес, так как, согласно палеогеографическим исследованиям (Страхов, 1948), большая часть этих пород отлагалась в морских бассейнах нормальной и пониженной солености, которые, подобно Черному морю, были заражены сероводородом. Отложение галогенных солей происходило только в юре и носило локальный характер; благодаря громадной мощности толщи осадков (особенно в Азово-Кубанском бассейне) диффузионное перемещение хлоридов могло оказать влияние на состав поровых растворов только в отдельных случаях. Влияние высоких температур и давлений должно было способствовать разложению органического вещества, которым обогащены породы, и выходу брома в раствор. В том же направлении должно было действовать и выщелачивание пород инфильтрационными водами; согласно подсчету А. А. Карцева и Г. Б. Вагина (1962), в этом районе сменилось несколько инфильтрационных циклов.

В табл. 55 приводятся данные, характеризующие образцы кернов из буровых скважин Предкавказья. Образцы были собраны во время полевых работ 1963 г. автором совместно с лаборанткой Е. М. Руть и запапарафинированы непосредственно после извлечения из бурового инструмента. К сожалению, выбор образцов носил несколько случайный характер, так как мы могли получить материал только из тех скважин, которые бурились во время наших полевых работ.

Образцы кернов относятся в основном к глубоким горизонтам (более 2000 м) и соответствуют майкопу или нижнему мелу. Почти все керны нижнемелового возраста представляют собой песчаники, породы майкопа — глины, аргиллиты и песчаники.

Поскольку влажность исследуемых пород была незначительной, образцы пород перед отжатием увлажнялись по методике Крюкова.

После определения естественной влажности образца навеска породы около 200 г измельчалась в ступке и увлажнялась прокипяченной дистиллированной водой (не более 5%). После растирания вместе с водой образец перекидывался в банку с притертой пробкой и оставлялся на ночь. На следующее утро одновременно с загрузкой породы в прессформу отбиралась навеска на влажность. Обычно влажность увлажненного образца составляла не более 5—6% и только в глинах с большой водоудерживающей способностью около 10—12% (образцы 1—2).

Содержание карбонатов в породах невелико; только фораминиферовый слой Карабудах-Кентского участка состоит из известняка. Обращает на себя внимание высокое содержание органического углерода, особенно в кернах Азово-Кубанского бассейна (табл. 55).

Большое количество пирита отмечается как при описании шлифов, так и при аналитическом определении. В условиях опытов окисление пирита в образцах происходило очень интенсивно и содержание сульфатов в

Таблица 66. Характеристика образцов керна (Предварительн), использованных для отработки

Площадь	Глубина, м	Вырабат	Характеристика пород	H ₂ O, %	CO ₂ , %	C _{орг} , %	Рес., %	
1	Батумецкая	6 1785—1800	Средний или нижний майсон	Песчаные	9,22	Не обн.	1,30	1,0
2		1 2777—2781	Нижний майсон	»	7,84	Не обн.		0,95
3	Севрдо-Хары- жельсон	310 2250—2264	То же	»	1,40	0,48	0,15	0,3
4	То же	310 2229—2231	»	»	2,3	12,1	1,58	0,3
5	Армавирская	43 2230—2246	Нижний мел	Амаргантовый желтоватый с гипсовидными цементом и обильными зернами шпата и квар- ца; много углекислых чешуи, организованных в слои	1,61	2,36	1,06	0,45
6	То же	43 2257—2265	То же	Песчаные, мелкозернистые, состоят из обломоч- ных зерен кварца и гипсовидного, обособленные слои незначительного количества, зернистые сульфиды	1,06	4,42	1,18	2,4
7	Майкопская	39 2655—2660	»	Песчаные с обильными гипсовидными зернами (до 30%), в центре много сульфидов и углекис- лых остатков, организованных в слои, раз- личной толщины	1,4	0,06	0,80	0,95
8	То же	39 2665—2669	»	Песчаные с гипсовидными зернами, обломоч- ки обломочных, кристаллических и кристаллических много зерен кварца и углекислых чешуи, зер- но кварца в основном идет в другие породы слабого метаморфизма	1,05	5,24	0,42	1,22
9	Нардараевская	3 1560—1569	Майсон	Калиптит пороша	8,72	Не определялись		
10	Калушская	400 2170—2172	То же	То же	5,74	То же		
11	То же	400 2170—2185	»	»	2,43	»		
12	»	400 2185—2190	»	»	2,30	»		

Донец-Дубовикский бассейн

Таблица 55 (окончание)

№ образца	Площадь изучения, гект.	Глубина, м	Возраст	Характеристики пород	H ₂ O, %	CO ₂ , %	C _{орг.} , %	FeS ₂ , %
1	Карбондэ-Кенгский участок	21	707—711	Формируется из сланцев	2,9	25,32	0,19	0,5
2	То же	36	784—788,6	Мелкозернистый известняк, углистый, пористый, с примесью кварца	6,0	0,38	0,63	1,8
3	Гана	27	3194—3197	Известняк с глинистым цементом, состоящим из микролитов и фибрилл; порода представляет собой незначительный излом известняка	1,62	1,72	0,94	1,31
4	Рудный Хитор, южная часть	17	3223—3223	То же	3,0	0,04	0,98	0,7
5	То же	2	3178—3211	Песчаный, состоящий из крупных и мелких обломков кварца; цемент глинистый, встречаются обломки кварцитов и галечников	1,4	0,16	0,43	0,75
6	»	2	3283—3283	»		0,50	0,34	0,04
7	Сухомская	18	3289—3271	»	1,99	0,92	0,88	0,03
8	То же	18	3274—3278	»	1,51	Не обн.	0,42	0,01
9	»	3	3304—3309	»	2,73	0,16	0,4	0,23

Восточно-Предкавказский бассейн

Таблица 56. Содержание хлора и брома в пороховых растворах и водных вытяжках из пород Предкавказья

№ образца	Cl	Br	Cl/Br	Cl	Br	Cl/Br	Условия приготовления водных вытяжек	Cl, рассчитан- ный по кон- центрации порохового рас- твора, мг/100 г породы	J в пороховых растворах, г
	в пороховых растворах, г/г			в водных вытяжках, мг/100 г породы					

Азово-Кубанский бассейн

1	2,88	0,0303	94	6,6	0,1	66	До отжигания	26,5	0,057
2	2,07	0,014	146	8,7	0,1	87	То же	18,0	0,026
3	5,62	0,028	194	5,0	0,05	100	»	7,8	Не обн.
4	7,65	0,065	117	5,0	0,04	125	»	17,5	0,050
5	3,92	0,018	220	5,0	0,021	238	»	6,3	Не обн.
6	5,40	0,023	237						0,014
7	5,41	0,0235	235						0,005
8	8,389	0,037	228	9,4	0,04	235	»	13,8	0,020
9	Не опред.		—	43,8	0,43	100	»	—	—
10	То же		—	31,6	0,4	79	»	—	—
11	»		—	54,0	0,77	70	»	—	—
12	»		—	51,1	0,69	74	»	—	—

Восточно-Предкавказский бассейн

1	9,07	0,054	166	Не опред.		—		—	0,015
2	7,47	0,099	75	То же		—		—	0,019
3	6,37	0,031	205	7,3	0,03	243	До отжигания	10,3	0,010
4	20,65	0,075	275						0,012
5	71,24	0,251	284	40,0	0,36	110	После отжигания	40,5	0,005
6	22,07	0,095	234	20,0	0,09	220	То же	16,5	0,016
7	4,399	0,027	160	5,0	0,037	135	»	4,2	Не обн.
8	28,09	0,162	173	32,0	0,18	179	»	24,0	То же
9	45,54	0,193	236	51,0	0,20	255	До отжигания	115,4	0,010

отжатых после увлажнения поровых растворах составляло десятки граммов на 1 л раствора. В связи с этим мог измениться и общий состав поровых растворов, например содержание HCO_3 . Поэтому в табл. 56 мы приводим только величины содержания хлора и брома в поровых растворах; эти галогены являются основными в наших исследованиях и содержание их не должно было изменяться под влиянием окислительных процессов в породах. Все данные в таблице пересчитаны на естественную влажность образцов.

В табл. 56 приводятся также результаты определения галогенов в водных вытяжках из пород, которые готовились следующим образом. Навеска породы 25 г после измельчения смешивалась со 100 мл дистиллированной воды, и смесь нагревалась до слабого кипения в течение 30 мин. с обратным холодильником. Затем водная вытяжка отфильтровывалась под вакуумом, и осадок на фильтре промывался до полного исчезновения хлоридов в промывной жидкости. Хлор и бром, определенные в полученном растворе, пересчитывались на 100 г исследуемой породы. В некоторых случаях водная вытяжка готовилась путем настаивания без предварительного кипячения. Когда не было достаточного количества керна, водная вытяжка готовилась после отжатия и определения остаточной воды в породе.

Концентрация хлора в поровых растворах, отжатых из отложений Азово-Кубанского бассейна, невелика и мало отличается в породах майкопского и нижнемелового возраста. Однако поровые растворы из майкопских отложений значительно более обогащены бромом и йодом, чем растворы нижнемеловых пород: отношение Cl/Br в первых составляет в среднем 137, а во вторых — почти в 2 раза выше — 230. Отношение Cl/Br в водных вытяжках из майкопских пород понижается по сравнению с Cl/Br в поровых растворах, а в вытяжках из меловых пород остается без изменения. Таким образом, майкопские отложения, по-видимому, содержат избыточный бром, который постепенно переходит в раствор из твердой фазы отложений (рассеянного в породе органического вещества). Как было показано в опыте отжимания современного морского ила, повышение температуры и давления способствует этому процессу.

Водные вытяжки из пород позволяют вывести общий баланс хлора в поровых растворах. Если сравнить величину общего содержания хлора в породе (определенного путем полного отмывания пород от хлора) и количества хлора, рассчитанного при условии однородности концентрации всего раствора в породе, то оказывается несоответствие между этими двумя величинами. Эти данные подтверждают наличие связанной воды в породе, не содержащей растворенных веществ.

Следует отметить, что особенно большое несоответствие наблюдается в глинистых породах, обладающих значительной водоудерживающей способностью (образуют 1, 2, 4).

К сожалению, в образцах кернов с Некрасовской и Калужской площадей не удалось исследовать состав поровых растворов. Данные водных вытяжек показывают, что концентрация хлора и брома в них должна быть значительно выше, чем в остальных.

Образцы кернов из Восточного Предкавказья в основном характеризуют нижнемеловые отложения. Концентрация хлора в этих поровых растворах значительно превосходит концентрацию хлора в растворах нижнего мела Азово-Кубанского бассейна; соотношения примерно такие же. Следует отметить, что, по данным А. Г. Алиева с сотрудниками (1966) и Г. А. Алиевой (1966), отношение Cl/Br в поровых растворах нижнемелового возраста того же района несколько ниже.

При расчете баланса хлора в тех случаях, когда водные вытяжки готовились из образцов после отжатия, не наблюдается дефицита хлора в водных вытяжках из пород. Вероятно, это связано с тем, что породы — песчаники.

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ВОД ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Растворение соли в воде — сложный гетерогенный процесс. Он состоит из межфазового процесса, связанного с проникновением молекул воды в кристаллическую решетку соли и гидратацией образующихся ионов, и диффузионного, осуществляющего перенос растворенного вещества.

Кинетика реальных процессов растворения определяется скоростью межфазового и диффузионного процессов, протекающих последовательно и одновременно, но при различных скоростных коэффициентах. В зависимости от того, какой из двух процессов лимитирует кинетику растворения, возможны три основных типа растворения: 1) чисто диффузионный, 2) чисто кинетический (межфазовый) и 3) диффузионно-кинетический, характеризующийся сравнимыми коэффициентами скорости обоих процессов.

Тот или иной тип растворения зависит не только от природы растворяемой соли (хотя этот фактор играет очень важную роль при процессах растворения), но и от условий опыта. А. Б. Здановский (1956) считает, что наиболее важны скорость потока растворителя, состав и температура растворов, удельная поверхность кристаллов соли, соотношение между растворяемой солью и растворителем, аппаратные условия растворения (при проведении эксперимента).

Большинство хлористых солей, широко распространенных в соляных отложениях (галит, сильвин), характеризуются диффузионным типом растворения. Растворение карналлита происходит с разложением на хлористый магний и хлористый калий.

В. Г. Левич (1952) описывает процесс растворения в движущемся растворе следующим образом. К поверхности растворяющегося твердого тела непосредственно прилегает так называемый диффузионный пограничный слой жидкости. Он представляет собой область наиболее резкого изменения концентрации вещества от степени насыщения до степени, соответствующей концентрации остального раствора, сохраняющей постоянство во всей толще жидкости. Эффективная толщина диффузионного слоя крайне незначительна и зависит от скорости движения жидкости и от коэффициента диффузии растворяющегося вещества. Каждому веществу отвечает свой пограничный слой, поэтому при одновременной диффузии нескольких веществ одновременно существует несколько пограничных слоев.

При растворении соли в неподвижном растворе поток вещества, образующийся благодаря молекулярной диффузии, можно считать пропорциональным градиенту концентрации $j_D = -D_{grad}C$, где j_D — число частиц диффундирующих за единицу времени через 1 см^2 , а D — коэффициент диффузии. Знак минус показывает, что диффузия идет от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией.

Фактически на процесс молекулярной диффузии неизбежно накладывается перенос вещества за счет движения самой жидкости вместе с растворенным веществом, что называется конвективным переносом. Конвекция может быть свободной, когда причиной движения воды служит разность концентраций (а следовательно, и плотность раствора), или вынужденной, когда движение вызывается внешними силами. Поэтому полный поток вещества через 1 см^2 раствора в единицу времени равен

$$j = j_D + j_K = -D_{\text{grad}}C + Cv,$$

где v — скорость движения воды.

Таким образом, полный поток вещества находится в зависимости от градиента концентрации, обуславливающего диффузионный поток j_D , и от скорости движения воды, обуславливающей конвективный поток j_K .

Таблица 57. Изменение свободной энергии при растворении некоторых хлористых и бромистых солей *

Соль	ΔF_{298} кристаллический	ΔF_{298} водный	ΔF реакции растворения
NaCl	—91 780	—93 900	—2 120
KCl	—97 590	—98 800	—1 210
MgCl ₂	—141 570	—171 690	—30 120
NaBr	—83 400	—87 160	—3 760
KBr	—90 400	—92 040	—1 640
MgBr ₂	—120 000	—158 140	—38 140

* Значения ΔF взяты из следующих справочников: Уикс, Блок (1965), «Handbook of Chemistry and Physics» (1955).

Предельные случаи, лимитирующие диффузионный или конвективный потоки, рассмотрены С. И. Смирновым (1963).

В условиях подземного растворения соляных отложений скорость движения воды $v > 0$, поэтому всегда наблюдается конвективный поток.

Молекулярный поток отсутствует в том случае, если градиент концентрации достигает 0. При этом образуется конвективный поток с концентрацией насыщенного раствора. Этот случай может наблюдаться только при $v = 0$ или меньше скорости диффузионного перемещения и $t \rightarrow \infty$. В результате в системе соль — вода будет устанавливаться приближенное химическое равновесие, соответствующее наименьшему уровню свободной энергии.

При растворении хорошо растворимых хлористых и бромистых солей, характерных для соляных отложений, свободная энергия в системе соль — вода уменьшается различным образом (табл. 57).

Как отмечает Франк-Каменецкий (1947), «...в случае протекания обратимой реакции в диффузионной области скорость реакции не зависит от истинной ее кинетики, но зависит от термодинамического равновесия. Во многих случаях наблюдалась экспериментально тесная связь между скоростью реакций и термодинамическим равновесием». Он приводит пример обратимой реакции, в которой одна молекула исходного вещества дает одну молекулу продукта реакции $A \rightleftharpoons B$.

Концентрации A и B в объеме обозначаются через C_A и C_B , концентрации их у поверхности — через C'_A и C'_B . Если и прямая и обратная реакции находятся в диффузионной области, то у поверхности установится равновесие, согласно закону действующих масс:

$$\frac{C'_B}{C'_A} = K, \quad (1)$$

где K — константа равновесия. С другой стороны, при квазистационарном протекании процесса скорости диффузии исходного вещества к поверхности должны быть равны скорости обратной диффузии продукта реакции от поверхности в объем, что выражается следующим уравнением:

$$\beta_1 (C_A - C'_A) = \beta_2 (C'_B - C_B), \quad (2)$$

где β_1 означает константу скорости диффузии исходного вещества, а β_2 — константу скорости диффузии продукта реакции B .

Из двух уравнений (1 и 2) мы получаем:

$$C'_A = \frac{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B}{\beta_1 + \beta_2 K}; \quad C'_B = \frac{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B}{\frac{\beta_1}{K} + \beta_2}.$$

Скорость реакции, равная скорости диффузии:

$$q = \beta_1 (C_A - C'_A) = \beta_2 (C'_B - C_B) = \frac{\beta_1}{K + \frac{\beta_1}{\beta_2}} (K C_A - C_B). \quad (3)$$

В это выражение можно ввести так называемую максимальную работу реакции

$$U = RT \ln \frac{K C_A}{C_B}, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Величина U равна убыли свободной энергии системы в результате протекания реакции:

$$U = -\Delta F.$$

Пользуясь определением величины U , можно привести формулу (3) к следующему виду:

$$q = \frac{\beta_1 C_A \left(1 - e^{\frac{-U}{RT}}\right)}{1 + \frac{\beta_1 C_A}{\beta_2 C_B} e^{\frac{-U}{RT}}}. \quad (5)$$

При рассмотрении предельных случаев, когда система находится вдали или вблизи от равновесия, получается следующее.

Вдали от равновесия

$$U \gg RT; \quad \frac{-U}{RT} \ll 1,$$

и формула (5) стремится к

$$q \simeq \beta_1 C_A, \quad (6)$$

т. е. скорость процесса определяется диффузией исходного вещества, как и должно быть в диффузионной области.

Вблизи равновесия $U \ll RT$ можно разложить $e^{\frac{-U}{RT}}$ в ряд

$$e^{\frac{-U}{RT}} \approx 1 - \frac{U}{RT}.$$

В результате уравнение (6) приходит к следующему виду

$$q \simeq \frac{\beta_1 C_A \beta_2 C_B}{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B} \cdot \frac{U}{RT}. \quad (7)$$

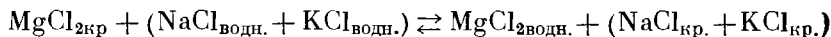
В этом случае скорость реакции оказывается пропорциональной изменению свободной энергии.

Если в смеси одновременно протекает несколько обратимых реакций, связанных между собой общим компонентом, и если каждая из этих реакций как в прямом, так и в обратном направлении протекает в диффузионной области, то на поверхности будет устанавливаться полное равновесие и соотношение между константами образующихся продуктов будет целиком определяться этим равновесием и не зависеть от скоростей отдельных реакций.

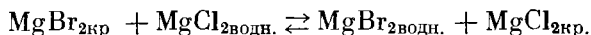
Следовательно, в предельном случае, когда система соляные отложения — вода находится вблизи равновесия, в растворе должны находиться в наибольшем количестве те соли, при растворении которых выделяется больше всего свободной энергии.

Как показывают данные табл. 57, из всех хлористых и бромистых солей магнєвые выделяют больше всего свободной энергии при растворении в воде. При одинаковом катионе бромистые соли, растворяясь, выделяют больше свободной энергии, чем хлористые.

Следовательно, раствор, находящийся в равновесии со смесью различных хлористых и бромистых солей, должен обогащаться магнием и бромом по сравнению с составом смеси. Это показывает также расчет свободной энергии следующих равновесий:



$$\Delta F_{298} = -171\,690 - 91\,780 - 97\,590 + 141\,650 + 93\,900 + 98\,800 = -26\,790.$$



$$\Delta F_{298} = -158\,140 - 141\,570 + 120\,000 + 171\,690 = -8020.$$

В обоих случаях свободная энергия системы уменьшается.

В пределе состав такого раствора должен соответствовать составу маточного рассола, из которого выделились соляные отложения; например, равновесие распределения брома между твердой и жидкой фазой должно отвечать эмпирическому коэффициенту распределения, выведенному Вальяшко (см. стр. 59).

С точки зрения структурной теории растворов, преимущественное накопление одних солей за счет других можно объяснить теорией высалива-

ния, развиваемой О. В. Самойловым с соавторами (1966 и др.). Высаливание (всаливание) рассматривается ими как результат изменения ближней гидратации высаливаемого иона. Было обнаружено, что высаливатель оказывает на высаливаемый ион одновременно обезвоживающее и оводняющее действие. Суммарный эффект зависит от того, какое влияние превалирует. Основное значение имеет изменение под действием высаливателя потенциального барьера ϵ_i , который должна преодолеть молекула воды, чтобы выйти из ближайшего окружения высаливаемого иона. Обезвоживание происходит при уменьшении потенциального барьера ϵ_i под действием высаливателя. При экспериментальном изучении солей с общим анионом (на примере хлоридов) было установлено, что обезвоживание высаливаемого катиона под действием высаливателя усиливается, оводнение ослабляется с уменьшением радиуса и увеличением заряда высаливаемого катиона, т. е. с усилением его ближней гидратации. Этим условиям в наибольшей мере отвечает магний. Однако, как указывает О. В. Самойлов (1966), на величину потенциального барьера ϵ_i оказывает влияние не только катион, но и анион высаливателя. В связи с этим преимущественное накопление бромидов должно влиять на процесс высаливания.

Как справедливо было отмечено С. И. Смирновым (1963), в природных условиях приближенное химическое равновесие «может наблюдаться в поровых растворах глинистых формаций, в зоне замедленного и весьма замедленного водообмена артезианских бассейнов и на локальных участках в области континентального засоления».

В условиях вынужденной конвекции большое значение имеет скорость движения воды, но в общем случае нельзя ожидать достижения химического равновесия в системе соль — вода.

В. Г. Левич (1952) выводит следующее линейное дифференциальное уравнение для конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \text{grad} C = D \Delta C.$$

Для его решения необходимо задать граничные и начальные условия. В качестве граничных условий задается обычно значение концентрации или ее производных на границе области диффузии.

С. И. Смирнов (1963), упрощая это уравнение для некоторых природных условий, показывает, что «в условиях стационарного растворения в фиксированной обстановке концентрация находится в обратной зависимости от скорости фильтрации». Он приходит к этому выводу следующим образом. В грунтовых и артезианских водах выщелачивания часто концентрация сохраняется постоянной, т. е. $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$. Тогда $D \Delta C = vC$ и $C = -\frac{D}{v} \text{grad} C$; $\text{grad} C \simeq \frac{C_0}{\delta}$, так как концентрация в водах этого типа обычно очень мала по сравнению с концентрацией насыщенного раствора. В результате

$$C \simeq \frac{D}{v} \cdot \frac{C_0}{\delta} \simeq \frac{\text{const}}{v}.$$

«Состав природных вод, — как пишет далее Смирнов, — можно представить себе как материальное выражение подвижного равновесия между диффузионным и конвективным потоками вещества, причем и конвективный, и в меньшей степени диффузионный потоки отражают влияние гидродинамического фактора». Это подвижное равновесие Смирнов условно называет диффузионно-динамическим.

В отличие от рассмотренного выше химического равновесия оно не обратимо и не соответствует, как в первом случае, наименьшему уровню свободной энергии. В связи с этим при различной скорости движения подземных вод, выщелачивающих соляные отложения, могут формироваться рассолы, более или менее обогащенные магнием и бромом, но всегда в меньшей степени обогащенные ими, чем рассолы, находящиеся в химическом равновесии с солями.

Перейдем к вопросу о влиянии температуры и давления на систему соль — вода, находящуюся в приближенном химическом равновесии.

В. И. Гуревич (1964) путем термодинамического расчета показал, что с повышением температуры равновесие между соляной залежью и погребенной рапой должно сдвигаться в сторону выхода дополнительного количества брома из солей в рапу.

Очевидно, что при растворении солей повышение температуры должно действовать также в направлении обогащения бромом жидкой фазы.

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца,

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0,$$

причем величина ΔH_T^0 и ΔS_T^0 находится в зависимости от теплоемкости $C_p(T)$. Для упрощения иногда приравнивают в интервале использованных температур значение ΔC_p к нулю или считают его постоянным и получают следующую формулу расчета:

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 - T \Delta S_{T_0}^0.$$

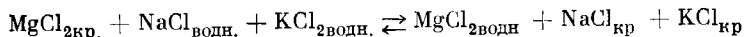
По этой формуле было рассчитано изменение свободной энергии хлористых и бромистых солей при повышенной температуре (табл. 58). Расчеты были сделаны для температуры 50 и 100° С, исходя из того, что обычно рассолы обладают сравнительно невысокими температурами. Так, крепчайшие рассолы Ангаро-Ленского бассейна на глубине 2500 м имеют температуру порядка 50°.

Таблица 58. Изменение свободной энергии при растворении некоторых хлористых и бромистых солей в интервале температур до 100°

Соль	ΔH_{98}		S_{298}		ΔF реакции растворения при	
	кристаллический	водный	кристаллический	водный	350° К	400° К
NaCl	—98 230	—97 302	17,30	27,6	—2 666	—3 182
KCl	—104 180	—100 060	19,76	37,7	—2 198	—3 104
MgCl ₂	—153 400	—190 460	21,4	—1,9	—28 950	—27 789
NaBr	—86 500	—86 180	20,1	33,7	—4 413	—5 093
KBr	—93 750	—88 940	22,6	43,8	—2 567	—3 627
MgBr ₂	—123 700	—168 210	30,0	10,4	—37 688	—36 708

Как видно из данных табл. 58, ΔF реакции растворения для солей щелочных металлов постепенно увеличивается, а для магниевых — уменьшается. Однако абсолютное значение ΔF_{350} и ΔF_{400} при растворении магниевых солей остается значительно большим, чем для натриевых и калиевых солей.

Расчет свободной энергии равновесия



при 350° K:

$$\Delta H_{298} = -190\,460 - 98\,230 - 104\,180 + 153\,400 + 97\,302 + 100\,060 = -42\,108$$

$$\Delta S_{298} = -1,9 + 17,3 + 19,76 - 21,4 - 37,7 - 27,6 = 49,64$$

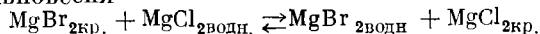
$$\Delta F_{350} = -42\,108 + 49,64 \cdot 350 = -24\,158$$

при 400° K:

$$\Delta F_{400} = -21\,578.$$

Таким образом, хотя ΔF реакции остается отрицательным, т. е. равновесие должно сдвигаться в сторону преимущественного растворения магниевых солей, но повышение температуры (в этом интервале) способствует уменьшению свободной энергии.

Для равновесия



при 350° K:

$$\Delta H_{298} = -168\,210 - 153\,400 + 123\,700 + 190\,460 = -7450$$

$$\Delta S_{298} = 10,4 - 21,4 + 30 - 1,9 = 4,2$$

$$\Delta F_{350} = -8920$$

$$\Delta F_{400} = -9130,$$

т. е. повышение температуры благоприятно влияет на преимущественное растворение бромидов.

Однако в подземных условиях повышение температуры всегда связано с одновременным повышением давления.

Влияние давления в самом общем виде выражается формулой

$$\Delta F_{T_0}^P = \Delta F_{T_0}^0 + P\Delta v_{T_0},$$

из которой видно, что если изменение объема во время реакции равно нулю ($\Delta v = 0$), то второй член уравнения также равен нулю, и, следовательно, давление не оказывает никакого влияния на равновесие.

Если $\Delta v < 0$, т. е. объем продуктов реакции меньше объема исходных веществ, то давление способствует реакции. В случае, если объем продуктов реакции больше объема исходных веществ ($\Delta v > 0$), то давление противодействует реакции. То же самое вытекает из принципа Ле-Шателье.

Следовательно, если в реакции участвуют только вещества в твердом состоянии, то влияние давления не может оказывать существенного влияния на равновесие системы.

В рассматриваемом нами случае имеется система из твердого тела — соли и жидкого раствора. В подземных условиях давление, под которым находится раствор, может сильно отличаться от литостатического давления. В общем виде это выражается следующим уравнением:

$$P_{\text{жидк.}} = \lambda P_{\text{тв.}},$$

где λ — коэффициент пропорциональности, имеющий значение от 0 до 1 и равный примерно 0,3—0,4 для зон, лежащих близ поверхности (Керн и Вайсброд, 1966). В закрытых системах λ может быть равен единице, т. е. давление в жидкости равно давлению в горной породе. При удалении жидкости он может обратиться в нуль.

Экспериментальные данные показывают значительное увеличение растворимости сульфатных солей при повышенных давлениях (Манихин и Крюков, 1966; Манихин, 1965). Опыты проводились при давлениях до 3000 кг/см^2 , причем $P_{\text{ТВ}}$ равнялось $P_{\text{жидк}}$.

Ниже приводятся данные растворимости ангидрита при повышенных давлениях и температурах (по Манихину, 1966):

$P, \text{ кг/см}^2$	$\text{CaSO}_4, \text{ г/100 г раствора}$		
	30° C	40° C	50° C
1	0,25	0,22	0,19
500	0,38	0,37	0,45
1000	0,84	0,70	1,00
2000	1,44	1,30	1,70
3000	1,90	2,10	3,00

Повышение растворимости при высоких давлениях особенно велико для сульфата кальция (ангидрита и гипса) и несколько меньше для сульфата натрия. Увеличение давления на 1000 атм вызывает рост растворимости сульфата натрия на 10% (концентрация раствора возрастает на 20 г/л), а сульфата кальция примерно в 3 раза (Манихин и Крюков, 1966).

Особенно сильно должна увеличиваться растворимость твердой фазы при наличии положительной разности фазовых давлений (Огильви, 1958; Энгельгардт, 1964; Щербина, 1965). Согласно Огильви, увеличение растворимости каждого вещества можно рассчитать по следующей формуле:

$$\ln \frac{\alpha_i}{\alpha_i^0} = \frac{M_i (P - p)}{\delta^0 RT},$$

где α_i — активность соли в растворе в равновесии с твердой фазой под давлением P , α_i^0 — активность, отвечающая равновесию с твердой фазой под давлением p ; M — молекулярный вес соли; δ — ее плотность.

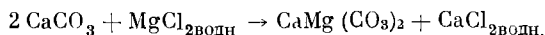
Формула показывает, что увеличение растворимости зависит не только от разности давлений, но и от индивидуальных особенностей вещества.

Произведя соответствующие расчеты при произвольной разности давлений $P - p = 1000 \text{ атм}$, мы установили, что растворимость хлористых и бромистых солей увеличивается в этом случае следующим образом: NaCl в 2,95 раза, MgCl_2 — 5,26, CaCl_2 — 5,96, NaBr — 3,65, MgBr_2 — 7,38, CaBr_2 — 11,12 раза.

Следовательно, растворимость бромистых солей увеличивается значительно больше, чем соответствующих хлористых. При одноименном анионе щелочноземельный состав катионов увеличивает растворимость. Следовательно, если химическое равновесие в системе смеси соль — вода устанавливается при повышенном давлении, особенно при наличии положительной разности фазовых давлений, то следует ожидать избирательного накопления в рассоле наиболее растворимых компонентов, т. е. щелочноземельных катионов и бромидов. При этом равновесное распределение этих элементов между жидкой и твердой фазами, установившееся при атмосферном давлении, должно смещаться в сторону большего накопления в рассоле щелочноземельных элементов и бромидов; образующиеся рассолы могут быть пересыщенными. Действительно, во многих рассолах, выходящих на поверхность, наблюдается выпадение кристаллов солей (например, рассолы Ангара-Ленского бассейна).

Исходя из вышесказанного, равновесные рассолы должны обогащаться наиболее растворимыми хлоридами и бромиды магния. В действительности, в составе катионов пересыщенных рассолов иногда преобладает магний, но, пожалуй, более часто — кальций. Это, очевидно, может быть связано с вторичными процессами, а именно реакциями замещения между магнием в растворе и кальцием, содержащимся в породе. Вероятнее всего, как это неоднократно упоминалось в работах Валяшко и других исследователей, этот процесс является результатом доломитизации. Этот вопрос подробно рассмотрен В. И. Гуревичем (1963) с точки зрения термодинамики.

Для реакции Мариньяка



$$\Delta F_{298} = -1093.$$

Повышение температуры, по расчету Гуревича, должно сдвигать равновесие вправо:

$$\Delta F_{400} = -1980.$$

$$\Delta F_{500} = -2946.$$

Экспериментальные исследования Иоханнеса (Iohannes, 1966) также показали, что высокая температура способствует замещению кальция на магний в карбонатных породах.

Бром относится к числу малораспространенных элементов земной коры, поэтому в природе, вероятно, не встречается растворов, насыщенных бромиды. В связи с этим количество брома в межсолевых и подсолевых рассолах зависит от содержания его в соляных отложениях, но распределение его между жидкой и твердой фазами в равновесных условиях, по-видимому, должно соответствовать его распределению при процессах галогенеза, т. е. в жидкой фазе содержание брома по отношению к хлору должно быть гораздо больше, чем в твердой.

Поведение брома при галогенезе экспериментально изучалось Чирковым, а затем Валяшко с сотрудниками. Очевидно, что численные соотношения, найденные Валяшко для распределения брома между солями и маточными рассолами, должны примерно отвечать и соотношениям при образовании рассматриваемых нами равновесных рассолов. При этом надо учесть, что исследования Валяшко проводились при атмосферном давлении и температуре 20—25°, тогда как состав равновесных рассолов формировался при высоких давлениях и нередко высоких температурах. Следовательно, величина коэффициентов распределения брома между жидкой и твердой фазами должна сдвигаться только в направлении обогащения рассолов бромом.

Мысль о влиянии высоких температур и высоких давлений на равновесия, устанавливающиеся между солями в растворе и в твердой фазе, впервые была высказана Е. Э. Разумовской в 1927 г. Она считала, что все природные сильвиниты имеют вторичное происхождение, так как образовались из карналлита под влиянием совокупного действия температуры и давления.

Ю. В. Морачевский (1939) проводил опыты по установлению влияния давления на разложение карналлита, однако достигнутое им давление составляло не более 70 кг/см² и никакого определенного ответа он не получил. Им высказано предположение, что при более высоких давлениях, чем в проведенных опытах, карналлит плавится в собственной кристаллизационной воде и из него выжимается рассол хлористого магния. Это объяс-

нение он приложил к конкретному случаю, а именно к образованию пестрых сильвинитов в верхнекамских соляных отложениях. В пользу этого объяснения, по мнению Морачевского, свидетельствуют следующие факты: 1) нахождение пестрого сильвинита в местах наибольшего развития складчатости, там, где можно допускать наибольшие испытанные карналлитом давления (складки, периферические части пластов); 2) соотношения мощностей пластов и слоев пласта, представленных карналлитовой и сильвинитовой породой (уменьшение мощности в последнем случае); 3) структура соли — ее плотность, крупнокристаллическое сложение; 4) особенности минералогии пестрых сильвинитов — обилие синей каменной соли, двойниковые полоски, молочно-белый сильвин как характерная разность; 5) особая насыщенность пестрых сильвинитов газами, свидетельствующая об их кристаллизации под высоким газовым давлением; 6) максимальная сильвинитизация карналлита вблизи мощной интрузии каменной соли, внедрившейся и прорвавшей сильвинитовую толщу.

Таким образом, отмечает Морачевский, хлористый магний покидает карналлит, возможно, в виде выжатых хлористо-магниевых рассолов, которые пропитывают глинисто-карбонатные прослойки, заключенные в калиевых солях. Как показали анализы, эти прослои содержат значительное количество хлористого магния, резко превышающее количество хлористого калия. В некоторых образцах было отмечено следующее отношение: $MgCl_2$ — 7%, KCl — 3,3%. В карбонатном шламме был найден магнезит наряду с небольшим количеством доломита.

Значительно позднее Борхерт (Borchert, 1959, 1964) стал развивать идеи о влиянии высоких температур и давлений на равновесия между солями и образующимися растворами. Он рассматривает изменения, происходящие в соляных отложениях под влиянием опускания их и увеличения температуры и давления вследствие наложения новых пластов. При этом происходит «растворение — расплавление» первичных богатых водой парагенезов и внутри пласта образуются аутогенные, как их называет Борхерт, «метаморфические рассолы». Таким образом, повышение температуры и давления оказывает такое же действие, как и выпаривание рассолов на поверхности. Как пишет Борхерт, эти факторы производят «внутреннее высушивание», в минералогическом составе солей происходят изменения, а рассолы все более обогащаются хлоридами магния.

Борхерт называет этот процесс нормальным прогрессирующим геотермальным метаморфизмом. Он отмечает, что влияние его на природные сульфатные соли сильно зависит от того, когда «метаморфические» растворы были отжаты. Таким образом, тектоническая история каждого соляного месторождения влияет на современный минералогический состав каждого первичного парагенеза. Поэтому нельзя предсказать, до какого предела будет изменяться первоначальный парагенезис, а можно только дать анализ направления, в котором будет изменяться состав твердых и жидких фаз, находящихся в равновесии. Состав постепенно преобразующегося раствора будет всегда промежуточным между первым (в начальной стадии метаморфизма), исключительно богатым сульфатами, и последним (в конечной стадии), более или менее богатым хлоридами магния, раствором, причем этот последний может иметь состав, сходный с составом маточных рассолов на последней стадии испарения.

Таким образом, по-видимому, в первичных соляных отложениях под влиянием высокой температуры и давления могут формироваться богатые магнием (а следовательно, и бромом) рассолы даже при отсутствии «посторонней» воды.

Процессы «частичного» выщелачивания соляных отложений (при малом количестве воды) также должны приводить к обогащению образующихся рассолов хлоридами магния и бромом и, по-видимому, в некоторых случаях к образованию насыщенных хлоридно-магниевых рассолов.

Обратимся опять к литературным примерам. Ю. В. Морачевский (1939) при рассмотрении верхнекамских соляных отложений отметил два

Таблица 59. Объем воды, выделяющейся при переходе гипса в ангидрит, и количество галита и карналлита, которое может быть растворено этой водой (по Борхерту, 1964)

Мощность, м		Объем, м ³			
пласта гипса	ангидрита	выделившейся воды на 1 см ²	галита, растворимого при 30°	карналлита, замещенного силой в том при 30°	карналлита, способного полностью раствориться
1	0,62	0,483	0,0807	0,81	0,54
5	3,1	2,43	0,4	4,0	2,7
10	6,2	4,86	0,81	8,1	5,4
20	12,4	9,7	1,6	16,0	10,8
30	18,6	14,6	2,4	24,1	16,2
40	24,8	19,4	3,2	32,0	21,5
50	31,0	24,3	4,0	40,2	27,0
60	37,2	29,2	4,8	48,2	32,4
70	43,4	34,0	5,6	56,1	37,7
80	49,6	38,9	6,5	64,2	43,2
90	55,8	43,7	7,3	72,0	48,5
100	62,0	48,6	8,1	81,0	53,9
150	93,0	72,9	12,1	120,2	80,9
200	124,0	97,2	16,2	160,2	107,9
300	186,0	143,0	24,0	240,6	162,0
400	248,0	194,0	32,0	320,0	215,4
500	310,0	243,0	40,4	402,0	269,8

типа сильвинитов. Один из этих типов («пестрые сильвиниты») образовался вследствие динамометаморфизма, о чем говорилось выше. Образование второго типа, красных сильвинитов, он связывает с неполным выщелачиванием карналлитов на основании петрографо-минералогического облика породы и с ее стратиграфическим залеганием. Он называет этот процесс «сильвинитизацией выщелачивания».

Хорошо известно, что карналлит представляет собой соль, растворение которой происходит инконгруэнтно, т. е. с разложением на $MgCl_2$ и KCl ; при неполном выщелачивании в раствор переходит в основном хлористый магний, а хлористый калий остается в твердой фазе. Таким образом, при наличии карналлита в соляных отложениях образование хлоридно-магниевых рассолов при их частичном выщелачивании не вызывает сомнения. Поскольку первичные карналлиты содержат наиболее высокое количество брома, в образующихся рассолах должен накапливаться и бром. Интересно отметить, что в верхнекамских соляных отложениях, по данным Морачевского и Федоровой (1932), содержание брома в карналлитовой зоне составляет от 0,025 до 0,165%, причем большая часть $> 0,1\%$.

В нижней сильвинитовой зоне количество брома значительно меньше (0,02—0,05 %).

Борхерт называет процесс частичного выщелачивания соляных отложений «ретроградным» метаморфизмом. Вода, вступающая во взаимодействие с соляным отложением, может иметь различное происхождение. Борхерт считает, что это могут быть как гидротермальные растворы магматического происхождения, так и инфильтрующиеся воды атмосферного происхождения, но чаще всего это вода, выделяющаяся при перекристаллизации первичного гипса в ангидрит. Он приводит высказывания некоторых ученых о том, что толща сульфатов кальция в английских и немецких цехштейновых соляных отложениях была представлена в виде гипса. Объем воды, которая может выделиться в результате этого процесса, приведен в табл. 59 (Borchert, Muir, 1964).

Борхерт описывает «ретроградный» метаморфизм следующим образом. Поскольку соляные отложения состоят главным образом из галита, вначале будет происходить растворение соседних слоев галита в центральной и периферийной площадях. Такое растворение часто производит пустоты, брекчирование и разрушение. В результате прилегающие слои могут быстро включаться в процесс.

Разбавленный раствор быстро насыщается NaCl. Если пласты галита ассоциируются с калийными отложениями, последние подвергнутся «ретроградному» метаморфизму.

Вебер в 1931 г. (цит. по Borcherty, 1964) показал ретроградный метаморфизм экспериментально, завертывая кизерит — галит — карналлит в мокрую тряпку на несколько недель. При этом соблюдалась характерная последовательность минералов: кизерит — сильвин — галит — каинит и в конце концов пикромерит $[K_2(MgSO_4) \cdot 2 \cdot 6H_2O]$ и глазерит $(Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4)$.

Борхерт (Borchert, 1964) приводит также примеры обеднения бромом солей в зоне их перекристаллизации.

Возможно, что трактовка Борхерта «прогрессивного» метаморфизма, как он называет влияние температуры и давления, и «ретроградного» метаморфизма, т. е. влияния частичного выщелачивания на состав образующихся парагенезисов минералов и сопутствующих рассолов не всегда отвечает действительности. Мы привели данные Борхерта для того, чтобы показать общее направление процессов, которые могут происходить в соляных отложениях во время эпигенеза. Образующиеся при этом рассолы, каково бы ни было происхождение самой воды, всегда обогащаются наиболее растворимыми компонентами соли: хлоридами и бромиды магния.

Для того чтобы экспериментальным путем подтвердить избирательное распределение компонентов между солями и рассолами, мы изучили поровые растворы, отжатые из образцов керна районов залегания соляных отложений, а также поставили некоторые опыты с природными солями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОЙ СОЛИ И КЕРНА ТАШЛИНСКОГО РАЙОНА ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

В нашем распоряжении имелось 17 образцов пород, отобранных по двум скважинам в интервале глубин 764—1167 м. 10 образцов представляли собой каменную соль, 2 — ангидрит, а остальные — смеси доломитов с ангидритом или глиной (табл. 60 и 61). Все они были запарафинированы для сохранения естественной влажности. Однако только образец 7,

Таблица 60. Содержание сульфатов и карбонатов Са и Mg в образцах керна из скважин Таулинского района

№ образца	Состав породы, %					Содержание гипса и карбонатов кальция и магния, %		
	нерастворимый остаток	CO ₂	SO ₃	CaO	MgO	CaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃
Скважина 6								
1	8,04	5,00	41,90	33,57	2,29	71,23	7,58	3,18
3	22,68	3,82	37,71	23,81	4,13	53,90	2,88	—
5	0,60	8,68	43,68	39,36	3,95	79,33	11,94	6,55
7	23,02	3,04	27,03	21,0	4,73	44,75	4,04	—
Скважина 28								
15		1,70	14,46	Не опр.	Не опр.	24,58	1,57	—

который можно охарактеризовать как доломитизированный мергель, имел достаточную влажность для того, чтобы непосредственно отжать из него поровый раствор. Образцы природных солей исследовались следующим образом.

Таблица 62. Содержание в каменной соли сульфатов, кальция и магния, мг-мгв

№ образца	SO ₄	Ca	Mg	Ca + Mg	№ образца	SO ₄	Ca	Mg	Ca + Mg
2	49,9	37,7	4,2	41,6	12	23,1	22,3	1,8	24,1
4	30,4	27,5	5,4	32,9	14	23,1	21,7	4,3	26,0
8	7,7	6,4	1,5	7,9	16	5,6	9,7	3,5	13,2
9	69,2	22,7	2,3	25,0	17	6,7	5,8	3,4	9,2
11	43,3	19,5	5,8	25,3					

Сначала был определен общий состав образцов каменной соли. Навеска соли растворялась в воде, нерастворимый осадок отфильтровывался и в полученном растворе исследовалось содержание хлора, натрия, калия, кальция, магния, брома и сульфатов. Кроме того, изучался состав растворов, полученных путем частичного выщелачивания соли под высоким давлением. Опыты проводились в двух модификациях.

1. После определения естественной влажности образец соли измельчался и при растирании в ступке к нему добавлялась дистиллированная вода в количестве около 5%. Затем влажность вновь определялась и увлажненная соль закладывалась в прессформу. Раствор отжимался при постепенном увеличении давления.

2. Соль после измельчения загружалась в прессформу и слегка уплотнялась. Затем сверху добавлялась дистиллированная вода в количестве около 5% и прожималась через уплотненную породу при высоких

Таблица 61. Состав образцов керн Тагилского района, %

Эксперимент	Интервал глубин, м	Геологический возраст	Характерная порода	H ₂ O	CO ₂	FeS ₂	Водоотверждающие компоненты								
							Na	K	Ca	Mg	SO ₄	Cl	Br	Cl/Br	
1	764,7—764,8	Р ₁ а ₂	Ангидрит с доломитом	3,4	5,0	0,29	1,22	0,045	5,33	0,461	Не опр.	2,3	0,0053	690	
2	774,0—774,2	Р ₁ а ₂ б	Каменная соль	0,04	Не обнаружены	—	38,52	0,078	0,756	0,024	2,05	38,36	0,004	14580	
3	781,6—781,8	»	Ангидрит	3,57	8,38	0,19	1,41	0,064	1,369	0,138	Не опр.	3,24	0,0074	438	
4	782,3—782,5	»	Каменная соль	0,08	Не обнаружены	—	37,84	0,045	0,552	0,006	1,46	36,06	0,0026	28000	
5	800,6—800,8	»	Ангидрит с доломитом	0,49	8,88	0,24	0,04	0,064	0,008	0,916	0,051	Не опр.	0,35	0,002	159
6	813,7—813,8	»	Ангидрит с гипсом	0,66	0,55	Не опр.	0,04	0,052	1,492	0,011	То же	18,74	0,0025	7300	
7	820,2—820,3	»	Ангидрит с гипсом	6,57	8,04	0,83	0,64	0,092	1,555	0,284	»	5,7	0,045	390	
8	828,0—828,1	»	Каменная соль	0,04	—	—	36,95	0,047	0,128	0,018	0,37	38,0	0,004	14500	
9	842,6—842,7	»	То же	0,04	—	—	35,06	0,047	0,453	0,028	0,35	56,28	0,005	10820	
10	851,4—851,5	Р ₁ а ₂ б	»	0,14	—	—	38,33	0,052	0,480	0,029	1,17	58,21	0,002	7008	
11	881,4—884,6	»	»	0,06	—	—	35,71	0,060	0,392	0,071	2,08	54,76	0,0051	3925	
12	895,6—895,7	»	»	0,06	—	—	38,88	0,076	0,447	0,022	1,11	58,35	0,003	4370	

Сложность 38

13	1064—1165	Р ₁ а ₂	Ангидрит	0,29	Не опр.	—	—	0,014	0,045	1,119	Средн	Не опр.	0,0089	Средн	—
14	1164—1165	»	Каменная соль	0,38	—	—	—	37,84	0,063	0,455	0,052	1,11	57,88	0,0086	2410
15	1165—1166	»	Гипс с глинистой породой	0,81	1,7	—	—	39,86	0,066	0,429	0,153	Не опр.	41,25	0,008	4810
16	1165—1166	»	Каменная соль	0,38	—	—	—	37,50	0,059	0,495	0,042	0,27	57,47	0,004	5370
17	1168—1167	»	То же	0,16	—	—	—	39,32	0,045	0,466	0,030	0,32	57,70	0,001	5340

Таблица 63. Состав растворов, отлитых из образцов корал, предварительно вымоченных (без расчета на естественную влажность)
(Содержание выражено: первая строка — г/кг, вторая — мг-экв/кг, третья — мг, %)

№ образца	Удельный вес	Минерализация, г/кг	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	$\frac{SO_4^{2-}}{4}$	HC0 ₃ ⁻	Br ⁻	Формула Кудрова
1	1,2022	261,6	78,39	1,822	0,442	8,386	162,65	1,161	0,205	0,310	CI99 M ₉₉ Na73 Mg15 Ca10
			340,0	46,65	471,2	680,6	4509,0	24,59	4,8	3,8	
			73,8	1,0	10,2	15,0	99,3	0,5	0,1	0,1	
2	1,2065	262,1	90,08	1,406	1,498	1,331	156,1	2,405	Сам	0,294	CI99 M ₉₉ Na65 Mg27 Ca16
			430,0	29,8	74,3	125,93	442,0	51,94	—	3,7	
			95,0	0,7	1,6	2,7	98,9	11	—	0,1	
3	1,2235	260,7	58,72	2,405	23,48	11,05	103,98	0,459	0,353	0,635	CI99 M ₉₉ Na54 Ca25 Mg19
			255,0	61,44	1171,9	900,3	45,23	9,55	5,8	8,0	
			51,4	1,3	25,0	19,3	99,0	0,2	0,1	0,1	
4	1,2036	266,5	98,41	0,804	2,412	1,065	157,74	5,883	0,055	0,160	CI97 M ₉₉ Na65 Ca2,7 Mg2
			428,3	20,7	120,36	90,7	448,4	122,5	0,9	1,0	
			94,85	0,46	2,67	2,02	97,35	2,61	0,02	0,02	
5	1,0817	98,9	12,48	1,080	13,24	6,906	63,47	0,691	Сам	0,406	CI99 M ₉₉ Ca36 Mg31 Na30
			542,9	42,06	660,73	567,9	1700,0	14,29	—	5,4	
			30,0	2,3	31,5	31,2	99,0	0,8	—	0,2	
6	1,2030	265,9	97,45	0,8026	2,07	0,938	161,70	2,408	Сам	0,150	CI99 M ₉₉ Na65 Ca2,5 Mg1,7
			4230,0	22,06	103,74	76,97	4500,0	56,45	—	1,9	
			95,5	0,5	2,3	1,7	98,8	1,2	—	—	
7*	He exp.	320,8	11,600	3,770	45,697	35,305	213,40	5,316	1,003	1,728	CI98 M ₉₉ Mg52 Ca38 Na8
			504,4	93,40	2285,0	3150,8	6018,0	110,67	16,44	21,6	
			8,35	1,6	37,85	52,19	97,61	1,78	0,26	0,35	
8	1,2042	257,2	95,94	0,439	1,297	0,663	154,1	2,439	Сам	0,117	CI99 M ₉₉ Na67 Ca1,5 Mg1,2
			4183,0	11,2	64,75	54,53	436,0	51,95	*	1,5	
			97,0	0,3	1,5	1,2	98,8	1,2	*	—	

Таблица 63 (окончание)

№ образца	Удельный вес	Минерализация, в/кг	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Формула Курлова
9	1,2032	258,3	95,54 4155,0 93,9	0,980 25,1 0,5	1,605 80,08 1,8	2,045 168,17 3,8	155,1 4374,0 98,6	2,887 62,95 1,4	Следы — —	0,129 1,6 —	Cl 99 M ₂₅₈ Na94 Mg3,8 Ca1,8
11	1,2061	263,0	96,14 4181,0 93,68	1,392 35,60 0,79	1,218 68,79 1,54	2,069 178,18 3,99	159,84 4507,4 98,86	1,476 30,73 0,85	0,665 10,9 0,23	0,224 2,8 0,06	Cl99 M ₂₆₃ Na94 Mg4 Ca1,5
12	1,2090	263,3	98,77 4296,0 94,5	1,503 38,4 0,9	1,001 49,9 1,1	1,924 158,2 3,5	155,7 4391,0 98,0	3,975 82,75 1,9	Следы — —	0,444 5,6 0,1	Cl98 M ₂₆₃ Na95 Mg3,5 Ca1,1
13	Не опр.	27,5	8,85 385,05 88,74	Не опр. — —	0,652 32,57 7,51	0,198 16,28 3,75	9,574 270,1 62,25	6,563 136,64 31,48	1,635 26,8 6,17	0,030 0,4 0,1	Cl62 SO ₄ 31 M ₂₇ Na89 Ca 7,5 Mg3,7
14	Не опр	262,8	95,02 4132,3 90,91	1,758 45,73 1,01	1,208 60,31 1,32	3,738 307,40 6,76	156,69 4410,0 98,06	3,8379 79,91 1,78	0,110 1,8 0,04	0,4445 5,5 0,12	Cl98 M ₂₆₄ Na91 Mg6,8 Ca1,3
15	1,2107	268,0	91,825 3993,5 85,93	2,504 64,03 1,38	1,2048 60,12 1,29	6,438 529,56 11,40	162,53 4583,5 98,5	2,992 62,30 1,34	0,030 0,5 0,01	0,496 6,2 0,13	Cl98 M ₂₆₈ Na86 Mg11 Ca1,3
16	1,2062	263,5	93,89 4084,0 89,1	1,540 39,4 0,9	1,550 77,3 1,7	4,642 381,7 8,3	158,30 4558,0 98,5	3,176 66,12 1,4	Следы — —	0,340 4,2 0,1	Cl99 M ₂₆₃ Na89 Mg8,3 Ca1,7
17	1,2111	266,1	95,54 4199,0 92,58	1,5245 38,98 0,85	1,004 59,11 1,28	2,922 243,0 5,29	160,18 4517,5 98,28	3,448 71,79 1,56	0,165 2,7 0,06	0,375 4,7 0,1	Cl98 M ₂₆₆ Na92 Mg5,3 Ca1,3

* Порошок раствор отжат из породы без предварительного увлажнения.

давлениях. Остальные образцы (ангидриты, смеси доломитов с ангидритами и глинами) были обработаны путем отжимания растворов после предварительного увлажнения породы и путем обработки дистиллированной водой до полного удаления хлористых солей. Состав полученных растворов представлен в табл. 62.

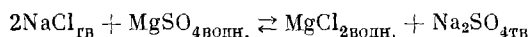
Поскольку главные компоненты определялись самостоятельно, контролем анализа раствора была сходимость между суммой миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов.

Как видно по таблице, образцы природной соли представляют собой почти чистый хлористый натрий. Небольшие примеси кальция и магния, по-видимому, следует отнести за счет сульфатных минералов.

Содержание брома в солях скв. 6 очень мало и несколько выше в образцах солей скв. 28.

Состав растворов, образующихся при частичном растворении галита (табл. 63), существенно отличается от состава самого галита. Это особенно заметно при рассмотрении соответствующих коэффициентов (Mg/Cl , K/Cl , Cl/Br) в растворе и в соли (табл. 64 и рис. 15—18). Все растворы значительно обогащены магнием, бромом и калием по сравнению с солями.

По-видимому, обогащение магнием раствора произошло вследствие того, что при достижении равновесия в четверной системе реакция должна сдвигаться вправо.



Действительно, ΔF_{298} в этой реакции имеет отрицательное значение $\Delta F_{298} = -171\,690 - 302\,780 + (2 \cdot 91\,700) + 286\,330 = -4730$.

Таблица 64. Изменение некоторых соотношений между компонентами состава в солях и растворах

№ образца	Ca/Cl		Mg/Cl		K/Cl		Cl/Br	
	в соли	в растворе	в соли	в растворе	в соли	в растворе	в соли	в растворе
2	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	14 590	532
4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	28 000	1970
8	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	14 500	1313
9	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10 823	1198
11	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	3325	713
12	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4371	348
14	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	3111	330
16	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	5371	466
17	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	5342	427

Содержание сульфатов в растворах примерно отвечает содержанию кальция, а не сумме кальция + магний (табл. 65), т. е. в растворе накапливается хлористый магний.

Нами было описано частичное выщелачивание ташлинских солей (Красинцева, 1966), увеличение содержания магния и брома в растворе объяснялось изменением растворимости различных солей под влиянием давления.

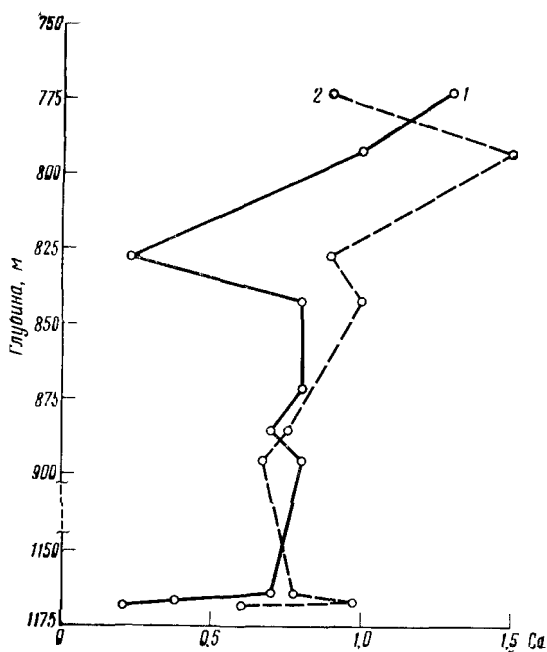


Рис. 15. Содержание кальция на 100 частей хлора в солях (1) и отжатых растворах (2)

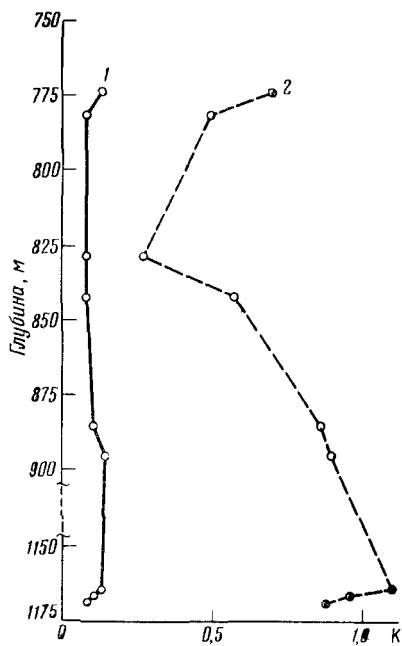


Рис. 16. Содержание калия на 100 частей хлора в солях (1) и отжатых растворах (2)

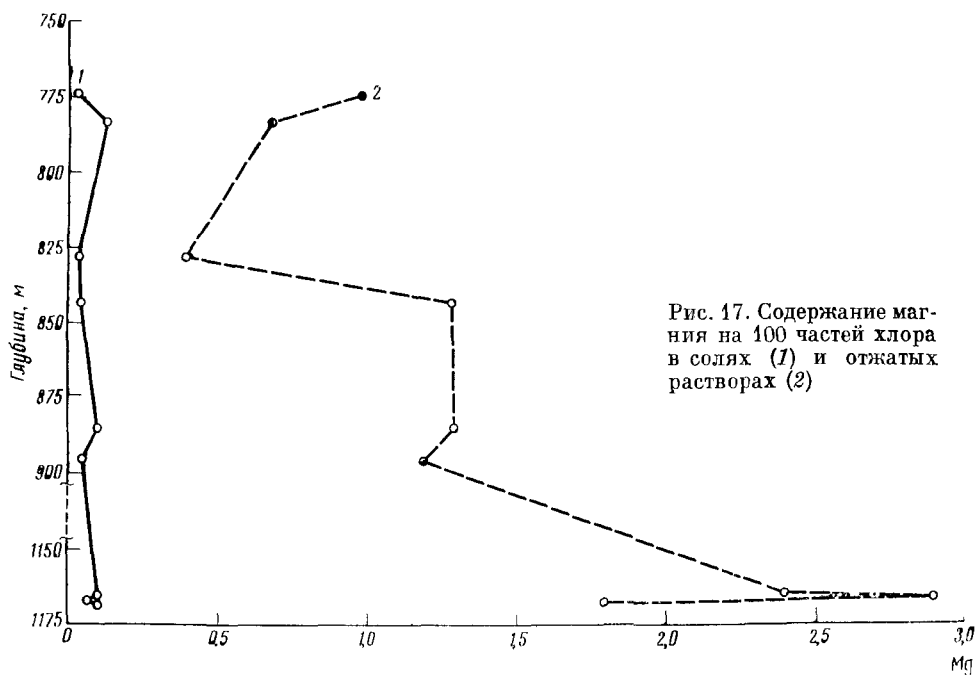
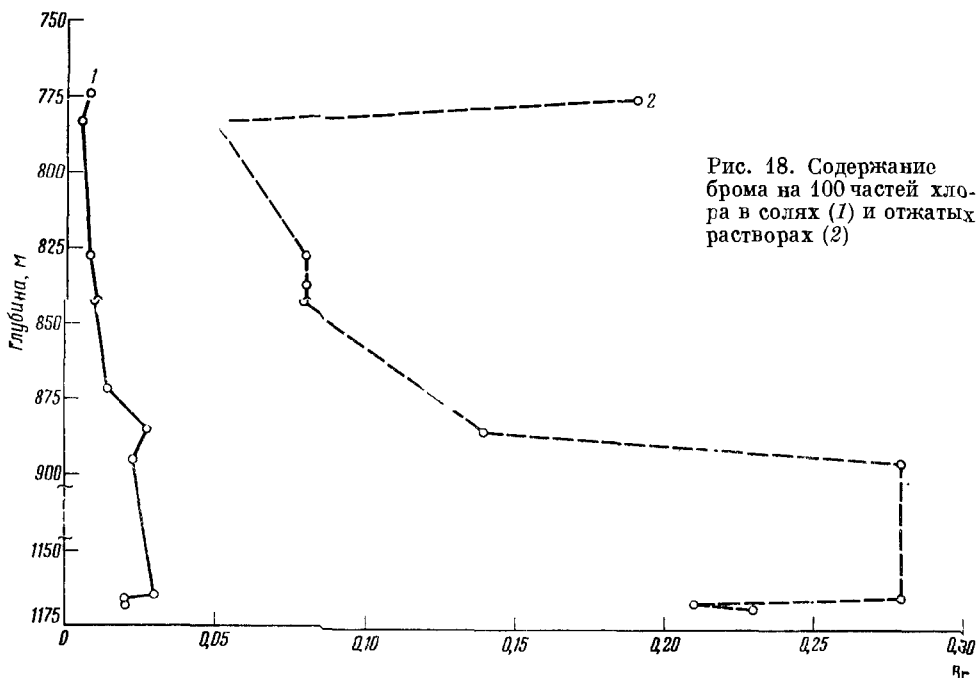


Рис. 17. Содержание магния на 100 частей хлора в солях (1) и отжатых растворах (2)



Однако, по-видимому, в условиях наших опытов основная роль в увеличении содержания магния и брома в растворе принадлежит химическому равновесию в системе соль — вода без влияния давления. Дело в том, что в природных условиях равновесие осуществляется в течение длительного геологического времени при постоянном давлении. Наши опыты длились всего несколько дней, причем выделение главной массы раствора происходило уже при небольших давлениях, порядка 100—200 кг/см². Минерализация полученных растворов, как это видно из табл. 66, почти

Таблица 65. Содержание сульфатов, кальция и магния в отжатых растворах, мг-эв

№ образца	SO ₄	Ca	Mg	Ca + Mg	№ образца	SO ₄	Ca	Mg	Ca + Mg
2	52	74	126	200	12	82,7	50	158	208
4	122,5	120,4	90,7	211,1	14	80	60	307	367
8	55	64,7	54,5	119,2	16	66	77	381	458
9	63	80	168,1	248,1	17	71,8	59	243	302
11	30,7	68,8	178,2	247,0					

во всех случаях несколько ниже минерализации насыщенного раствора хлористого натрия при 20° (26,4 вес. %).

Отношение Cl/Bg в наших растворах также показывает, что полное равновесие между бромом в жидкой и твердой фазах еще не достигнуто.

При расчете по формуле $I = \frac{C_{Bg\text{ тв}}}{C_{Bg\text{ с.о.}}}$ (см. стр. 59) оказалось, что полу-

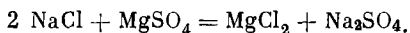
ченная величина не соответствует коэффициентам, вычисленным Валяшко (за исключением образца 2).

В опытах частичного выщелачивания без применения давления образцов природной соли (табл. 66) были получены растворы, также обогащенные магнием и бромом. Один из опытов проводился при фильтровании под вакуумом через воронку Бюхнера, в другом соль была загружена в обыкновенную воронку с фильтром и через нее фильтровалась дистиллированная вода. Обогащение бромом и магнием наблюдалось в том и в другом случае, хотя общая минерализация раствора во втором случае значительно ниже. Это объясняется тем, что раствор обогащается в большей степени теми веществами, при растворении которых свободная энергия системы уменьшается в наибольшей степени.

Как показали опыты А. Е. Ходькова (1959) по подземному выщелачиванию карналлитов, состав полученных растворов очень сильно зависит от времени соприкосновения воды с соляными отложениями, т. е. от большей или меньшей близости к установлению равновесия между солью и раствором.

В наших опытах избирательное растворение магния и брома облегчалось тем, что соли перед опытами были измельчены.

Наибольшее обогащение магнием и бромом было достигнуто в опыте, где насыщенный раствор NaCl пропусклся через измельченную соль под давлением. При этом количество брома в первой фракции раствора незначительно увеличилось. Содержание магния возрастает до 4 г/кг. Это указывает на наличие реакции замещения натрия на магний



Уменьшение содержания магния и брома во второй фракции раствора, выделенной при большем давлении, свидетельствует о том, что главная масса этих компонентов была выведена из соли вместе с первой фракцией раствора.

Интересные данные получены в опыте 7, который был поставлен с целью установить соотношение между хлором и бромом при их диффузии из соли при конвективном движении раствора. Для опыта брали глину, в которой были определены хлор и бром. Содержание их оказалось незначительным: 0,03 % хлора и 0,00003 % брома. Влажность глины составляла 2,3%. 100 г глины было увлажнено до содержания воды 28 % и загружено в прессформу. Сверху заложено 100 г соли (образец 11), раствор из глины постепенно отжимался, давление увеличивалось. Содержание хлора и брома возросло вместе с повышением давления вследствие диффузного перехода из соли, причем соотношение Cl/Br примерно оставалось постоянным (в первых трех фракциях бром не определялся).

В полученных растворах очень сильно возросло абсолютное и относительное содержание магния, что можно объяснить только процессом обмена с катионами глины.

Кроме образцов каменной соли, в нашем распоряжении имелось несколько образцов пород, представляющих собой прослой между солями. Общий состав их показан в табл. 60, а состав воднорастворимых компонентов в табл. 61. Все образцы сильно засолены и имеют очень небольшую влажность. К сожалению, только из образца 7 удалось отжать естественный поровый раствор без предварительного увлажнения. Все остальные пришлось увлажнить перед отжатием. Поскольку все породы содержат рассеянный хлористый натрий, который растворяется при

Таблица 65. Опыты с гашенными солями

(Содержание выражено: первая строка — 2/4, вторая — 1/2-3/4, третья — экв. %)

№ опыта	Условия опыта	Углекислотное давление, г/см^2	Na+	K+	Ca+	Mg+	Cl-	SO_4	HCO_3	Br, экв. Cl/Br
1 53	К-соль образ. дообессоженная, которая фильтровалась под вакуумом	—	97,5984 425,67	1,63 44,24	1,029 51,36	2,032 225,5	159,14 4487,0	8,3631 70,029	0,070 1,45	0,237 5,0
2 67	То же	—	93,05 402,9673	0,90 0,916	1,43 1,860	4,94 2,204	98,33 256,43	1,53 47,266	0,03 0,138	0,11 0,451
3 68	Везикуляризирующая часть процесса превращения формы предвращения, задерживать указанный элемент и сформировать соль	30—120	445,98 93,77	23,31 0,49	92,83 4,34	181,25 3,80	441,0 92,41	353,23 7,50	2,24 0,45	1,9 0,04
4 70	Через сухую соль в процессе промывки на сыпучий раствор NaCl	120—1200	34,5373 152,24	2,08 53,26	1,470 73,38	1,264 463,96	58,17 460,0	1,536 32,41	1,899 50,3	0,083 1,04
5 71	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	60—180	81,70 82,5349	3,07 0,0658	4,23 1,227	6,66 0,365	96,32 431,64	1,87 4,1121	1,75 12,40	0,06 1,70
6 75	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	120—240	35,8988 95,77	17,79 0,47	61,33 1,64	79,35 0,42	3711,9 90,00	23,55 0,63	0,32 0,072	0,05 0,235
7 76	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	180—180	96,5416 420,28	1,773 45,34	1,26 60,18	4,007 320,6	161,75 4534,0	3,4656 72,14	0,072 1,18	0,235 1,08
8 77	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	120—240	90,02 49,5386	0,95 2,739	1,39 1,330	7,41 1,776	98,33 459,44	1,56 5,212	0,02 0,353	0,06 0,234
9 78	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	60—180	42,0985 93,89	70,06 0,78	66,41 1,44	146,1 3,47	4465,0 97,45	108,51 2,35	6,47 0,44	2,89 0,06
10 79	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	180—180	97,2053 422,23	1,754 44,85	1,604 80,08	2,379 495,6	158,37 4484,0	2,746 56,36	0,799 13,4	0,2736 3,4
11 80	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	120—240	92,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136
12 81	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	30—460	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же	He exp. To же
13 82	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	60—120	42,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136
14 83	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	120—240	42,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136
15 84	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	240—300	42,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136
16 85	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	300—480	42,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136
17 86	Соль, смешанная с разбавленным и удерживаемая перед опытом	480—720	42,96 42,96	0,98 0,98	1,76 0,58	4,30 1,134	98,49 437,44	1,24 137,44	0,29 11,09	0,07 0,136

увлажнении, пересчета на естественную влажность мы не могли произвести. Состав полученных растворов, так же как и характеризующие их хлор-бромные отношения, конечно, не отвечают составу естественных поровых растворов, пропитывающих породы, вследствие дополнительного растворения хлористого натрия во время опытов. В связи с этим наибольший интерес вызывает поровый раствор 7, отжатый без предварительного увлажнения. Этот раствор представляет собой хлоридно-магниево-кальциевый рассол с общей минерализацией 320 г/кг, или 400 г/л. По насыщенности поровый раствор даже превосходит подземные воды, вскрытые в этом районе (табл. 67).

Как видно из данных табл. 67, подземные воды Ташлинского района на глубинах 800—830 м представляют собой очень крепкие хлоридно-магнєвые рассолы с минерализацией порядка 360—370 г/л и содержанием брома от 3 до 5 г/л. Хлор-бромные отношения в этих водах находятся в пределах 50—70.

В отжатом поровом растворе содержание брома несколько ниже и хлор-бромное отношение соответственно повышается, составляя 124. Следует отметить, однако, что при бурении скв. 28 была выведена вода с близким хлор-бромным отношением (107—178).

Мы сделали расчет распределения брома в соли и в поровом растворе. Согласно Валяшко, при выпадении галита $I = 0,037$. По нашим определениям, в соляных отложениях, вскрытых буровой скв. 6, в этом интервале содержание брома не превышает 0,004%. В сухом остатке порового раствора бром составляет 0,54%. Отсюда: $I = \frac{0,04}{0,05} = 0,007$.

Таким образом, полученная величина I намного меньше коэффициента, установленного при кристаллизации морских солей. Можно прийти к выводу, что, видимо, благодаря давлению произошло перераспределение брома между твердой и жидкой фазами или же вторичные процессы, происходившие в течение геологического времени после формирования соляных отложений, привели к обеднению их бромом.

На основании проделанной работы мы приходим к следующим выводам о формировании крепких хлоридно-магневых рассолов, обогащенных бромом.

Вода любого происхождения, находящаяся в приближенном химическом равновесии с соляными отложениями, будет стремиться в пределе к приобретению состава, тождественного с составом рассолов, из которых образовались соли. Природные факторы, такие как повышение температуры и давления, могут только способствовать накоплению магния и брома в рассолах.

При прожимании растворов под давлением через глинистые прослойки, находящиеся между соляными пластами, рассолы также должны обогащаться магнием и бромом, поскольку эти глины, отлагаясь в маточных рассолах водоемов, приобрели соответствующий обменный комплекс. Бром, присутствующий в солях в качестве изоморфной примеси, при повышении давления в системе будет нежелательным компонентом, согласно принципу Ле-Шателье, так как ионы брома имеют больший объем, чем ионы хлора.

Не отрицая возможности сохранения в отдельных случаях седиментационных маточных рассолов, нельзя согласиться с тем, что любой насыщенный подземный рассол, обогащенный магнием и бромом, является седиментационным и что в течение геологического времени ни в соляных

Таблица 67. Состав подземных рассолов (Ташла)

(Содержание выражено: первая строка — г/л, вторая строка — мг-экв)

№ сква- жины	Интервал глубин, м	Геологи- ческий возраст	Удель- ный вес	Общая минера- лизация, г/л	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	НСО ₃ ⁻	Li+	Sr ²⁺
1	815—820	P ₂ ^{kz2}	1,2720	300,325	211,47	0,194	1,078	Не опр.	
				11970	5963,4	4,0	17,7	То же	
	815—820	»	1,2700	355,375	256,419	0,1791	0,976	»	
				14503	7231,8	3,7	16,0	»	
	815—820	»	1,2700	363,149	259,550	0,200	1,4034	»	
				14694,4	7320	4,2	23,0	»	
	815—825	»	1,2620	364,977	261,517	0,065	1,198	0,0882	0,304
				14800	7375,6	1,3	19,6		
	820, фонтан	»	1,2700	355,252	257,000	0,213	1,218	0,0682	0,206
				14545,8	7248,6	4,4	19,9		
5	815	»	1,2520	363,995	261,000	0,450	1,510	0,071	Нет
				14868,6	7370,0	9,4	24,9		
	820, фонтан	»	1,2700	373,7624	261,24	Нет	0,674	0,071	0,206
				14755,4	7337,7		11,0	Не опр.	
	830	»	1,2546	352,5199	251,688	0,7465	1,292	То же	
				14266,8	7036,7	15,5	21,2	»	
	830	»	1,2546	349,020	248,91	0,678	1,403	»	
				14114,2	7020,0	14,1	23,0	»	
	832	»	1,2600	348,718	250,00	0,631	1,251	»	
				1416,9	7051,2	13,1	20,4	»	
8	818	»	1,2559	355,345	252,859	0,748	1,3174	0,0695	0,062
				14377	7131,4	15,6	21,6	Не опр.	
8	818	»	1,2400	345,0148	247,000	0,712	1,481	То же	
	на устье реки			13998,7	6966,5	14,8	24,2	»	
9	833	»	1,2500	347,196	250,000	0,483	1,297	»	
				14152,8	7042,2	10,1	21,2	»	
	833	»	1,2586	356,892	250,0586	4,556	1,400	»	
	833	»		14340,2	7052,4	94,8	22,9	»	
28			Не опр.	Не опр.	178,186	Не опр.	Не опр.	»	
	1160	P ^{kg}	То же	То же	5025,0	То же	То же	»	
	1160	»	»	»	149,8185	»	»	»	
	1160	»	»	»	4225,0	»	»	»	
	1160	»	»	»	161,7862	»	»	»	
					4562,5	»	»	»	

отложениях, ни в связанных с ними рассолах не произошло никаких изменений. Наоборот, все говорит о том, что вследствие весьма замедленного движения подземных рассолов они постепенно замещаются водами

Na+ + K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	B	J-	Br-	Cl/Br	Лаборатория
20,024	60,427	7,132	0,376	0,0116	3,085	69	ОКГЭ
659,8	4969,5	355,9					
17,432	76,789	3,5788	0,609	0,0148	3,929	65	ВНИГНИ
758,1	6314,9	178,6					
20,060	73,700	8,236	0,7659	0,0101	4,165	62	МГУ
872,2	6063,0	412,0					ВНИГНИ
17,990	74,602	9,605	0,400	0,021	3,730	70	ВСЕГИНГЕО
782,2	6135,1	479,3					
12,571	78,000	6,250	0,400	0,085	5,173	50	ВСЕГИНГЕО
546,6	6414,5	311,9					Оренбургнефтегазразведка
14,3357	75,900	10,800	0,685	0,018	3,930	66	ВСЕГИНГЕО
623,9	6243,0	538,0					
39,7484	64,350	7,750	0,400	0,0082	4,062	64	ВСЕГИНГЕО
1728,9	5263,17	386,7					Оренбургнефтегазразведка
25,8126	71,8208	1,2144	0,693	0,009	4,342	58	ВНИГНИ
1166,4	5906,3	60,6					
23,8537	71,620	2,555	0,7544	0,0113	4,5756	54	МГУ
1037,1	5892,5	127,5					ВНИГНИ
20,586	73,750	2,500	Не опр.	0,0088	4,4453	56	ВСЕГИНГЕО
895,0	6065,0	124,7					
26,8587	72,245	1,2157	0,635	0,0096	4,396	57	МГУ, ВСЕГИНГЕО
1166,7	5941,3	60,7					
21,3218	73,000	1,50000	0,400	0,0097	4,5679	54	ВСЕГИНГЕО
927,4	6003,3	74,8					
17,666	75,000	2,750	Не опр.	0,0076	4,336	57	»
768,4	6167,8	137,2					
30,005	68,926	1,9458	0,736	0,0106	4,575	55	»
1404,9	5668,2	97,1	Не опр.				
Не опр.	16,7809	1,4028	То же		1,0	178	МГУ
То же	1380,0	70,0	»				
»	22,0096	1,2024	»		1,4	107	»
»	1810,0	60,0	»				
»	21,4016	1,4028	»		1,4	115	»
»	1760,0	70,0	»				

любого происхождения, которые в результате установления равновесия с соляными отложениями приобретают черты, схожие с седиментационными маточными рассолами.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ЗАСОЛЕННЫХ НИЖНЕКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД
ИРКУТСКОГО АМФИТЕАТРА**

Для исследования состава поровых растворов были отобраны образцы пород с сохранением естественной влажности из ангарской, усольской и мотской свит нижнего кембрия — всего 12 образцов различного минералогического и литологического состава.

Таблица 68. Содержание сульфатов и карбонатов Са и Mg в образцах керна Ангаро-Ленского бассейна

№ образца	Состав породы, %					Содержание гипса и карбонатов кальция и магния, %		
	Нерастворимый остаток	CO ₂	SO ₃	CaO	MgO	CaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃
1	11,38	32,5	9,20	28,07	15,19	15,64	38,72	29,70
2	59,96	7,28	5,42	8,51	4,85	9,21	8,43	6,84
3	12,52	31,98	9,69	27,78	15,19	16,47	37,53	29,60
4	0,70	45,90	0,46	29,52	20,60	0,82	52,14	43,08
5	0,68	46,24	Не опр.	30,10	21,02	—	53,79	43,21
9	1,24	43,00	0,14	52,96	2,08	0,24	94,46	2,68
10	0,26	43,65	0,54	52,38	2,50	0,92	92,92	5,13

Таблица 69. Состав пород, % (Ангаро-Ленский район)

№ образца	Площадь	№ скважины	Интервал глубин, м	Геологический возраст	Характеристика породы
1	Шелонинская	5Б	457,9—476	Cm ₁ ^{ang}	Доломит мелкозернистый
2	»	3Б	504	»	Доломитизированный мергель, засоленный
3	Ермаковская	1Сп	2483—2488	Cm ₁ ^{us}	Доломит
4	Тыреть	11Б	1689—1692	»	Доломит засоленный
5	То же	11Б	1695—1702	»	Доломит
6	»	11Б	2203,7—2210	Cm ₁ ^{md}	Песчаник полевошпато-кварцевый, разномзернистый. Интенсивные эпигенетические изменения
7	»	11Б	2220,7—2233,6	»	Аргиллит, пропитанный гидроокислами железа
8	»	11Б	2236,8—2248	»	Алевролит
9	Марковская	28Р	2142,5—2143,5	Cm ₁ ^{us}	Доломит
10	»	28Р	2143,6—2144,5	»	»
11	»	15Р	2526	Cm ₁ ^{mot}	Алевролит мелкозернистый с гидрослюдистым цементом, преимущественно кварцевые обломки, чешуйки мусковита
12	»	15Р	2530	»	Алевролит

Для характеристики пород в них были определены влажность, содержание карбонатов, органического вещества, пирита и в некоторых образцах — общий состав породы (табл. 68 и 69). Минералогический состав был описан на основании рассмотрения шлифов. Кроме того, в образцах определен общий запас воднорастворимых солей хлора и брома путем отмывания дистиллированной водой до полного удаления хлора. Перед отжиманием образцы кернов увлажнялись и содержание воды вновь определялось. Все эти данные сведены в табл. 68.

Половину исследованных образцов составляют доломиты. Содержание воды в них невелико и в основном зависит от глубины залегания. На глубине около 500 м влажность доломитов более 1%, на глубине свыше 2000 м она составляет менее 0,5%.

Для алевролитов мы не видим связи между содержанием воды и глубиной. Так, наиболее влажные алевролиты (1,5—1,6% воды) залегают на глубине 2500 м.

Обращает на себя внимание высокая засоленность большинства пород, что вполне закономерно для ангарской и усольской свит.

Ангарская свита по разрезу в с. Шелонинское на глубине 487—536 м представляет собой чередование каменной соли, доломитов, мергелей. Такое же чередование пластов наблюдается в разрезе Тыретской скв. 11Б в интервале 940—1837 м, где залегает усольская свита. В Марковском районе усольская свита прослеживается значительно ниже (2108—2245 м); здесь чередуются известняки и доломиты с включениями кальцита и ангидрита. Доломиты местами кавернозные, и трещины заполнены каменной солью. Встречаются прослой каменной соли мощностью до 8 м,

Н ₂ O	СО ₂	Воднорастворимые										
		CO ₂	С _{орг}	FeS ₂	Na	K	Na	K	Cl'	Br	В	Cl/Br
в естественной породе	после увлажнения											
1,31	3,82	32,5	0,51	0,19	He опр.		0,05	0,067	0,54	0,012	0,0025	45
1,24	6,24	7,1	0,16	0,09	1,71	0,166	1,3	0,094	2,57	0,0088	He опр.	292
0,88	5,61	32,0	0,11	0,78	0,31	0,216	0,03	0,03	0,84	0,006	То же	130
0,9	5,28	45,9	0,34	0,1	He опр.		0,68	0,014	1,665	0,0038	0,0008	436
0,44	4,66	46,2	0,1	0,02	То же		0,514	0,28	0,51	0,006	0,0008	85
0,81	5,04	0,14	0,35	0,05	0,085	1,19	0,07	0,04	0,52	0,012	0,0004	43
0,6	3,17	0,04	0,12	0,23	He опр.		0,05	0,03	0,14	0,005	0,0003	30
0,11	5,82	Нет	0,35	0,09	0,085	2,16	He опр.		0,18	He опр.	0,0015	—
0,46	6,84	40,1	1,0	1,37	He опр.		То же		0,38	0,0026	He опр.	145
0,4	5,67	42,72	0,09	0,09	То же		»		1,04	0,0025	То же	416
1,51	6,09	Нет	0,04	0,50	»		»		0,5	0,009	0,0016	55
1,63	6,00	»	0,3	7,0	0,105	1,77	»		0,42	0,0082	0,0025	51

Таблица 70. Состав растворов, отжатых после усадки иници обжарки зерна Аптар-Тенского бассейна
(Содержание выражено: первый столбец — г/кг, второй — мг-экв/кг, третий — экв. %)

№ образца	Минерализация, г/кг	Минерализация в пересчете на анионы, г/кг	Удельный вес	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl / Br	Формула Кирова
1	144,9	437	He imp.	3,186 160,3 6,0	6,303 163,6 6,1	24,228 129,0 45,3	13,849 139,0 42,6	63,692 264,0 98,3	0,906 5,89 0,5	0,359 26,2 0,2	2,162 26,2 1,0	45	Cl 98 M ₄₆ Ca 45 Mg 42 Na 6 K 6
2	283,4	1518	1,22	69,502 3 320,0 65,0	8,139 208,7 4,5	14,747 740,9 16,0	8,165 671,30 14,5	165,34 4362,8 90,5	0,512 10,65 0,2	0,065 » »	1,065 12,57 0,3	164	Cl 100 M ₅₀ Na 65 Ca 46 Mg 15 K 4,5
3	198,7	1470	1,16	51,638 2 240,0 66,1	5,161 132,5 3,9	14,816 739,33 21,8	3,410 280,4 8,2	122,49 3 554,5 92,6	0,299 5,83 0,1	0,099 » »	1,35 11,4 0,3	135	Cl 100 M ₄₉ Na 66 Ca 22 Mg 8 K 4
4	286,9	1895	1,21	94,463 4 108,1 80,3	1,654 42,30 0,9	5,536 279,2 6,0	2,147 176,6 3,8	162,25 4 575,0 99,7	0,245 5,4 0,1	0,540 » »	300 6,76 0,2	300	Cl 100 M ₅₀ Na 89 Ca 6 Mg 8 K 4
5	152,8	1771	He imp.	29,64 1321,0 49,7	3,706 94,78 3,6	21,087 1051,9 39,5	2,336 192,1 7,2	94,57 2 667,0 90,3	0,115 2,38 0,1	0,188 3,08 0,1	1,145 14,33 0,5	83	Cl 99 M ₄₃ Na 50 Ca 40 Mg 7 K 4
6	111,5	755	To acc	7,420 322,76 15,9	2,699 66,67 3,3	21,39 1217,1 60,2	5,053 523,17 20,6	93,387 1 956,8 97,8	0,8467 17,63 0,9	0,138 2,27 0,1	1,689 21,05 1,2	41	Cl 98 M ₄₉ Ca 60 Mg 20 Na 16 K 3
7	59,2	328	»	9,184 369,45 39,0	3,215 82,26 8,0	8,583 428,3 41,2	1,389 114,3 11,1	34,922 981,83 97,0	0,620 13,12 1,3	0,443 7,270 0,7	0,839 10,5 1,0	41	Cl 97 M ₅₀ Ca 41 Na 39 Mg 11 K 8

Таблица 70 (окончание)

№ образца	Минералы	Минералы в пересчете на окислы (в %)	Углеродный вес	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O ₂	Br ⁻	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	Сопоставляемость
8	52,569	287	1,0415	5,977	2,202	8,908	2,016	32,312	0,214	0,000	0,870	37	$\frac{\text{Cl } 98}{\text{Mg } 48 \text{ Na } 28 \text{ Mg } 18 \text{ K } 6}$
9	95,1	1395	1,075	27,58	1,484	6,394	1,049	36,33	1,850	0,402	0,379	150	$\frac{\text{Cl } 97}{\text{Mg } 74 \text{ Ca } 19 \text{ Mg } 5}$
10	229,64	3828	1,1779	82,03	1,377	4,072	0,768	138,67	1,255	0,212	0,367	380	$\frac{\text{Cl } 90}{\text{Na } 91 \text{ Ca } 6 \text{ Mg } 1,6}$
11	85,37	373	He imp	10,11	2,792	11,892	5,285	54,32	0,781	0,198	1,460	54	$\frac{\text{Cl } 98}{\text{Ca } 38 \text{ Na } 28 \text{ Mg } 23}$
12	88,53	349	1,0798	9,159	2,425	18,273	1,963	54,910	0,615	0,000	1,488	46	$\frac{\text{Cl } 98}{\text{Ca } 59 \text{ Na } 25 \text{ Mg } 10}$
13	99,45	He imp.	1,077	8,915	2,652	18,61	2,555	55,67	He imp	»	1,456	49	$\frac{\text{Cl } 100}{\text{Ca } 58 \text{ Na } 24 \text{ Mg } 14}$
				387,8	67,82	927,90	218,65	1508,1	»	»	14,47		
				24,2	4,2	57,9	13,7	90,8	»	»	0,2		

отсюда вполне понятно, что доломиты в ангарской и усольской свитах сильно засолены. В то же время наиболее засоленные породы часто содержат наименьшее количество брома и в связи с этим характеризуются очень высокими отношениями Cl/Br . Очевидно, это объясняется присутствием рассеянных хлористых солей, которые, выпадая из раствора, содержали мало брома.

В отличие от двух верхних в мотской свите нигде не встречены пласты каменной соли. Тыретской скв. 11Б в интервале 2200—2218 м были пройдены кварцево-полевошпатовые песчаники, а ниже до глубины 2302 м — переслаивающиеся пласты песчаников и алевролитов и аргиллитов. То же самое вскрыла марковская скв. 15 Р между 2245 и 2582 м. Однако, несмотря на отсутствие каменной соли в разрезе, изученные образцы пород все же довольно сильно засолены. Следует отметить, что содержание воднорастворимого брома в породах мотской свиты в большинстве случаев выше, чем в образцах ангарской и усольской свит, несмотря на меньшее содержание в них хлора. В связи с этим отношения Cl/Br в мотской свите очень низкие.

В табл. 70 приведены анализы растворов, отжатых из пород после их увлажнения.

В образце 1 ангарской свиты содержится поровый раствор с общей минерализацией 437 г/л (в пересчете на естественную влажность), в которой основную массу составляют хлориды кальция и магния. Рассчитанная минерализация порового раствора не превышает растворимости хлоридов кальция и магния. Это свидетельствует о том, что присутствующие в породе хлористые соли полностью находятся в растворе. То же показывает и отношение Cl/Br в поровом растворе и в водной вытяжке при полном отмывании хлора. В обоих случаях отношение Cl/Br совершенно одинаково и очень низкое (45).

Совершенно иначе выглядит состав раствора, отжатого из образца 2, также относящегося к ангарской свите. Главным компонентом раствора является хлористый натрий. При пересчете на естественную влажность гипотетическая минерализация раствора намного превышает растворимость не только хлористого натрия, но и хлоридов кальция и магния. Отношение Cl/Br значительно выше, чем в растворе 1, но намного ниже, чем в водной вытяжке из данного образца (см. табл. 69). Совершенно ясно, что данная порода содержит значительное количество рассеянного хлористого натрия, который лишь частично растворяется при увлажнении породы до 6%.

Все растворы, отжатые из пород усольской свиты, показывают такую же картину (образцы 3, 4, 5, 9, 10). В них в большей или меньшей степени преобладает натрий, гипотетическая минерализация порового раствора превышает растворимость хлористых солей, отношение Cl/Br повышенное (от 83 до 389). Таким образом, все образцы пород усольской свиты, которые чередуются с пластами каменной соли, содержат то или иное количество твердого хлористого натрия. Различие между отдельными образцами состоит в том, что при сравнительно небольшом засолении увлажнение породы до 5—6% достаточно для того, чтобы рассеянные хлориды натрия полностью перешли в раствор, и тогда отношение Cl/Br в отжатом растворе и в полной водной вытяжке почти одинаково (образцы 3, 5 и 9). В сильно засоленных породах отношения Cl/Br при полном отмывании хлора значительно выше, чем в отжатых после небольшого увлажнения породах (образцы 4 и 10).

Растворы, отжатые из пород мотской свиты, имеют совершенно дру-

гой состав. Все они относятся к хлоридному кальциево-натриево-магниевому типу. При пересчете на естественную влажность общая минерализация природного порового раствора составляет от 287 до 373 г/л, т. е. не достигает предела растворимости хлоридов кальция и магния. Отношения Cl/Br в отжатых растворах и соответствующих полных водных вытяжках почти одинаковые и очень низкие (от 37 до 54). На основании этих данных можно вывести заключение, что, несмотря на значительную в некоторых случаях засоленность мотских пород, присутствующие в них хлористые соли находятся полностью в растворенном состоянии в поровом растворе. Подземные воды, вскрытые в Ангаро-Ленском бассейне на различных глубинах, относятся к высококонцентрированным рассолам. Предельнонасыщенные хлоридно-кальциевые рассолы залегают в трещиноватых доломитах усольской свиты среди пластов каменной соли и ангидритов. В песчаниках мотской свиты были вскрыты хлоридные кальциево-натриевые рассолы меньшей минерализации, сходные по составу с поровыми растворами пород мотской свиты.

По-видимому, вода любого состава, заключенная в порах пород между пластами солей, будет приобретать характер насыщенного рассола, обогащенного бромом и магнием. Мы предполагаем, что межсолевые иркутские рассолы образовались вследствие длительных и однонаправленных процессов взаимодействия пластов солей с водой в зоне весьма замедленного водообмена и влияния образующихся магниевых рассолов на карбонатные породы.

Таблица 71. Состав фракций при повышении давления и температуры, г/кг

№ образца	Фракция	Порода	Засоленность	Cl	Br	Cl/Br	Mg	Na	Mg/Na
<i>При повышении давления</i>									
9	1	Доломит	Слабая	56,33	0,379	150	1,049	27,58	0,038
9	2	»	»	59,19	0,470	125	1,56	28,73	0,043
10	1	»	Сильная	138,67	0,357	389	0,768	82,03	0,0093
10	2	»	»	138,13	0,461	299	0,831	78,54	0,016
8	1	Алеврит	Нет	32,31	0,870	37	2,01	5,98	0,33
8	2	»	»	35,61	0,870	41	2,06	6,78	0,30
12	1	»	»	54,91	1,188	46	1,96	9,159	0,21
12	2	»	»	56,67	1,156	49	2,65	8,915	0,30
<i>При повышении температуры и давления</i>									
2	1	Доломит, мергель	Сильная	165,34	1,005	164	8,16	69,5	0,12
2	2	»	»	159,77	1,019	156	8,75	68,8	0,13
4	1	Доломит	»	162,25	0,540	300	Не определялись То же		
				148,93	0,534	279			

Мотская свита отлагалась ранее усольской в бассейне, не затронутом процессами галогенеза; в связи с этим увлекаемые при седиментации воды не были обогащены бромом и калием (при условии постоянства состава Мирового океана). Между тем наши исследования показали, что все поровые растворы мотской свиты представляют собой крепкие рассолы

с высоким содержанием брома, кальция, магния и калия, близкие по составу к рассолам, заключенным в верхних галогенных свитах, но несколько менее минерализованные. По-видимому, здесь осуществляется почти полное химическое равновесие между соляными отложениями и водами любого происхождения, заключенными в мотских отложениях.

Выше подробно разбиралось влияние давления и температуры на состав образующегося в этих условиях равновесного раствора. В Ангаро-Ленском бассейне температура подземных вод на глубинах, соответствующих залеганию мотской свиты, составляет от 35 до 70° (Пиннекер, 1966). Давление в отложениях мотской свиты также должно быть очень высоким, тем более, что с верхней перми до юрского времени вследствие вулканической деятельности произошло внедрение в верхние слои земной коры громадных масс трапповой магмы.

Все это способствовало формированию рассолов, обогащенных наиболее растворимыми компонентами — магнием и бромом. Что касается большого количества кальция в поровых растворах и в подземных водах, то по всей вероятности, в породе, содержащей карбонат кальция, происходит вторичный процесс доломитообразования.

В табл. 71 приводятся данные фракционного отжатия растворов из пород при повышении давления. Во всех случаях повышение давления способствует выходу брома и магния в раствор, что подтверждает наши выводы о влиянии давления.

ХЛОР И БРОМ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ГЛУБОКИХ ПРОГИБОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ КРУПНЫХ СОЛЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

**(на примере Азово-Кубанского
и Восточно-Предкавказского бассейнов)**

Распределение хлора и брома в подземных водах Предкавказья представляет большой интерес, так как формирование состава вод происходило в сложных геологических условиях под воздействием высоких температур. В связи с нефтеносностью многих горизонтов в районе проводилось бурение в большом масштабе, и состав подземных вод хорошо изучен.

Ниже дается краткая характеристика обоих геологических районов Предкавказья — Азово-Кубанского и Восточно-Предкавказского, а также результаты статистической обработки имеющихся определений хлора и брома в подземных водах.

АЗОВО-КУБАНСКИЙ БАСЕЙН

Азово-Кубанский бассейн на западе и юго-западе окружен водами Азовского и Черного морей, на юге он ограничен водораздельным хребтом Большого Кавказа, а на востоке — Ставропольской возвышенностью; на севере границей служит Ростовский выступ кристаллических пород, который проводится по геологическим признакам.

В пределах Азово-Кубанского бассейна имеется несколько различных физико-географических областей: горная часть, область предгорий и равнинная область, занимающая большую часть территории.

Осадочный комплекс данного бассейна составляют морские, лагунные и континентальные отложения мезокайнозойского возраста. Максимальная их мощность определяется на основании бурения и сейсмических наблюдений в 10—12 км в Западно-Кубанском прогибе и несколько меньшая (6—8 км) — в Восточно-Кубанском прогибе. Все осадочные отложения погружаются в северном направлении от северного склона Кавказского хребта, где имеются их выходы на дневную поверхность.

Описание стратиграфического разреза осадочных отложений заимствовано нами в основном из данных В. Н. Матвиенко.

Геологические условия

Наиболее древние докембрийские породы, являющиеся фундаментом, образуют Ростовский выступ Приазовского блока Украинского щита. Среди них имеются магматические породы (граниты, гранодиориты), метаморфические, а также кристаллические сланцы.

Палеозойские отложения, образующие складчатое основание Западного Предкавказья, были вскрыты бурением в различных районах этой области. Они представлены кристаллическими сланцами, кварцитами, амфиболитами, иногда аргиллитами с прослоями метаморфизованных песчаников и алевролитов, а также пестроцветными осадками песчано-карбонного состава. Встречаются также интрузивные тела палеозойских гранитоидов. Возраст пород от рифей — нижнепалеозойского до пермского.

Триасовые отложения в области северного склона Большого Кавказа представлены известняками (нижний отдел), грубослоистыми, плитчатыми известняками с прослоями аргиллитов (средний отдел) и аргиллитами с пластами песчаников, выше сменяющимися песчаниками и известняками (верхний отдел). Известная до настоящего времени мощность триаса составляет 800 м.

Юрский комплекс широко распространен в южных и юго-восточных районах бассейна, где имеются многочисленные выходы юрских отложений на поверхность. На разведочных площадях Армавирского района, Адыгейского выступа и Ейско-Березанского района бурением были вскрыты отложения нижней и средней юры, представленные аргиллитами с прослоями алевролитов. Предполагаемая мощность этих отложений в центральной части Восточно-Кубанского прогиба должна достигать около 2000 м.

Верхнеюрские отложения, распространенные на Адыгейском выступе Армавирского района и в центральной части Восточно-Кубанского прогиба, разделяются на несколько ярусов различного литологического состава. К келловейскому ярусу относятся главным образом карбонатно-песчаные фракции; в оксфордском ярусе наблюдаются биогенные, чemoгенные и пелитоморфные известняки с незначительными прослоями терригенных пород. Большой интерес, с точки зрения источника хлора в подземных водах, представляет киммериджский ярус; в его разрезе преобладают гипсы, ангидриты и местами пласты каменной соли. Верхняя часть киммериджского и титонский ярус представлены переслаивающимися песчанистыми и глинистыми породами. Максимальная мощность верхнеюрских отложений — 1000—1200 м (Темиргоевская, Бенойская и Кужорская площади).

Нижнемеловые отложения были вскрыты бурением на всей территории Азово-Кубанского бассейна, а в горной его части они выходят на

поверхность. Среди них имеются три основные литолого-фациальные разности: глинисто-карбонатная, глинисто-песчанистая и песчано-глинистая.

На севере Краснодарского края в разрезах скважин Старо-Минской, Ленинградской, Кунцевской, Канеловской, Ново-Покровской и других в верхнеаптских континентальных отложениях имеются туфы и туфопесчаники, а местами и эффузивные образования.

Альбские породы имеют морское происхождение; на Армавирской площади в альбском и аптском ярусах развиты вулканогенно-осадочные образования.

Наибольшая мощность нижнемеловых отложений (700 м) наблюдается в Ейско-Березанском районе

Верхнемеловые отложения состоят из терригенно-карбонатной толщи (в основном сеноман), карбонатной фации и мощной толщи терригенных пород. Наибольшая мощность верхнемеловых отложений (450—600 м) наблюдается в Ейско-Березанском и Тихорецко-Крапоткинском районах.

Палеоценовые отложения сплошь покрывают платформенную часть Азово-Кубанского бассейна, а также прослеживаются в Западно-Кубанском, Восточно-Кубанском прогибах и вдоль северного склона Кавказа. Они имеют различный литологический состав: глинистый с прослоями алевролитов, флишевый карбонатно-терригенный, песчанистый, мергелистый, аргиллитовый и т. д. Максимальная мощность отложений палеоцена установлена на юге борта Западно-Кубанского прогиба, где на площадях Ново-Дмитриевской и Ахтырско-Бугундырской флишевые отложения палеоцена составляют толщу до 1400—1600 м. В центральной части Восточно-Кубанского прогиба отложения палеоцена значительно менее мощны (500—700 м).

Эоценовые отложения подобно палеогеновым имеют разнообразный литологический состав. Распределение их на территории Азово-Кубанского бассейна сходно с породами палеоцена. Зона максимальных мощностей эоцена установлена на южном борту Западно-Кубанского прогиба (600—1800 м), к северу она уменьшается до 200—300 м.

Майкопские отложения были обнаружены повсеместно в Западном Предкавказье. Они представляют собой серые или темно-серые глины с небольшим содержанием алевролитов и песков. Распределение их на территории описываемого бассейна далеко не равномерно. В погруженных частях Западно-Кубанского прогиба и на Тамани мощность майкопа по данным бурения превышает 2000 м, по данным геофизических исследований составляют около 3000 м. В центральной части Восточно-Кубанского прогиба мощность майкопских отложений уменьшается до 1000 м, а на севере Скифской платформы не превышает десятков и первых сотен метров.

Отложения среднего миоцена — плиоцена широко распространены в Азово-Кубанском бассейне. Они залегают под четвертичными отложениями на всей низменной территории района, а в южной части образуют узкую полосу в предгорьях.

Условия залегания и литологический состав этих пород в различных структурно-тектонических элементах неодинаковы.

На южном окончании Восточно-Кубанского прогиба и на Адыгейском выступе неогеновые отложения образуют моноклиналь северо-западного простирания.

Отложения среднего миоцена представлены глинистыми и песчано-алевритистыми породами, причем преобладают первые. В чокракском го-

ризонте имеются рифовые известняки, в караганском — главным образом песчаники. Мощность среднего миоцена составляет 350—400 м. Сарматские отложения общей мощностью 560 м в зонах выхода представлены песчано-алевритовыми породами и известняками-ракушечниками, а при погружении становятся глинистыми.

Мощность отложений плиоценового возраста возрастает с юга на север до 500 м. В Усть-Лабинском районе они представлены в нижней части разреза песчанистыми и глинистыми породами с прослоями известняков-ракушечников, которые сменяются кверху пестроцветными континентальными породами.

В междуречье Пшеха — Псекупс, в восточной части Западно-Кубанского прогиба среди спиритализованных глин чокрака встречаются глыбы доломитизированных брекчиевидных известняков. Караган, сармат и мэотис представлены глинами с прослоями мергелей, песками, галечниками и известняками (мэотис).

По направлению к западу в междуречье Псекупс — Иль миоценовые и плиоценовые отложения представляют собой прибрежные мелководные осадки. К западу от р. Иль до р. Абии на поверхности наблюдаются в основном плиоценовые породы, где преобладают песчаники, конгломераты, трещиноватые доломиты и известняки. В северном направлении по мере возрастания мощности неогена отложения становятся более глинистыми.

На Таманском полуострове миоцен представлен глинами с редкими прослоями доломитизированных мергелей. В отложениях плиоцена внизу преобладают глины, вверху они переходят в песчаную толщу.

Максимальная толща неогена отмечена в осевой зоне Западно-Кубанского прогиба, где она составляет более 3000 м. Среднемиоценовые отложения характеризуются здесь главным образом глинами с прослоями доломитизированных мергелей. Плиоцен представлен в нижней части известковистыми и неизвестковистыми глинами, а в верхней части — чередованием глин и песков.

От Тимаховской ступени и северного борта Восточно-Кубанского прогиба неогеновые отложения непрерывно моноклинально поднимаются к северу, постепенно сокращаясь и частично выклиниваясь. Мощность неогена на юге составляет всего 800—1000 м. Нижние пласты среднего миоцена (чокрак — низы карагана) представлены песчано-алевритовыми породами, сменяющимися глинами карагана — среднего сармата, а затем песками верхнего сармата и мэотиса. В отложениях плиоцена имеются морские осадки (чередование глин и песков) и нерасчлененная континентальная серия в виде песчанистых глин и песков.

Четвертичные отложения, сложенные в основном суглинками и песчано-глинистыми отложениями, широко распространены в Кубанской депрессии равнинной части Западного Предкавказья.

Геотермические условия

(по материалам В. Н. Матвиенко)

В наиболее погруженной части Западно-Кубанского прогиба, где основание осадочного чехла находится на глубине 10—12 км, температура достигает 260—320°. В северной части Азово-Кубанского бассейна (Ростовский выступ Украинского массива) поверхность фундамента, представленного гранитами докембрия, проходит на глубине всего 1,5—2,5 км и температура в основании осадочной толщи не превышает 60—80°. По мере погружения фундамента к югу от Ростовского выступа температура

его поверхности постепенно возрастает. Породы фундамента везде, кроме Ростовского выступа, представляют собой палеозойские и триасовые образования. В пределах Каневско-Березанского вала и Тихорецко-Кропоткинского района кровля фундамента опускается до отметки 3—4 км и температура соответственно увеличивается до 120—140° (Каневская, Челбасская, Березанская, Кропоткинская и другие площади). Восточно-Кубанский прогиб, достигающий в центральной части наибольшей глубины 7—8 км, характеризуется температурой 220° на кровле фундамента (Темиргоевская площадь). Вместе с поднятием пород фундамента температура на его кровле начинает уменьшаться. В юго-восточной части Восточно-Кубанского прогиба (Лабинская площадь) температура составляет 200—180°, в восточной части на площадях Южно-Советская, Чайкинская она падает до 140—128°.

На территории Адыгейского выступа по мере погружения фундамента в северном направлении температура увеличивается до 90—95° на площадях Ширванской и Дагестанской, до 140—177° на Тульской, Майкопской, Великой и других площадях. Аномально высокие температуры наблюдаются на кровле фундамента на территории Армавири-Невинномысского вала, где на глубине 1,5—2 км температура достигает 100—129°. Напомним, что на севере Азово-Кубанского бассейна (Куцевская площадь) на поверхности докембрийских гранитов на тех же глубинах температуры составляют 60—70°.

Характеристика состава подземных вод

В. С. Котов (1959) в Азово-Кубанском бассейне выделяет шесть водонапорных систем: юрскую, нижнемеловую, палеогеновую, чокракскую, сарматскую и мзотическую.

В Азово-Кубанском бассейне каждая из рассматриваемых водонапорных систем имеет выходы на поверхность и поэтому отличается пестротой состава: в каждой имеются как слабоминерализованные гидрокарбонатно-кальциевые и гидрокарбонатно-натриевые, хлоридно-карбонатно-натриевые, так и хлоридно-натриевые воды, сменяющиеся хлоридно-натриево-кальциевыми; иногда среди маломинерализованных вод встречаются сульфатные. Однако юрская водонапорная система несколько выделяется по составу подземных вод. Юрские отложения почти не содержат хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых вод, широко развитых в остальных водонапорных системах. Здесь в основном представлены сильноминерализованные хлоридные воды; в районах активного водообмена преобладают сульфатные и сульфатно-хлоридные воды небольших минерализаций. На Ярославской площади на глубине 2676 м в титоне была вскрыта рассольная хлоридно-кальцево-магниево-натриевая вода с общей минерализацией 414 г/л. Очевидно, это объясняется спецификой состава юрских осадочных пород Азово-Кубанского бассейна. Как уже отмечалось, в верхней юре, в киммериджском ярусе преобладают хемогенные породы, среди которых имеются пласты каменной соли. Каменная соль была обнаружена в Бесслинеевско-Шедокском районе (Иванов и Левицкий, 1960). Эти факты свидетельствуют о том, что верхнеюрское море, по-видимому, обладало повышенной соленостью. Вполне возможно, что в дальнейшем соль будет обнаружена и в других районах Азово-Кубанского бассейна.

В остальных водонапорных системах Азово-Кубанского бассейна в зависимости от условий циркуляции воды преобладают два типа подземных вод: хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый и хлоридно-натриевый.

Согласно Киссину (1964), границами Восточно-Предкавказского бассейна служат: на юге — ось Главного Кавказского хребта, на западе — Эльбруско-Ставропольское меридиональное поднятие, на севере — центральная зона вала Карпинского до Каспийского моря, а восточная граница проходит под дном Каспийского моря. Континентальная часть бассейна имеет общую площадь около 200 000 км².

Восточно-Предкавказский бассейн разделяется по характеру рельефа на горную часть на юге бассейна и равнинную — на севере. Горная часть относится к системе Большого Кавказа. От его подножия полого спускаются к северу плоские наклонные равнины, среди которых в Минераловодском районе выделяется группа лакколлитов. В западной части бассейна расположена Ставропольская возвышенность, которая к востоку переходит в полупустынную Прикаспийскую низменность.

Геологические условия

Палеозойские отложения в районах Озек-Суата и Ачикулака залегают на глубинах 3400—3800 м, к северу (область Манычского прогиба) они погружаются еще глубже, а по направлению к валу Карпинского вновь воздымаются. На Ставропольском поднятии глубина залегания палеозоя значительно меньше (от 1000 до 2500 м).

В Центральном Предкавказье палеозойские отложения относятся к девону и карбону, в Восточном — к карбону и перми. Они представляют собой главным образом различного рода сланцы, а также песчаники, аргиллиты, алевролиты. Среди них имеются и магматические породы.

Отложения нижней юры широко распространены в Центральном Предкавказье, а также в Известняковом и Сланцевом Дагестане. В самой нижней части они имеют песчаниковый и алевролитовый состав с небольшими прослоями аргиллитов. Вышележащие породы нижнеааленского яруса становятся более тонкозернистыми. Наибольшая мощность их составляет 2000 м (в Сланцевом Дагестане). Среднеюрские отложения отсутствуют в Центральном Предкавказье, но широко представлены на северном склоне Кавказа и Восточном Предкавказье. В их составе имеются песчаники, алевролиты и глины. Максимальная мощность средней юры наблюдается в Дагестане (свыше 2000 м); к западу мощность постепенно сокращается и в верховьях Баксана и Кубани составляет всего 250—300 м. В равнинной части Восточного Предкавказья отложения средней юры представлены в нижней части песчано-алевролитовыми и глинисто-мергелистыми породами (келловейский ярус), а выше преимущественно известняками и доломитами (оксфордский, лузитанский, киммериджский и титонский ярусы). Мощность верхнеюрских отложений составляет от 100—200 до 1000 м в верхней части бассейна Терека.

Следует отметить, что в юрских отложениях на глубине более 3000 м в районе между Моздоком и Пятигорском недавно были обнаружены пласты каменной соли.

Нижнемеловые отложения выходят на поверхность на северном склоне Кавказа. В направлении к северу они погружаются. Наибольшая глубина кровли нижнего мела наблюдается в Прикумской области (2600—2900 м). В районе вала Карпинского нижний мел залегает на небольших глубинах. Мощность нижнемеловых отложений составляет несколько десятков метров на Ставропольском поднятии, до 500—800 м в

Озек-Суатской зоне поднятий и более 1000 м в восточной части северного склона Кавказа.

По литологическому составу нижнемеловая толща разделяется на нижнюю терригенно-карбонатную (валанжин, готерив, нижний баррем) и верхнюю терригенную (верхний баррем, алт, альб).

Верхнемеловые отложения обнажаются на северном склоне Кавказа. Они представлены в основном карбонатными породами, а на севере в значительной степени терригенными. Мощность их обычно составляет 200—400 м и только на севере достигает более 1000 м.

Отложения палеогена и эоцена, широко представленные в Центральном и Восточном Предкавказье, выходят на поверхность в виде узкой полосы вдоль северного склона Кавказского хребта. Наибольшая глубина погружения этих отложений на Прикумской равнине составляет 2000—2500 м; в области вала Карпинского они вновь воздымаются до нескольких десятков метров. Среди палеогеновых отложений в основном наблюдаются два типа пород — терригенные и карбонатные.

Эоценовые отложения представлены мергелями, известняками и глинистыми сланцами. В кумской свите имеются битуминозные слоистые мергели. На Ставропольском поднятии в разрезе преобладают песчанистые глины.

На юге, в области обнажения палеоген-эоценовых отложений, мощность их составляет 200—300 м, уменьшаясь до 100—150 м в центральной части территории (районы Озек-Суата, Бажигана) и вновь увеличиваясь до 300—400 м к северу. Наибольшей мощности (846 м) эти отложения достигают в Ипатовской опорной скважине.

Майкопские отложения выходят на поверхность в Северном Дагестане, Черных горах, Малокабардинском и Сунженском хребтах, в районе Минераловодского выступа на Ставропольском плато.

В самой нижней части майкопских отложений залегает хадумский горизонт, представленный карбонатно-глинистыми породами с прослоями алевролитов и остракодового мергеля. Местами песчанистость хадумского горизонта сильно возрастает. Выше хадумского горизонта (нижний майкоп) залегают глины с прослоями глинистых алевролитов и алевролитов, локально сильно обогащенных песчаниками.

В среднем майкопе имеются известняково-доломитовые породы, а также глины с прослоями песчаников. В верхнем майкопе преобладают глинистые породы с прослоями алевролитов и песчаников.

Суммарная мощность майкопской свиты изменяется от 2000 м в Дагестане (местами) до 600—1000 м в предгорьях Кавказского хребта. В Прикумском районе (в центральной части) майкопские отложения имеют мощность 1500—1600 м. На Ставропольском поднятии мощность их значительно уменьшается (в опорной Ипатовской скважине 750 м). По направлению к валу Карпинского мощность майкопа уменьшается до нескольких метров, местами полностью выклиниваясь.

Отложения верхнего и среднего миоцена и плиоцена имеют преимущественно песчано-глинистый состав.

Геотермические условия

Распределение температур по площади и глубине в бассейне Восточного Предкавказья описывается нами на основании данных И. Г. Киссина (1964).

На глубине 500 м на этой территории температура изменяется от 25—34° (Минераловодский выступ) до 55,6° на Невинномысской площади. На Северо-Ставропольской, Пелагиадинской и Александровской площадях наблюдаются высокие температуры — более 50°. Довольно низкие температуры (30—39,5°) были зафиксированы на этой глубине на Прикумской равнине.

В районе вала Карпинского температура изменяется от 30,2° на Манычском поднятии до 44,5° на Каспийском месторождении.

На глубине 1000 м также наблюдается очень пестрая картина распределения температур (приблизительно от 40 до 90°). Самые высокие температуры (более 90°) были зафиксированы на юге, недалеко от

Грозного и на западе в районе Александровского поднятия. Самые низкие температуры наблюдаются близ г. Орджоникидзе. Сравнительно низкие температуры были отмечены в области вала Карпинского. Полоса повышенных температур проходит с запада на восток от Александровского поднятия к Петровскому и Мирненскому поднятиям. Еще далее на восток температура сначала снижается, а затем в районах поселков Красный Камышанник и Каспийский вновь несколько повышается.

На глубине 2000 м температура составляет от 66,4° до 123,6°. Максимумы температур наблюдаются у г. Невинномыска, а также на Журавской и Мирненской площадях. Минимальные температуры были отмечены на Краснополянской площади, в западной части вала Карпинского. Заметна приуроченность высоких температур к центральной широкой полосе, особенно в западной ее части.

Для глубины 3000 м, на основании сравнительно немногих данных, вырисовывается следующая картина. Значения температур колеблются от 101° (южнее г. Моздока) до 160° на Журавском поднятии, к западу от г. Прикумск. В районе Озек-Суата температура изменяется от 133° на юге до 119,5° по направлению к северу (Максимокумская площадь).

Для глубины свыше 3000 м имеются лишь единичные данные замеров температур. На глубине 3750 м на Журавской площади была отмечена максимальная температура — 175°. В районе г. Прикумск (Чкаловская площадь) на глубине 3500 м наблюдалась температура 164,5°, в г. Артезиане на глубине 3521 м — 149,8°, в районе Озек-Суата на глубине 3300 м — 138—141°.

Характеристика состава подземных вод

Большая часть подземных вод Восточно-Предкавказского бассейна, залегающих в различных стратиграфических горизонтах, близка по химическому составу и относится к хлоридно-натриевому и хлоридно-натриево-кальциевому типам. Минерализация этих вод находится в пределах 30—170 г/л, а содержание хлора — 20—100 г/л. В зонах активного водообмена минерализация и общий состав подземных вод изменяются, переходя в сульфатно-натриевые и гидрокарбонатно-натриевые воды небольшой минерализации. Воды этих типов встречаются в совершенно различных стратиграфических горизонтах (верхняя юра, нижний и верхний мел, майкоп); они отражают литологический и химический состав вмещающих пород и возросшую активность водообмена. Этими факторами объясняется также нередкая в этом районе обратимая зональность вод, т. е. понижение минерализации вод вместе с глубиной залегания.

**(СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОПРЕДЕЛЕНИЙ
ХЛОРА И БРОМА
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ПРЕДКАВКАЗЬЯ**

Имеющиеся данные по содержанию хлора и брома в подземных водах Предкавказья были статистически обработаны отдельно по Азово-Кубанскому и Восточно-Предкавказскому бассейнам.

При обработке данных каждого бассейна встал вопрос о принципах разбивки имеющихся материалов. Обычно принято рассматривать каждый водоносных комплекс в отдельности. Однако вследствие геоструктурных условий описываемого района, резкого опускания и воздымания отдельных пластов это представляет ряд неудобств. Один и тот же комплекс может содержать как сильноминерализованные хлоридно-натриево-кальциевые, так и слабоминерализованные гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые или сульфатные воды. Поэтому мы решили разбить материал только по принципу глубины залегания. Этот принцип удобен также с точки зрения оценки влияния температуры на состав подземных вод. Кроме того, таким образом мы можем сравнивать районы с совершенно отличными геологическими и геоструктурными условиями.

Таблица 72. Распределение хлора, брома и температур в подземных водах

Галоген, г/л	Глубина, м	Число анализов	Тип кривой	\bar{x}	S	Mo	Ka	v, %
--------------	------------	----------------	------------	-----------	---	----	----	------

Азово-Кубанский бассейн

Хлор	500—1500	98	Асимметричная с положительной косостью	13,25	11,5	7,5	0,50	90,9
	1500—3000	147	То же	15,8	12,0	7,5	0,69	80,0
	500—1500	85	»	0,085	0,047	0,09	0,10	55,3
	1500—3000	132	»	0,084	0,043	0,007	0,32	51,2

Восточное Предкавказье

Хлор	500—1500	149	Асимметричная	22,3	17,36	15	0,42	77,8
	1500—3000	200	»	35,0	22,89	25	0,43	65,4
	3000	94	Почти симметричная	50,3	17,42	45	0,30	34,6
Бром	500—1500	149	Асимметричная с положительной косостью	0,095	0,044	0,10	0,11	45,4
	1500—3000	146	То же	0,118	0,069	0,10	0,25	58,4
	3000	94	»	0,149	0,078	0,10	0,91	52,3

Распределение температур, °C

Азово-Кубанский бассейн

0—500	102	Асимметричная	27,6	9,26	22,5	0,45	34,7
500—1500	236	Асимметричная с положительной косостью	45,9	15,39	35	0,71	38,5
1500—3000	242	То же	88,2	21,93	70	0,54	24,8

Восточное Предкавказье

500—1500	129	Асимметричная с положительной косостью	55,3	15,0	45	0,69	27,1
1500—3000	119	Асимметричная с отрицательной косостью	109,0	20,62	115	0,29	18,9

Исходя из этого, мы разделили подземные воды Азово-Кубанского и Восточно-Предкавказского бассейнов на четыре интервала по глубинам: 0—500, 500—1500, 1500—3000, более 3000 м. Однако наличие материалов позволило статистически обработать лишь данные Cl и Br по двум интервалам глубин для Азово-Кубанского бассейна и по трем — для Восточно-Предкавказского (табл. 72 и рис. 19—23).

Закономерность распределения содержания хлора и брома в подземных водах двух описываемых районов носит совершенно различный характер. Среднее содержание хлора в водах Азово-Кубанского бассейна

Рис. 19. Гистограмма распределения хлора и брома в подземных водах Азово-Кубанского бассейна на глубинах 500—1500 м

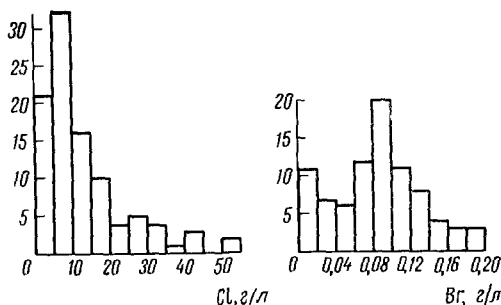


Рис. 20. Гистограмма распределения хлора и брома в подземных водах Азово-Кубанского бассейна на глубинах 1500—3000 м

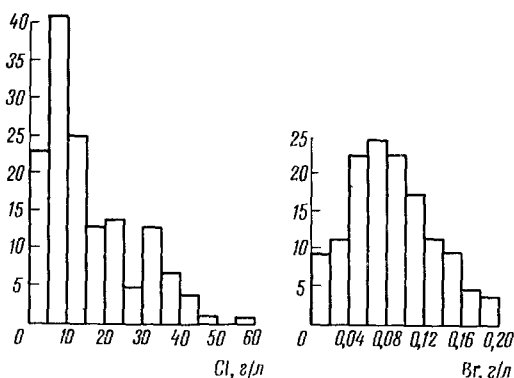
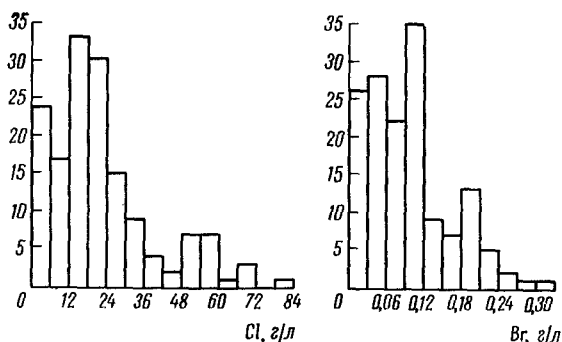


Рис. 21. Гистограмма распределения хлора и брома в подземных водах Восточного Предкавказья на глубинах 500—1500 м



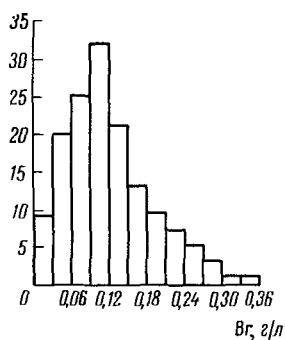
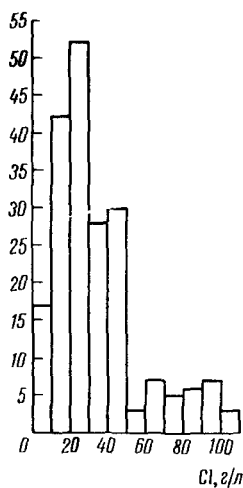


Рис. 22. Гистограмма распределения хлора и брома в подземных водах Восточного Предкавказья на глубинах 1500—3000 м

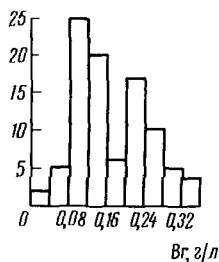
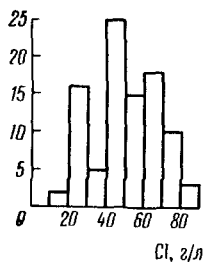


Рис. 23. Гистограмма распределения хлора и брома в подземных водах Восточного Предкавказья на глубинах более 3000 м

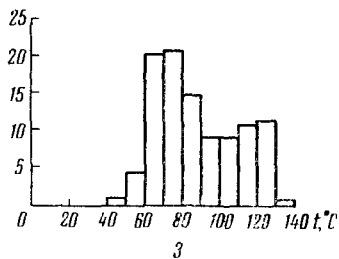
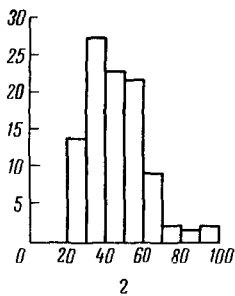
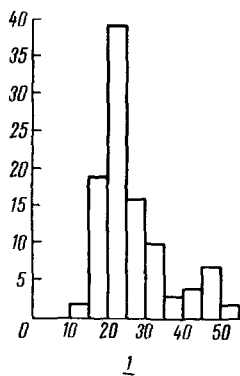
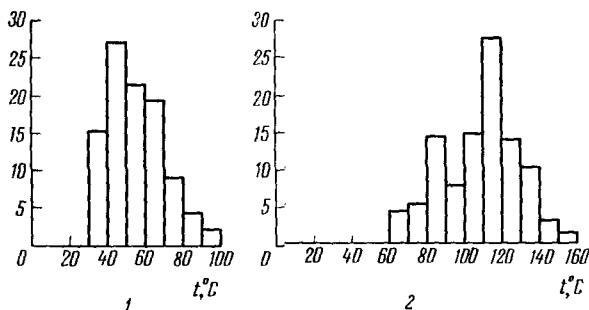


Рис. 24. Гистограмма распределения температур в подземных водах Азово-Кубанского бассейна

1 — 0 — 500 м; 2 — 500 — 1500 м; 3 — 1500 — 3000 м

Рис. 25. Гистограмма распределения температуры в подземных водах Восточного Предкавказья

1 — 500 — 1500 м; 2 — 1500 — 3000 м



в водоносных горизонтах в интервале глубин от 500 до 1500 м и ниже лежащих — от 1500 до 3000 м довольно близко между собой. Наблюдающееся увеличение составляет лишь 2,5 г/л хлора в среднем. Среднее содержание брома в водах на разных глубинах совпадает полностью.

Подземные воды Восточного Предкавказья, залегающие в интервалах глубин от 500 до 3000 м, содержат в среднем намного больше хлора. При этом наблюдается явное увеличение содержания хлора в водах вместе с глубиной залегания. То же самое мы видим и для брома.

Статистическая обработка температурных данных по Предкавказью показывает значительно более высокую нагретость восточной части по сравнению с западной (рис. 24—25).

Переходим к рассмотрению зависимости между хлором и бромом в подземных водах.

На рис. 26—28 графически показана зависимость между хлором и бромом для вод Азово-Кубанского бассейна. Поскольку в этом бассейне имеется очень большое количество подземных вод с высоким содержанием гидрокарбонатов, мы разделили все воды на две группы — хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные. Во вторую группу были отнесены воды с содержанием гидрокарбонатов не менее 0,8 г/л. Как видно на рисунках, точки ложатся с большим разбросом, однако различие между хлоридными и хлоридно-гидрокарбонатными водами выступает достаточно ясно.

В хлоридно-гидрокарбонатных водах при невысоких значениях содержания хлора наблюдается высокое количество брома; в хлоридных водах при тех же и больших количествах хлора содержания брома невелики.

На рис. 29—31, показывающих графически зависимость между хлором и бромом в подземных водах Восточного Предкавказья, также нет определенной закономерности. Однако заметно, что количество брома в водах, как правило, невелико по сравнению с содержанием в них хлора.

Для того чтобы установить уравнение регрессии для хлора и брома в водах Предкавказья, мы провели статистическую обработку данных по методу Шапарова (1965). Результаты приводятся в табл. 73—78.

По Азово-Кубанскому бассейну мы рассчитали уравнение регрессии для вод хлоридно-гидрокарбонатного состава, залегающих в интервале глубин 500—1500 м (определений хлора и брома в хлоридных водах в этом интервале оказалось недостаточно для статистической обработки), и в интервале глубин 1500—3000 м для обеих групп вод — хлоридно-гидрокарбонатных и хлоридных.

По Восточному Предкавказью все расчеты производились только для хлоридных вод, так как определений хлора и брома в водах гидрокарбонатно-хлоридного типа очень мало.

Нами было установлено, что коэффициенты корреляции между хлором и бромом в водах различных типов Предкавказья имеют значения от 0,35 до 0,66. Надежность корреляционной связи проверялась по формуле

$$R_r = r\sqrt{n-1}$$

(при объеме выборки < 30) и по формуле $r > 3\delta_r$, где $\delta_r = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}$ (при объеме выборки > 30). Оказалось, что корреляция между содержанием обоих галогенов в водах действительно существует.

На рис. 32—33 вычерчены прямые, отвечающие уравнениям регрессии, полученным нами для вышеперечисленных групп вод. Прямые, характеризующие хлоридно-гидрокарбонатные воды, дают значительно больший угол наклона, чем прямые, характеризующие хлоридные воды. Кроме того, как показывает уравнение, при $x = 0$, т. е. при отсутствии хлора, в воде уже должно быть 40—50 мг/л брома. Таким образом, в этих водах должен содержаться бром, генетически не связанный с хлором.

Для вод хлоридно-натриевого состава прямые дают небольшой угол наклона. Удивительно совпадают уравнения регрессии для хлоридных вод Азово-Кубанского бассейна в интервале глубин 1500—3000 м и для вод того же состава Восточно-Предкавказского бассейна, залегающих глубже 3000 м. В обоих случаях при нулевом содержании хлора останется лишь около 20 мг/л брома.

Воды Восточно-Предкавказского бассейна в интервале глубин 500—1500 м дают тот же угол наклона, но избыточный бром составляет уже около 40 мг/л.

Весьма интересно проследить уравнение регрессии для хлоридных вод этого же бассейна, залегающих между 1500—3000 м глубины. Прямая дает очень острый угол наклона и пересекает линии более глубоко и менее глубоко залегающих вод.

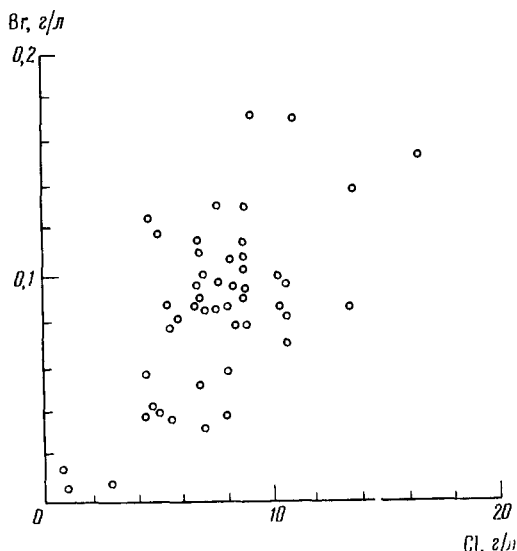


Рис. 26. Зависимость между хлором и бромом в хлоридно-гидрокарбонатных водах Азово-Кубанского бассейна на глубинах 500—1500 м

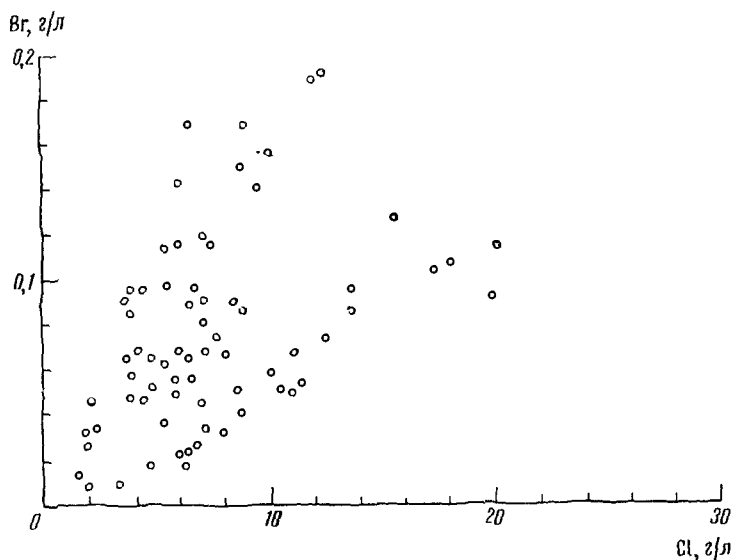


Рис. 27. Зависимость между хлором и бромом в хлоридно-гидрокарбонатных водах Азово-Кубанского бассейна на глубинах 1500—3000 м

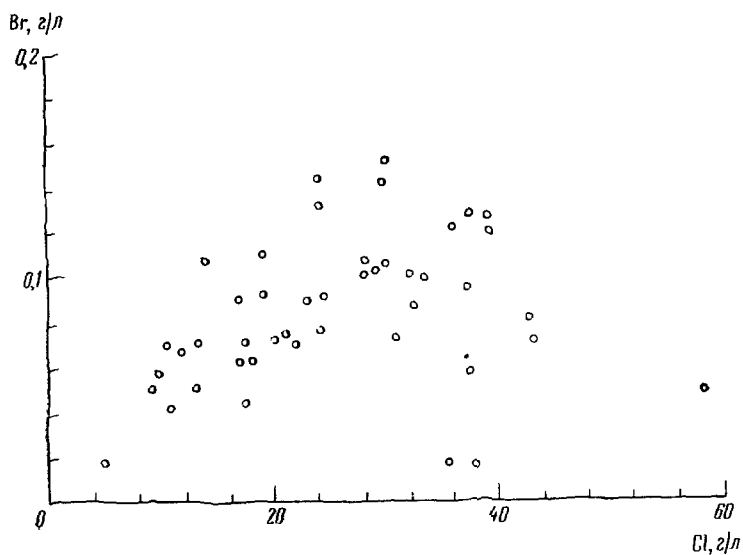


Рис. 28. Зависимость между хлором и бромом в хлоридных водах Азово-Кубанского бассейна на глубинах 1500—3000 м

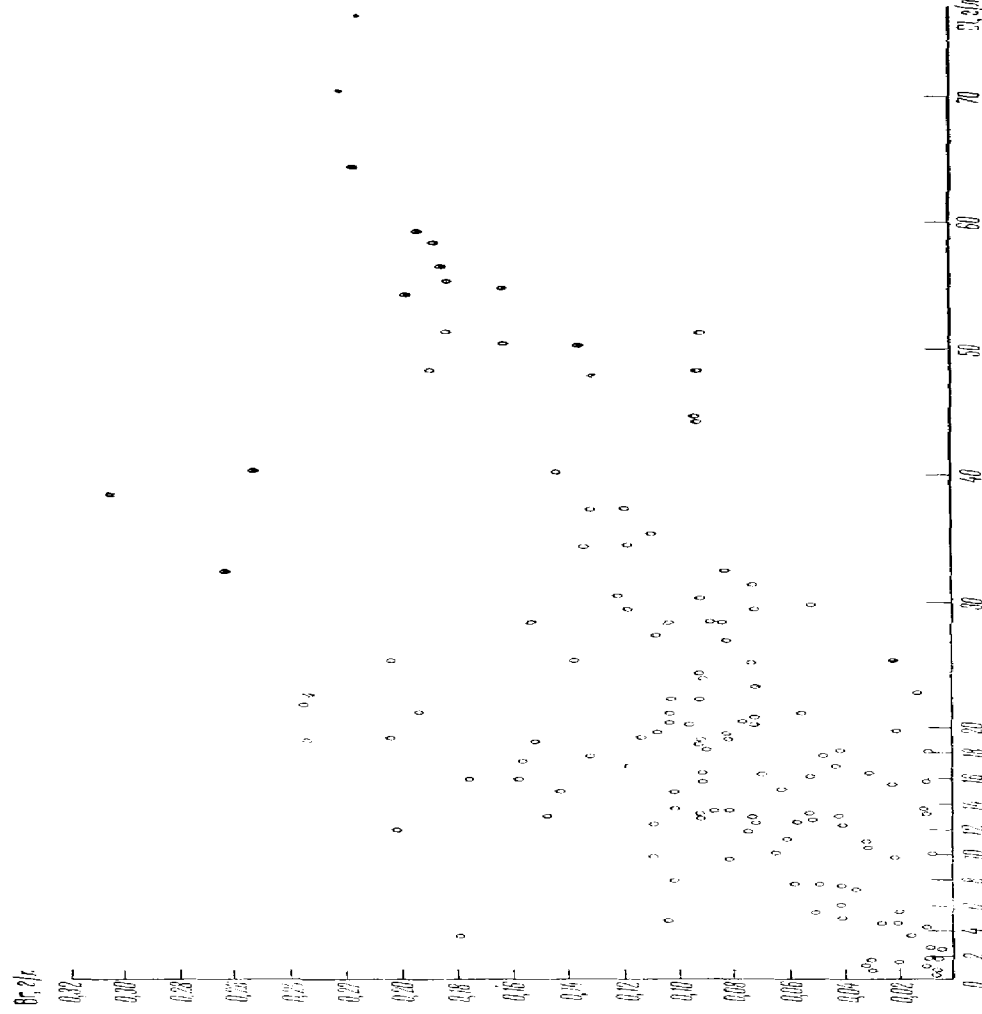


Рис. 29. Зависимость между хлором и бромом в хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатных водах Восточного Предкавказья на глубинах 500—1500 м

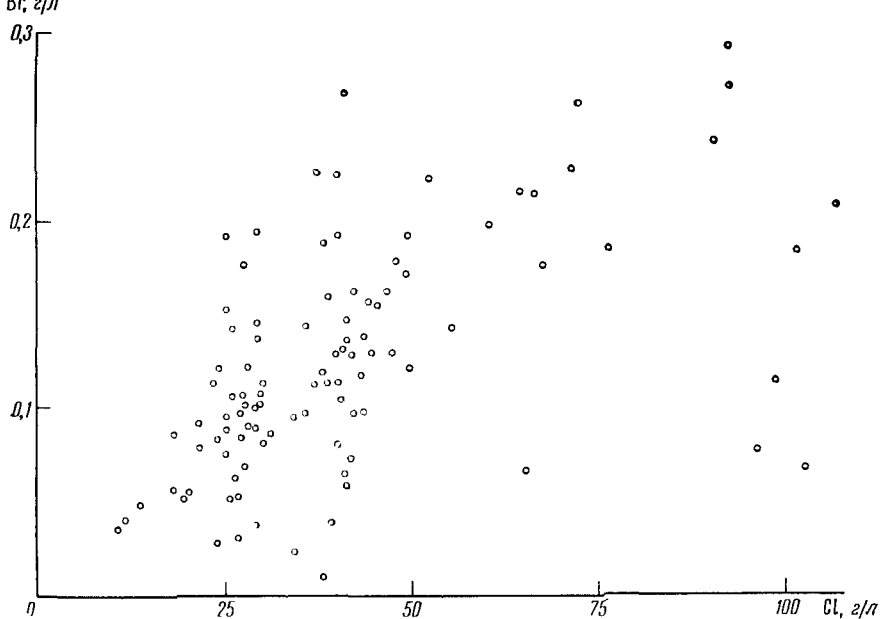


Рис. 30. Зависимость между хлором и бромом в хлоридных водах Восточного Предкавказья на глубинах 1500—3000 м

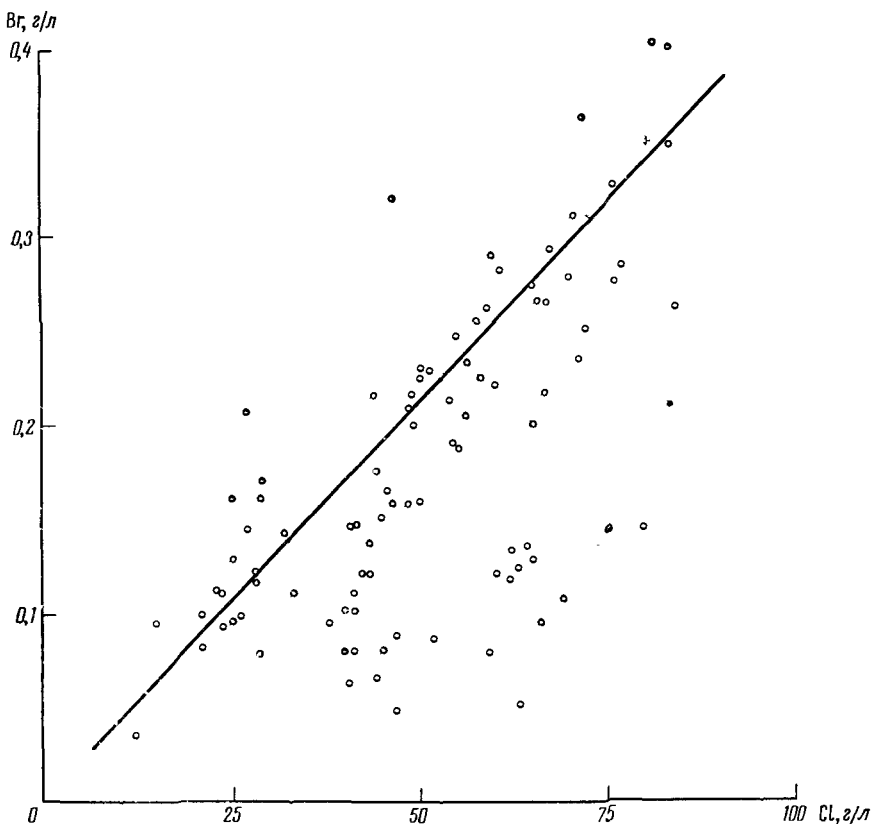


Рис. 31. Зависимость между хлором и бромом в хлоридных водах Восточного Предкавказья на глубинах более 3000 м

Приводим для сравнения средние значения отношения Cl/Br по всем группам вод:

Глубина, м	Состав вод	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$
<i>Азово-Кубанский бассейн</i>		
500—1500	Cl—HCO ₃ —Na	92
500—1500	Все воды	153
1500—3000	Cl—HCO ₃ —Na	103
1500—3000	Cl—Na—Ca	305
1500—3000	Все воды	188
<i>Восточно-Предкавказский бассейн</i>		
500—1500	Cl—Na—Ca+Cl—HCO ₃ —Na	230
1500—3000	Cl—Na—Ca	327
1500—3000	Все воды	296
Свыше 3000	Cl—Na—Ca	337

Как показала графическая проверка (рис. 34, 35) отдельных совокупностей, для большей части групп подземных вод наблюдается нормальное или близкое к нормальному распределение хлора и брома, поэтому среднее арифметическое достаточно характеризует каждую группу.

Все данные свидетельствуют о том, что в водах гидрокарбонатного состава имеется дополнительный источник брома, помимо того брома, который поступает вместе с хлором.

Таблица 73. Хлор и бром в хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых водах (Азово-Кубанский бассейн; глубина 500—1500 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л									n
	0—2	2—4	4—6	6—8	8—10	10—12	12—14	14—16	16—18	
0—0,02	1	1								2
0,02—0,04			2	2						4
0,04—0,06			2	1	1					4
0,06—0,08			3		2	2				7
0,08—0,10			1	7	3	4	1			16
0,10—0,12			1	1	4				1	7
0,12—0,14			1	2	1		1			5
0,14—0,16									1	1
0,16—0,18					1	2				3
n	1	1	10	13	12	8	2		2	49

$$\bar{x} = 8,18 \text{ г/л (Cl — среднее)}$$

$$y = 0,0063 x + 0,0373$$

$$\bar{y} = 0,0883 \text{ г/л (Br — среднее)}$$

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 92$$

$$r = 0,528$$

$$\text{Критерий Романовского } R_r = 3,65$$

**Таблица 74. Хлор и бром в хлоридно-карбонатных водах
(Азово-Кубанский бассейн; глубина 1500—3000 м)**

Бром, г/л	Хлор, г/л										
	0—2	2—4	4—6	6—8	8—10	10—12	12—14	14—16	16—18	18—20	n
0—0,02	1	1	1	1							4
0,02—0,04	1	2	1	4		1					9
0,04—0,06		3	4	2	1	3	1			1	15
0,06—0,08		1	4	3	1	2	1	1	1		14
0,08—0,10		2	2	5	2		2				13
0,10—0,12			1	3				3	1	1	9
0,12—0,14								2			2
0,14—0,16			2		2	1					5
0,16—0,18				1	1						2
0,18—0,20							2				2
<i>n</i>	2	9	15	19	7	7	6	6	2	2	75
$\bar{x} = 8,23 \text{ г/л}$ (Cl — среднее)						$r > 3 \delta_r = 0,3069$					
$\bar{y} = 0,08 \text{ г/л}$ (Br — среднее)						$y = 0,00347x + 0,052$					
$r = 0,346$						$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 103$					
$\delta_r = 0,1023$											

**Таблица 75. Хлор и бром в хлоридно-натриево-кальциевых водах
(Азово-Кубанский бассейн; глубина 1500—3000 м)**

Бром, г/л	Хлор, г/л										
	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30	30—35	35—40	40—45	45—50	n
0—0,02	2			1			1	1			5
0,02—0,04			2								2
0,04—0,06		2	1	1				1			5
0,06—0,08			1		4		2		1		8
0,08—0,10	1			1	2	2	2	1	1		10
0,10—0,12				2		2	1				5
0,12—0,14					1			4			5
0,14—0,16							1				1
0,16—0,18									1		1
0,18—0,20									1	1	2
n	3	2	4	5	7	4	7	7	4	1	44

$\bar{x} = 25,796 \text{ г/л}$ (Cl — среднее)
 $\bar{y} = 0,0845 \text{ г/л}$ (Br — среднее)
 $r = 0,659$
 $R_r = 4,32$

$y = 0,00248x + 0,02$
 $\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 300$

Таблица 76. Хлор и бром в хлоридно-натриевых + хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых водах (Восточное Предкавказье; глубина 500—1500 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л										n
	0—6	6—12	12—18	18—24	24—30	30—36	36—42	42—48	48—54	54—60	
0—0,03	12	2	5	3	1						23
0,03—0,06	6	3	8	4	1						22
0,06—0,09		1	6	7	5	3					22
0,09—0,12	1		7	11	4	2	1	2	2		30
0,12—0,15			3	1	1	2	1		1		9
0,15—0,18	1		3		1				1	1	7
0,18—0,21		1	1	2	1				2	5	12
0,21—0,24				2							2
0,24—0,27						1	1				2
0,27—0,30							1				1
n	20	7	33	30	14	8	4	2	6	6	130
$\bar{x} = 21,415 \text{ г/л}$ (Cl — среднее)						$r > 3 \delta_r = 0,1755$					
$\bar{y} = 0,093 \text{ г/л}$ (Br — среднее)						$y = 0,00254x + 0,0386$					
$r = 0,5772$						$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 230$					
$\delta_r = 0,05849$											

Для того чтобы яснее представить себе источники хлора и брома в подземных водах Предкавказья, следует остановиться на палеогеографических условиях этого района в течение его геологической истории. Изложение этих условий основано главным образом на монографии Н. М. Страхова (1948).

Данных о палеогеографии палеозойской системы Предкавказья чрезвычайно мало, поэтому мы начинаем наш обзор с мезозоя.

В эпоху триаса Предкавказье испытывало непрерывное погружение. В связи с этим еще в начале триаса произошла трансгрессия моря в этом районе. В дальнейшем в триасе сохранился устойчивый морской режим, причем бассейн представлял собой нормальное открытое море. Триасовые отложения сохранились лишь в Азово-Кубанском бассейне в области северного склона Большого Кавказа.

На границе триаса и юры происходило значительное горообразование и накопление континентальных отложений. Позднее образовавшиеся хребты были уничтожены эрозией.

В середине нижней юры вновь началось погружение и в конце нижней юры, а местами в начале средней на Кавказ приходит море, которое затем покрывает всю средиземноморскую зону. К концу юрского периода начинается обратный процесс поднятия и в результате море уходит из района, а образовавшиеся местами лагуны приводят к локальному накоплению хемогенных осадков. Нижний мел характеризуется новой трансгрессией моря, достигающей максимума в начале верхнего мела. Нижнемеловое море было, по-видимому, мелководным, а верхнемеловое — более глубоким и принадлежало к морям открытого типа. Морской бассейн

Таблица 77. Хлор и бром в хлоридно-натриево-кальциевых водах (Восточное Предкавказье; глубина 1500—3000 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л											n
	0—10	10—20	20—30	30—40	40—60	60—70	70—80	80—90	90—100	100—110		
0—0,03	1		2	2							5	
0,03—0,06		5	5	1	1						12	
0,06—0,09		3	9	3	2	1			1	1	20	
0,09—0,12			10	7	7				1		25	
0,12—0,15			5	3	8			1			17	
0,15—0,18			2	1	7	1					11	
0,18—0,21			2	2	1	1	1			1	8	
0,21—0,24				1		1	1			1	6	
0,24—0,27					1		1	1	1		4	
0,27—0,30						1			1		2	
0,30—0,33							1				1	
n	1	8	35	20	27	2	5	4	2	4	3	111

$\bar{x} = 40,23 \text{ г/л (Cl — среднее)}$ $\bar{y} = 0,123 \text{ г/л (Br — среднее)}$ $r = 0,5779$ $\sigma_r = 0,06322$

$r > 3\sigma_r = 0,1896$ $y = 0,00176x + 0,052$ $\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 327$

Таблица 78. Хлор и бром в хлоридно-натриево-кальциевых водах (Восточное Предкавказье; глубина > 3000 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л									
	0—10	10—20	20—30	30—40	40— 0	0—60	60—70	70—80	80—90	n
0—0,04		1		1						2
0,04—0,08			1		3		1			5
0,08—0,12		1	8	4	7	2	3			25
0,12—0,16			4		8	1	5	2		20
0,16—0,20			2		2	2				6
0,20—0,24			1		4	7	3	1	1	17
0,24—0,28						3	3	3	1	10
0,28—0,32							3	2		5
0,32—0,36					1			2	1	4
n		2	16	5	25	15	18	10	3	94
$\bar{x} = 50,32$ г/л (Cl — среднее)					$r > 3\delta_r = 0,2018$					
$\bar{y} = 0,149$ г/л (Br — среднее)					$y = 0,00264 x + 0,016$					
$r = 0,59$					$\frac{Cl}{Br} \sim 335$					
$\delta_r = 0,06725$										

сохраняется до конца верхнемелового периода и переходит в третичное время.

Таким образом, описываемый район в палеогене представлял собой морскую прогибающуюся область. Однако к концу палеогена происходит формирование центральных частей современных хребтов Кавказа, что обусловило значительное накопление осадочного материала в отложениях. Как предполагает большинство исследователей на основании изучения майкопской толщи, в конце палеогена, в майкопское время, морской бассейн был заражен сероводородом.

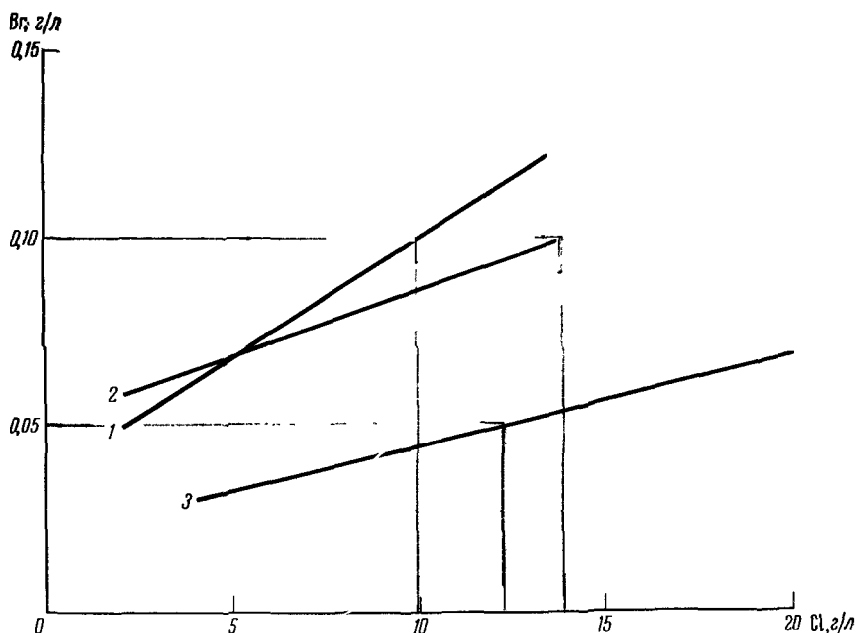


Рис. 32. Прямые, характеризующие корреляцию между хлором и бромом в подземных водах Азово-Кубанского бассейна

1 — к табл. 73; 2 — к табл. 74; 3 — к табл. 75

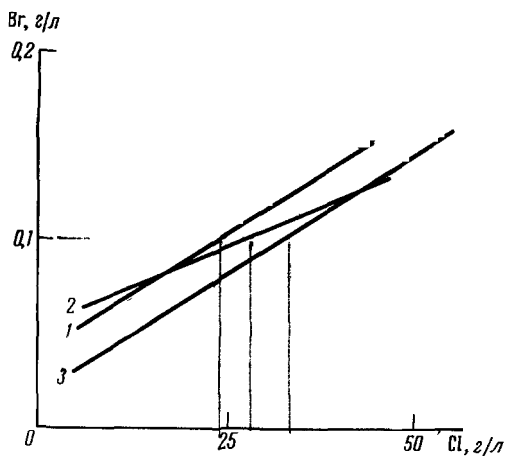


Рис. 33. Прямые, характеризующие корреляцию между хлором и бромом в подземных водах Восточного Предкавказья

1 — к табл. 76; 2 — к табл. 77; 3 — к табл. 78

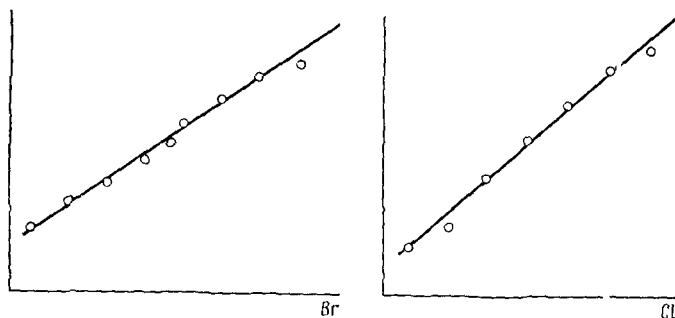


Рис. 34. Графическая проверка нормальности распределения к табл. 70

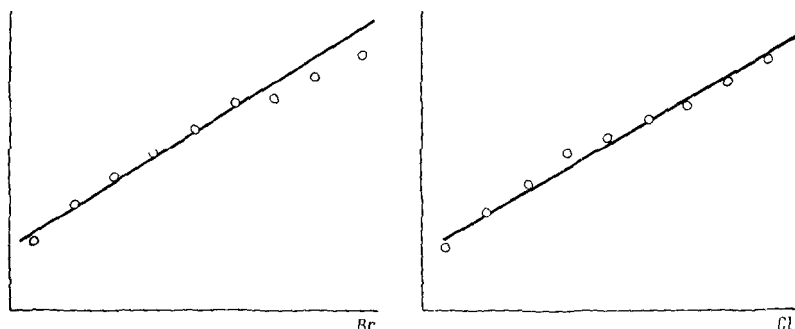


Рис. 35. Графическая проверка нормальности распределения к табл. 71—74

В нижнем миоцене описываемый район не испытывал существенных изменений. В среднем миоцене в связи с поступлением пресных вод с континента произошло опреснение Крымско-Кавказского бассейна. Соленость его была близка к солености современного Черного моря. Предполагается, что придонные воды его также были заражены сероводородом. Вместе с переходом к верхнему миоцену наблюдается тенденция к поднятию описываемого района и регрессии моря, причем соленость его испытывала значительные колебания.

В эпоху плиоцена сначала происходила незначительная трансгрессия моря, которая сменяется интенсивным горообразовательным движением, в результате которого область моря сокращается, образуя черноморский бассейн на месте современной Черноморской котловины и каспийский — на месте Каспийского моря и Прикаспийской низменности. В верхнем плиоцене, по-видимому, только в Кубанской впадине происходили временные и непродолжительные трансгрессии моря за пределы современной границы Черного и Азовского морей.

Рассмотрение геологической истории Предкавказья показывает, что большая часть осадочных пород этого района отлагалась в условиях морских бассейнов нормальной и пониженной солености. Следовательно, минерализация седиментационных вод в среднем должна быть значительно ниже минерализации нормальной морской воды. Внедрение инфильтра-

ционных вод должно еще больше понижать соленость подземных вод. Подсчеты инфильтрационных циклов по методу А. А. Карцева (Карцев, Вагин, 1962) довольно приближенны, и количественно оценить влияние их на опреснение подземных вод невозможно.

Реальными цифрами, характеризующими минерализацию подземных вод Предкавказья, представляются средние данные содержания хлора в подземных водах на различных интервалах глубин. Если в Азово-Кубанском бассейне среднее содержание хлора в подземных водах ниже, чем в нормальной морской воде, то в водах Предкавказья, залегающих на глубинах от 500 до 3000 м, оно значительно превышает соленость морской воды. Это может свидетельствовать о поступлении хлора в подземные воды посредством диффузии хлористых солей. Имеются ли залежи каменной соли на территории Предкавказья? В начале раздела было отмечено, что в Азово-Кубанском прогибе в верхней юре уже давно было установлено присутствие пластов каменной соли небольшой мощности в Беслинеевско-Шедокском районе.

Согласно А. А. Иванову и Ю. Ф. Левицкому (1960), в ангидрито-соляной пачке, кровля которой расположена на глубине 278—600 м, имеется от 1 до 3—4 и более сближенных между собой пластов каменной соли мощностью от 2 до 115 м.

Как отмечают указанные авторы, предварительные данные показывают распространение залежей каменной соли по простиранию формации не менее, чем на 9 км, и по падению до 2 км. Весьма вероятно, что в действительности соляная залежь имеет большие размеры.

Следует напомнить, что в Азово-Кубанском бассейне на Ярославской площади в титоне на глубине 2700 м был вскрыт рассол хлоридно-кальциево-магниево-натриевого состава с общей минерализацией 414 г/л. Содержание брома сравнительно невысокое при такой минерализации — около 0,7 г/л, отношение Cl/Br равно 340. Очевидно, формирование этой воды непосредственно связано с месторождением каменной соли.

Однако средние данные содержания хлора в подземных водах Азово-Кубанского бассейна невелики, а отношение Cl/Br свидетельствует об избытке брома сверх количества, соответствующего нормальной морской воде, особенно в водах гидрокарбонатного состава. Поэтому наиболее вероятно, что хлоридно-натриевые и хлоридно-натриево-кальциевые воды Азово-Кубанского бассейна могут быть как седиментационными морского происхождения, так и смешанными с инфильтрационными, обогащенными хлоридами натрия в результате диффузионных процессов. Этим объясняются повышенные значения Cl/Br в водах данного состава. В формировании вод хлоридно-карбонатного и гидрокарбонатно-хлоридного состава процессы диффузии, по-видимому, не играют роли, так как в противном случае коэффициенты Cl/Br в этих водах должны были бы иметь гораздо более высокие значения.

Состав этих вод показывает, что они могут иметь как седиментационное, так и инфильтрационное происхождение. Работой О. В. Шипкиной установлено, что в современных морских илах, богатых органическим веществом, нередко содержатся иловые растворы хлоридно-гидрокарбонатного состава. При фракционном отжимании илового раствора из современного морского ила с высоким содержанием органического вещества щелочность илового раствора возрастает по мере повышения давления. В водной вытяжке из ила, приготовленной с нагреванием, содержание как гидрокарбоната, так и брома возрастает очень значительно.

Майкопские толщи, как известно, содержат много органического ве-

щества, в геологических условиях Азово-Кубанского бассейна они подвергаются нагреванию, а местами и промыванию; все это способствует разложению органического вещества и переходу в раствор содержащегося в нем брома.

Вполне возможно, как указывалось выше, что в верхней юре, в глубоких частях прогиба, имеются залежи каменной соли, однако диффузионные процессы, по-видимому, еще не смогли затронуть всей толщи палеогеновых отложений.

В Восточном Предкавказье, где представлены главным образом хлоридные воды с повышенным содержанием хлора по сравнению с нормальной морской водой, по-видимому, значительную роль играют процессы растворения и диффузии солей. До сих пор повышение общей минерализации, а также хлор-бромных коэффициентов в подземных водах близ вала Карпинского объясняли влиянием солености отложений по мере приближения к Северному Прикаспию — области солянокупольной тектоники (Киссин, 1964). Однако совсем недавно были вскрыты пласты каменной соли на глубине более 3000 м в верхней юре в южной части Предкавказья между Моздоком и Пятигорском. Вполне возможно, что в дальнейшем бурение на больших глубинах вскроет каменную соль на большом протяжении. По-видимому, высокая минерализация и сравнительно низкое содержание брома в подземных водах Предкавказья объясняются диффузионным выщелачиванием каменной соли.

Различия в составе и минерализации подземных вод Азово-Кубанского бассейна и Восточного Предкавказья, вероятно, объясняются большей глубиной залегания или же малым развитием пластов соли в Азово-Кубанском бассейне.

Как видно из рассмотренных материалов, главную роль в формировании состава подземных вод играет вещественный состав водовмещающих пород. Повышение температуры в каждом конкретном случае может лишь способствовать проявлению состава пород, например в присутствии большого количества органического вещества нагревание способствует его разложению (биохимическому или химическому), в присутствии пластов каменной соли нагревание ускоряет диффузионные процессы.

ХЛОР И БРОМ В ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛАХ В РАЙОНАХ ШИРОКОГО РАЗВИТИЯ СОЛЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

**(на примере Оренбургской области
и Ангаро-Ленского бассейна)**

Подземные рассолы в районах развития соляных залежей по составу можно разделить на две группы: хлоридно-натриевые рассолы, обедненные бромом, с общей минерализацией не выше 270 г/кг, и рассолы более высокой минерализации, обогащенные щелочноземельными катионами и бромом. Формирование первого типа рассолов достаточно выяснено — это характерные воды выщелачивания, образующиеся при растворении соленосных толщ в зонах активного водообмена. С точки зрения физико-химии и термодинамики, этот процесс описан в разделе «Процессы взаимодействия соляных отложений и вод при различных температурах и давлениях».

Вопросы происхождения второго типа подземных рассолов — хлоридно-кальциевых с высокими концентрациями брома — уже в течение многих лет служат предметом дискуссии. Были выдвинуты различные гипотезы формирования этих рассолов, но пока еще ни одна из них не получила общего признания.

За последние годы, благодаря огромному размаху буровых работ на территории Советского Союза, накопился обширный материал по составу подземной гидросферы на различных глубинах земной коры. В результате была отчетливо выявлена приуроченность подземных рассолов к соляным отложениям. Следует отметить, что на эту связь указывал еще Н. К. Игнатович (1948) при рассмотрении гидрогеологии Русской платформы. И. К. Зайцев (1958) при составлении гидрохимической карты СССР обратил внимание на то, что наиболее крепкие подземные рассолы ($> 270 \text{ г/кг}$) залегают лишь в областях распространения соляных отложений. М. Г. Валяшко (1963) сопоставил гидрохимическую карту Зайцева и карту распространения соленосных толщ на территории СССР Фивега, причем пространственная связь между крепкими рассолами и соляными месторождениями стала совершенно очевидной. В 1967 г. на конференции ВСЕГИНГЕО С. И. Смирнов продемонстрировал карту, показывающую приуроченность рассолов к соляным отложениям в масштабе всей нашей планеты.

Этот материал с достаточной убедительностью доказывает, что формирование рассолов прежде всего связано с вещественным составом вмещающих пород. Все гипотезы формирования рассолов, основанные только на физико-химических или физических процессах, способствующих концентрированию подземных рассолов, могут иметь лишь второстепенное значение, в какой-то степени эти процессы усиливают накопление солей в подземных водах, но источник высокой минерализации вод всегда связан с предварительным концентрированием воды в поверхностных условиях, т. е. с процессами галогенеза. Поэтому не будем останавливаться на разборе таких гипотез происхождения рассолов, как гравитационная дифференциация ионов (Филатов, 1956), самодиффузия различных ионов, усиливающаяся под влиянием давления (Самойлов и Соколов, 1957), влияние осмоса (Палей, 1948), концентрирование вследствие подземного испарения (Суслин, 1948; Альтовский, 1964).

В последние годы некоторые исследователи стали поддерживать теорию ювенильного происхождения подземных рассолов (Капченко, 1964; Дерпгольд, 1963а, б). В этом случае, чтобы быть последовательным, следует признать, что и соляные отложения, к которым приурочены рассолы, также имеют ювенильное происхождение (Дерпгольд, 1966). Однако хорошо известно, что содержание хлора в вулканических эксталяциях и в термальных водах вулканических районов обычно очень невелико; в то же время нет никаких данных, позволяющих усомниться в образовании соляных месторождений вследствие процессов галогенеза в поверхностных условиях.

Из всех гипотез происхождения рассолов только две устанавливают генетическую связь между подземными рассолами и продуктами галогенеза — седиментационная и инфильтрационная теории.

Согласно седиментационной теории, рассолы, обогащенные щелочно-земельными катионами и бромом, отождествляются с маточными рассолами, образовавшимися на последних стадиях галогенеза и захороненными вместе с соляными отложениями. Различные ученые, признающие седиментационную теорию в целом, во многом не согласны между собой.

Так Каменский (1958), Овчинников (1958), Зайцев (1958, 1960) и другие признают наряду с седиментационными участие инфильтрационных вод в формировании глубинных рассолов. Другие исследователи, из которых наиболее крайним представителем является Валяшко, стоят за «чистоту» седиментационных вод.

Наиболее слабым местом седиментационной теории в чистом виде следует признать присутствие крепких рассолов такого же типа, как маточные, в подсолевых толщах, где они не могут быть сингенетичны с вмещающими породами. Как известно, М. Г. Валяшко и А. И. Поливанова (1963) объясняют присутствие этих рассолов в подсолевых толщах струйчатым переливом рассолов с высоким удельным весом в наиболее глубокие впадины рельефа.

Сторонники инфильтрационной теории считают, что основная роль в формировании ресурсов и состава глубинных рассолов, обогащенных щелочноземельными катионами и бромом, принадлежит инфильтрационным водам. Основным доводом в пользу этой теории служит тезис о движении подземных вод и водообмене, охватывающем всю толщу осадочных пород (Макаренко, 1948; Силин-Бекчурин, 1949, 1959 и многие другие). Между выразителями крайних точек зрения на седиментационное или инфильтрационное происхождение глубинных рассолов есть много сторонников промежуточных теорий, признающих участие тех и других вод в их формировании.

Все эти точки зрения не раз публиковались и комментировались в печати, и мы не будем на них останавливаться.

Многие авторы делали попытки рассчитать скорость движения глубинных рассолов. В Ангаро-Ленском бассейне скорость движения рассолов составляет 1—9 см/год, на востоке Русской платформы — 0,6—31 см/год, в Прикаспийской низменности — до 37 см/год (Пиннекер, 1966). Согласно Гатальскому (цит. по Пиннекеру, 1966), эти результаты занижены и действительная скорость движения глубоких вод Русской платформы достигает 100—500 см/год.

Конечно, эти расчеты условны, и поэтому полученные данные имеют лишь ориентировочное значение, однако движение глубинных рассолов и их инфильтрационное происхождение подтверждаются различными косвенными данными.

Как известно, изотопный состав поверхностных вод находится в зависимости от условий их формирования (атмосферные и речные воды содержат меньше тяжелых изотопов, чем морские, в связи с фракционированием изотопов в морской воде при испарении). Поэтому многие исследователи пытались вывести заключение о происхождении подземных вод на основании их изотопного состава.

К сожалению, большинство полученных данных характеризует лишь общую изотопную плотность воды, которая зависит от содержания обоих тяжелых изотопов — дейтерия и тяжелого кислорода O^{18} . В настоящее время установлено, что плотность подземных вод в зоне активного водообмена близка к плотности речных вод. В зонах замедленного водообмена плотность подземных вод обычно возрастает; для вод Узбекистана, согласно Уклонскому с соавторами (1965), максимальная плотность достигает + 7,6 γ, для вод юго-западной части Русской платформы + 8,4 γ (Бабинцев, 1961). Особенно высока плотность термальных вод, достигающая в отдельных случаях + 21γ (у гейзеров Йеллоустонского парка).

Подземные рассолы Ангаро-Ленского бассейна, залегающие на глубинах до 500—800 м, обладают небольшой плотностью, близкой к нормаль-

ному речному-стандарту (от $-0,64 + 82\gamma$; Пиннекер, 1964). Плотность рассолов, залегающих в интервале глубин 1000—3000 м, варьирует в значительных пределах. Наибольшая плотность (от $+1,28$ до $+9,92 \gamma$) наблюдается в рассолах соленосных отложений карбонатной и галогенной формаций. Рассолы нижележащей терригенной формации (глубина 2200—2655 м) характеризуются пониженной плотностью, близкой к нулю, за исключением одного образца.

Полученные данные легко объясняются лишь в отношении подземных вод зоны активного водообмена — ясно, что эти воды инфильтрационного происхождения. Что касается происхождения рассолов с повышенной изотопной плотностью, то для решения этого вопроса необходимо иметь данные раздельного распределения дейтерия и тяжелого кислорода. Недавно Клейтон, Фридман (Clayton a. o., 1966) произвели раздельное определение изотопов в 95 образцах подземных вод. Эти образцы были отобраны в четырех нефтяных районах Северной Америки, где имеются также галогенные отложения — соляные или ангидритовые (Иллинойс, Мичиган, Альберта, Мексиканский залив). В работе приводятся также данные температуры воды и общей минерализации. Наиболее крепкие рассолы были вскрыты в Мичигане, где общая минерализация достигает 480 г/л (в большинстве случаев — около 350 г/л), в трех остальных районах минерализация вод значительно ниже (максимальная 100—180 г/л). Наиболее высокие температуры наблюдаются в водах бассейна Мексиканского залива — от 63 до 143° . В остальных максимальная температура не превышает $80-90^\circ$, а минимальная — около 9° (Мичиганский бассейн).

Оказалось, что накопление дейтерия и тяжелого кислорода в подземных водах происходит различным образом. Содержание дейтерия в водах каждого бассейна варьирует незначительно; зависимость между общей минерализацией и количеством дейтерия в водах не наблюдается. Содержание тяжелого кислорода в водах повышается вместе с возрастанием общей минерализации. Характер распределения обоих изотопов в отдельных рассолах Мичиганского бассейна хорошо виден на прилагаемом графике (рис. 36), составленном Клейтоном и др. Концентрация дейтерия ($\delta D, \%$) выражена по отношению к стандарту морской воды:

$$\delta D, \% = \frac{D/H_{\text{обр.}} - D/H_{\text{станд. м. в.}}}{D/H_{\text{станд. м. в.}}} \cdot 100.$$

Концентрация тяжелого кислорода также отнесена к стандарту морской воды и выражается следующей формулой:

$$\delta O^{18}, \% = \frac{O^{18}/O^{16}_{\text{обр.}} - O^{18}/O^{16}_{\text{станд. м. в.}}}{O^{18}/O^{16}_{\text{станд. м. в.}}} \cdot 1000.$$

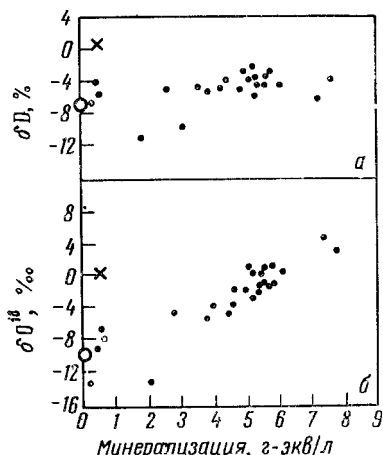
Мы приводим график только для Мичиганского бассейна, так как минерализация вод этого бассейна наиболее велика, и воды всегда, как отмечают авторы, имеют хлоридно-кальциевый состав. На рис. 36 видно, что содержание дейтерия в этих водах всегда ниже содержания дейтерия в морской воде и довольно близко к данным современных метеорных вод этого района, несколько отклоняясь в сторону повышения. В противоположность этому количество тяжелого кислорода в подземных рассолах почти всегда намного превышает данные для метеорных вод Мичиганского бассейна и в некоторых случаях (в рассолах с наибольшей концентрацией) превышает содержание тяжелого кислорода в морской воде. В водах

остальных бассейнов характер зависимости остается таким же, но абсолютное содержание дейтерия и тяжелого кислорода несколько изменяется.

В результате авторы приходят к заключению, что содержание дейтерия в подземных водах ближе отражает условия их происхождения, так как

Рис. 36. Изотопный состав подземных рассолов Мичиганского бассейна

а — водород, б — кислород. Крестики — морская вода, точки — подземные рассолы, кружочки — современная метеорная вода (Clayton, 1966)



оно лишь в незначительной степени может изменяться под влиянием процессов обмена и фракционирования. Следует отметить, что в случае обмена между H_2S и H_2O вода может только обогащаться дейтерием. Незначительные отклонения в содержании дейтерия в подземных водах от содержания его в местных метеорных водах приводят авторов к выводу, что происхождение вод рассолов главным образом местное метеорное. Авторы предполагают, что это древние инфильтрационные воды плейстоценового и более древнего возраста.

Что касается тяжелого кислорода, то авторы объясняют накопление его в подземных рассолах обменом между водами и карбонатными породами. Лабораторные исследования показали, что обмен кислородом между водами и карбонатными породами происходит гораздо интенсивнее, чем между водами и силикатами, причем очень большое влияние на обмен оказывает повышение температуры.

На основании вышеизложенного можно предположить, что высокая плотность рассолов Ангаро-Ленского бассейна, залегающих в карбонатных породах, по всей вероятности, также объясняется накоплением тяжелого кислорода вследствие обмена между водой и карбонатами при повышенной температуре.

Таким образом, изотопный состав подземных рассолов не подтверждает гипотезу об их идентичности с маточными рассолами.

Данные, характеризующие общий баланс хлора и брома в реках и в море, также свидетельствуют о движении глубинных рассолов, обогащенных бромом. Как известно, подземные воды в зонах активного водообмена сильно обедняются бромом при процессах выщелачивания соляных отложений — отношения Cl/Br в них обычно очень высокие — порядка 1000 и более. В результате в речных водах этих районов отношение Cl/Br также повышается. Однако в среднем для всего речного стока по Советскому Союзу отношение Cl/Br составляет 370, т. е. немного превышает это отношение в морской воде. Следовательно, должна существовать разгрузка

глубинных рассолов, обогащенных бромом, в результате которой баланс хлора и брома в морской воде уравнивается. Эта разгрузка может осуществляться частично на дне рек (Пиннекер, 1966), в виде восходящих источников, воды которых в конечном счете также попадают в речную систему, и, наконец, непосредственно на дне океанов и морей.

Следует отметить такой факт. На дне Красного моря на глубине 2000 м от поверхности моря и около 150 м выше дна были обнаружены выходы рассолов с температурой 56° и минерализацией 310 г/л (Miller а. о., 1966). Миллер с соавторами пришли к заключению, что здесь происходит разгрузка глубокой термальной воды неизвестного происхождения. К сожалению, содержание брома в рассолах не определялось, но высокая температура и низкая отметка выхода свидетельствуют об их глубинном происхождении и вероятном обогащении бромом.

Как известно, движение глубинных рассолов характеризуется чрезвычайно медленными темпами. Так, Макаренко (1948 а, б) дает величину подземного стока для глубинных рассолов в 10 000 раз меньшую, чем в зоне активного водообмена. Однако в смысле баланса хлора и брома следует учесть колоссальную концентрацию этих элементов в глубинных рассолах, так что малое количество самого раствора компенсируется массой растворенных веществ.

Таким образом, такие косвенные данные, как изотопный состав глубинных рассолов и общий баланс хлора и брома, приводят нас к выводу, что маточные рассолы не могут неподвижно сохраняться в глубоких горизонтах. Сохранение их возможно лишь в особых условиях в виде локальных линз.

Не лишено вероятности предположение, что они не полностью вытеснены инфильтрационными водами и в какой-то доле принимают участие в формировании глубинных рассолов.

Переходим к рассмотрению фактического распределения хлора и брома в подземных рассолах Ангаро-Ленского бассейна и Оренбургской области.

ОРЕНБУРГСКАЯ ОБЛАСТЬ

Геологические условия Оренбургской области изложены в основном по работе М. Ф. Свищева (1961). Территорию Оренбургской области он разделяет на северо-западную и юго-восточную. К северо-западной части относится приподнятая юго-восточная часть Русской платформы, частично Прикаспийская впадина и Предуральский прогиб, где происходит глубокое погружение фундамента и отложена мощная толща осадочных пород. В юго-восточной части, находящейся в зоне складчатого Урала, на поверхности залегают главным образом древние палеозойские и допалеозойские сложно дислоцированные и метаморфизованные толщи осадочных и вулканических пород; позднейшие образования имеют лишь незначительную мощность.

Эти два крупных района Свищев разделяет на ряд мелких, которые мы не будем перечислять.

Геологические условия

Как отмечает Свищев, геология этой области изучена еще далеко не достаточно. В геологическом разрезе отмечены породы докембрийского кристаллического фундамента и платформенного покрова, сложенного доде-

вонскими, девонскими, каменноугольными и пермскими, а в южных районах также мезозойскими и третичными отложениями.

В разрезе отложений палеозоя значительно преобладают карбонатные породы. Суммарная мощность отложений 1500—2000 м и более. Поверхность территории преимущественно сложена верхнепермскими и мезозойскими отложениями. Общая мощность платформенного покрова, по данным бурения, составляет от 1867 м (Егоровка) до 3323 м и более (Султангулово).

Кристаллический фундамент платформы вскрыт только на сводах — Татарском и Оренбургском. Поверхность фундамента очень неровная, причем самая верхняя его часть обычно разрушена.

Бавлинские отложения де в о н а выполняют впадины рельефа кристаллического фундамента в северной части области; в наиболее приподнятых участках Татарского и Оренбургского сводов они полностью отсутствуют. Нижнебавлинские отложения, представленные главным образом песчаниками, относятся к континентальной формации. Они накапливались во впадинах кристаллического фундамента в виде делювиальных продуктов коры выветривания и аллювиальных образований.

Верхнебавлинские отложения — это песчаники и алевролиты, образовавшиеся, по всей вероятности, в прибрежных лагунно-морских условиях.

В Оренбургской области представлен средний и верхний девон. К среднему девону относятся эйфельский и живетский ярусы. В эйфельском ярусе разделяют пестроцветную толщу глинисто-песчаных пород, нижнебийский горизонт, состоящий из песчаного пласта и пачки карбонатных пород, и верхнебийский горизонт, сложенный чаще всего карбонатными породами с редкими прослоями глин.

Живетский ярус состоит из воробьевского, старооскольского и муллинского горизонтов с суммарной мощностью от 72 до 130 м. В составе их имеются песчаники, глины, известняки и алевролиты.

В начале эйфельского времени девонское море трансгрессировало на запад, но оно не покрывало полностью западную и северную часть территории, а также отдельные участки Оренбургского свода, где господствовали континентальные условия.

Верхний девон, разделяющийся на франкий и фаменский ярусы, широко представлен на территории Оренбургской области.

В франком ярусе различаются нижний, средний и верхний подъярусы.

В нижнефранском подъярусе в пашийское время отлагались мелководные морские терригенные осадки, преимущественно песчаники; в киновокское время вследствие некоторого углубления бассейна наряду с терригенными алевролитово-глинистыми породами осаждались и карбонаты.

Среднефранский подъярус характеризуется однообразием литологического состава пород, представленными глинисто-карбонатными морскими отложениями. Морской бассейн, вообще мелководный, был более глубоководным в середине этого периода.

В верхнефранском подъярусе наблюдаются известняки и доломиты с редкими небольшими прослоями глин.

Фаменский ярус в нижней части (нижнефаменский подъярус) сложен доломитами и известняками. Локально наблюдаются включения ангидрита (Большекинельский вал) и тонкие прослои глин. Верхнефаменский подъярус отличается преобладанием известняков, иногда доломитизированных, с прослоями глин и ангидритов.

В каменноугольных отложениях выделяются три отдела: нижний, средний и верхний.

Нижний карбон, в свою очередь, разделяется на турнейский, визейский и намиорский ярусы.

Турнейский ярус, представленный несколькими горизонтами, в нижней части сложен доломитизированными известняками, частично доломитами с редкими прослоями глин, в верхней части известняками, органогенно-обломочными и пелитоморфными, в различной степени глинистыми, доломитизированными, перекристаллизованными. Эти карбонатные породы образовались в условиях открытого моря.

Визейский ярус разделяется на три подъяруса: нижний, которому соответствует малиновский подгоризонт, средний — яснополянский подгоризонт и верхний, состоящий из окского и серпуховского подгоризонтов.

Отложения малиновского подгоризонта распространены ограниченно. Они отлагались в опресненном бассейне с восстановительной обстановкой и состоят преимущественно из глин.

Яснополянский подгоризонт в нижней части (угленосный горизонт) по литологическому составу очень сходен с малиновским подгоризонтом, и обычно они выделяются вместе в терригенную толщу нижнего карбона. Формирование толщи происходило вначале в условиях некомпенсированного прогибания участков дна морского бассейна со спокойным характером седиментации. Позднее снос терригенного материала усилился при общем регрессивном развитии морского бассейна в пределах впадины. В результате образовался мелководный бассейн, сильно опресненный за счет развития на бортах впадины речной сети.

Как показывает темный цвет аргиллитов и наличие органических остатков, в придонном слое бассейна существовали застойные восстановительные условия. На участке прогибания дна морского бассейна, вероятно, существовало постоянное течение, переносившее вначале глинистые илы, а затем более грубый обломочный материал.

Тульский горизонт по составу и условиям образования служит переходом от угленосного горизонта к нижней части окского подгоризонта.

Окский подгоризонт состоит из трех горизонтов, представляющих собой толщу карбонатных пород: в нижней части преимущественно органогенных известняков, в средней и верхней частях с преобладанием доломитов.

Серпуховский подгоризонт на большей части территории также представлен карбонатными породами. В нижней части преобладают трещиноватые доломиты с редкими прослоями известняков. Верхняя пачка состоит обычно из перекристаллизованных доломитов с редкими прослоями глин и мергелей.

Мощность визейского яруса в целом увеличивается в южном направлении от 289 до 556 м.

Намиорский ярус изучен очень слабо; он состоит в основном из известняков органогенно-обломочных, доломитизированных и местами ангидритизированных.

В среднем отделе карбона выделяют башкирский и московский ярусы.

Башкирский ярус представлен толщей органогенно-обломочных известняков, в значительной степени доломитизированных, с прослоями доломитов и глин. В районе Байтугана известняки пористые и кавернозные. В связи с циркуляцией подземных вод здесь произошла вторичная доломитизация, окремнение и сульфатизация. В Самаркинском районе в толще известняков в значительном количестве имеются доломиты, встречаются включения гипса и ангидрита. Осадки башкирского яруса отлагались в мелководной части открытого моря.

Московский ярус разделяется на верейский, каширский, подольский и мячковский горизонты. В верейском горизонте наблюдаются два типа фаций: прибрежные карбонатно-терригенные отложения мелководья и карбонатные отложения открытой части моря. Каширский горизонт представлен известняками и доломитами, отлагавшимися в открытой части морского бассейна, продолжающего верейскую трансгрессию.

Подольский и мячковский горизонты сложены схожими однотипными карбонатными породами: органогенно-обломочными известняками, иногда окремнелыми доломитизированными, и доломитами; преобладают известняки.

Верхнекаменноугольные отложения представлены однотипными карбонатными породами — известняками и доломитами, образовавшимися в условиях мелющего морского бассейна. В южном направлении наблюдается замещение известняков доломитами при некотором увеличении общей мощности верхнего карбона.

Пермские отложения изучены более детально. Они повсеместно распространены в пределах Оренбургской области и на значительной площади выходят на дневную поверхность.

В пермской системе выделяются два отдела — нижнепермский и верхнепермский.

В нижнепермском отделе имеются четыре яруса: ассельский, сакмарский, артинский и кунгурский.

Ассельский ярус представлен известняками, окремнелыми и глинистыми, местами органогенными, и доломитами, содержащими прослойки и включения гипса и ангидрита. В районах Пилюгино, Бузулука и Сорочинска доломиты, неравномерно ангидритизированные, имеют большое распространение, причем известняки здесь в различной степени доломитизированы.

Сакмарский ярус состоит из тастубского и стерлитамакского горизонтов. Из них первый характеризуется карбонатно-сульфатным составом пород с преобладанием доломитов, гипсов и ангидритов, а второй — преимущественно карбонатным составом. Преобладают доломиты, частично наблюдаются органогенно-обломочные известняки. В южной части области стерлитамакский горизонт представлен переслаиванием мощных пакетов ангидритов и доломитов.

В сакмарское время, по-видимому, происходило дальнейшее прогрессирующее обмеление морского бассейна, в котором отлагались осадки. Наибольшее погружение испытывал район Бузулука, что обеспечило накопление наибольшей толщи отложений в этом районе.

В *артинском* ярусе наиболее распространены доломиты, местами известковистые; среди них встречаются прослои мергелей и чаще ангидритов. Наблюдается закономерное изменение литологического состава артинских отложений в восточном направлении — постепенное уменьшение роли сульфатов.

В Предуральском прогибе состав сакмаро-артинских отложений изменяется в широтном направлении. В восточной части прогиба близ западного склона Урала залегают терригенные прибрежные осадки, сменяющиеся к западу более мелководными глинисто-карбонатными породами занимающими центральную часть прогиба. В западной части прогиба наблюдаются карбонатные отложения с широким развитием рифогенных массивов.

Кунгурский ярус состоит главным образом из галогенных пород, причем здесь выделяются филипповский горизонт и иренская свита. Эти

отложения отсутствуют на крайнем севере Оренбургской области, а несколько южнее имеется только нижняя свита.

На основании изучения Бузулукской опорной скважины, филипповский горизонт представляет собой ангидритово-доломитовую толщу. К северу в филипповском горизонте породы представлены плитчатыми доломитами с прослоями доломитизированных мергелей. В соседних восточных и северо-восточных районах Куйбышевской области филипповский горизонт состоит в основном из доломитов с небольшими по мощности пачками и включениями сульфатов.

В иреньской свите распространены главным образом галогенные отложения и менее — доломиты.

В центральной части вала возрастает количество и мощность пластов ангидрита и появляются линзы и прослои каменной соли.

В юго-восточном и южном направлениях вместе с резким увеличением мощности иреньской свиты возрастает мощность каменной соли — до 1000 м в Салмышском районе и еще больше в Предуральском прогибе.

В отложениях кунгура выделяют три зоны, которые переходят из одной в другую: сульфатно-карбонатная с мощностью от 0 до 120 м, карбонатно-сульфатная с большим преобладанием сульфатных отложений, появлением прослоев каменной соли и увеличением мощности до 260 м и, наконец, сульфатно-галогенная зона с дальнейшим возрастанием мощности до 1500 м и выше. По мере увеличения мощности отложений кунгура увеличивается соленость разреза.

В области Предуральского прогиба кунгур также представлен комплексом галогенных отложений с большим содержанием каменной соли. Мощность отложений возрастает с севера на юг.

Кунгурские отложения осаждались в усыхающем осолоненном бассейне, постепенно мигрирующем в юго-восточном направлении с качественным изменением его гидрохимического режима. В конце кунгурского времени происходила интенсивная эрозия отложений, причем обычно наибольший размыв наблюдался на крыльях поднятий. В юго-восточных районах эрозии кунгурских отложений не происходило.

В верхнепермских отложениях выделяют уфимский, казанский и татарский ярусы.

Уфимский ярус состоит из соликамской свиты, ограниченно распространенной и сложенной песчано-глинисто-сульфатными породами, и шешминской свиты, которая распространена повсеместно. Состав их характеризуется преимущественно красноцветными терригенными породами, среди которых встречаются прослои доломитов, известняков, а в нижней части разреза прослои, линзы и гнезда гипса и ангидрита.

В пределах области выделяются три литолого-фациальные зоны: зона терригенно-карбонатных озерно-лагунных отложений охватывает юго-западную часть области, и имеет наименьшую мощность; зона терригенных континентальных отложений распространена в северо-восточной части области; зона карбонатно-терригенных, преимущественно дельтовых отложений — в юго-восточной части области.

В Предуральском прогибе уфимские отложения имеют мощность от 0 до 2500 м и состоят из красноцветных мергелей, конгломератов и песчаников.

В казанском ярусе прослеживается нижний и верхний казанские подъярусы.

Нижнеказанский подъярус представляет собой калиновскую свиту, которая имеет разнообразный литологический состав — здесь представлены

морские карбонатные и карбонатно-глинистые отложения, мелководно-морские и прибрежные, главным образом терригенные осадки.

Калиновская свита разделяется на четыре литолого-фациальные зоны.

Первая зона распространена вдоль западной границы области и состоит из морских карбонатных отложений: доломитов, известняков и мергелей, связанных между собой постепенным переходом в вертикальном и горизонтальном направлениях. По-видимому, глубина бассейна, в котором они отлагались, и его гидрохимический режим испытывали частичные изменения. Вторая зона, представленная морскими карбонатно-глинистыми отложениями, занимает почти всю северную часть области до ее северо-восточных границ и даже переходит на территорию Башкирии. Третья зона, наиболее обширная, располагается к северу, востоку и юго-востоку от второй зоны. Ее составляют мелководные морские и прибрежные, в основном терригенные отложения с небольшим содержанием карбонатных пород. На отдельных участках наблюдается своеобразный литологический состав. В четвертой зоне, охватывающей Приоренбургский район, находятся мелководно-морские, прибрежные и континентальные отложения. Это отражает чередование морских и континентальных условий в районе.

Верхнеказанский подъярус состоит из гидрохимической, сосновской и переходной свит.

В гидрохимической свите представлены ангидриты и каменная соль с редкими прослоями доломитов. Свита неоднородна по литологическому составу и условиям осадкообразования и расчленяется следующим образом. На севере области наиболее распространены доломиты, а гипсы и ангидриты встречаются только изредка. Эти отложения образовались в лагунных и мелководных морских условиях. У западной границы области, а также в Северо-Кинельском, Салмышском и частично в Больше-Кинельском районах залегают ангидриты, местами с гипсом. В ангидритах неравномерно распределен песчано-глинистый или карбонатный материал. Это зона лагунных сульфатных отложений. В центральных и южных районах области свита представлена ангидритами и каменной солью — третья зона, образовавшаяся в типичных лагунных условиях.

Сосновская свита состоит из разнообразного комплекса пород, местами выходящих на поверхность. В междуречье Большого Кинеля и Сакмары залегают в основном доломиты и ангидриты с редкими прослоями глин, песчаников, мергелей, известняков. В районе Сакмарского вала среди доломитов встречаются прослои каменной соли мощностью до 1,5—3 м. Характер отложений указывает, что они образовались в лагунно-морском бассейне, временами опресняющемся. К северу от Большекинельского вала, а также к северо-востоку и востоку от междуречья Большого Кинеля и Сакмары характер сосновской свиты изменяется. Количество сульфатов уменьшается, а содержание песчаников, мергелей и глин возрастает. Эти отложения образовались в лагунно-континентальных условиях.

На крайнем севере области состав сосновской свиты представлен чередованием доломитов, реже известняков с песчаниками, глинами и мергелями. В Оренбургском Приуралье в составе сосновской свиты имеются континентальные, красноцветные песчано-глинистые отложения.

Переходная свита по литологическому составу очень близка к предыдущей и также часто выходит на дневную поверхность.

В *тагарском* ярусе выделяют два подъяруса — нижний и верхний.

Нижнетатарский подъярус включает сокскую, большекинельскую и аманаскую свиты.

Сокская свита, широко распространенная на поверхности, сложена красноцветными песчаниками и прослоями глин, гипсов, ангидритов и мергелей. Она характеризуется непостоянством состава.

Большекинельская свита имеет еще большую поверхность выхода. Она близка по составу к предыдущей, но отличается увеличением содержания глин и уменьшением сульфатности. В Приоренбургском районе в разрезе свиты преобладают песчаники. Отложения этой свиты относятся к пресноводным осадкам и участкам с лагунно-континентальными условиями и повышением минерализации воды.

Аманацкая свита, представленная неравномерным чередованием глин и песчаников с частыми прослоями известняков и мергелей, образовалась в едином бассейне озерного типа.

Верхнетатарский подъярус расчленяется на малокинельскую и кутулукскую свиты.

Малокинельская свита, широко представленная на дневной поверхности, сложена глинами и песчаниками с редкими прослоями известняков и мергелей. Она имеет непостоянный литологический состав и, по-видимому, отлагалась в мелких пресных водоемах.

Кутулукская свита подвергалась интенсивному размыву. Она состоит преимущественно из глин и песчаников.

Подземные воды

(статистическая обработка)

Подземные воды Оренбургской области, залегающие в девоне, карбоне и в перми, имеют преимущественно хлоридный и хлоридно-сульфатный состав. Содержание брома в них варьирует в широких пределах. Наибольшие концентрации хлора и брома наблюдаются в рассолах, непосредственно связанных с соляными отложениями.

Статистическая обработка данных содержания хлора и брома в подземных водах была проведена в отдельных группах вод, разделенных по глубине залегания и геологическому возрасту вмещающих пород.

Воды пермских отложений, залегающие на глубинах до 500 м, характеризуются высокой минерализацией (от 50 до 200 г/л хлора) при малом содержании брома. Зависимость между хлором и бромом выявляется уже графически (рис. 37) и подтверждается статистическим расчетом (табл. 79). Эти воды, залегающие в зоне активного водообмена, выделяются среди вод пермских отложений наиболее высокими хлор-бромными отношениями.

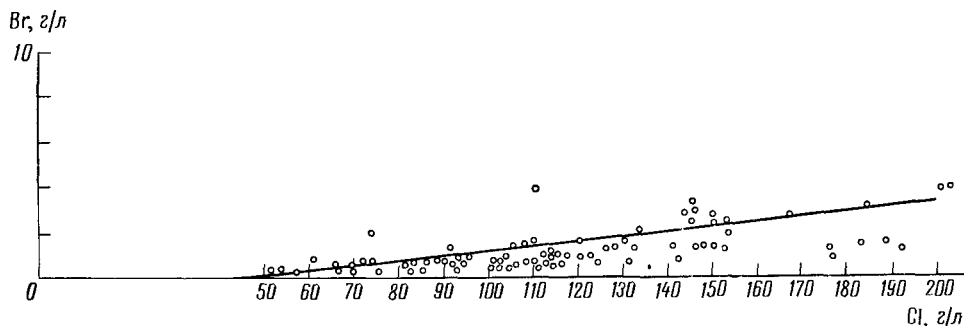


Рис. 37. Зависимость между хлором и бромом в подземных водах, залегающих в пермских отложениях на глубинах до 500 м

На глубинах от 500 до 1500 м подземные воды резко различаются по составу и концентрации брома, поэтому они были разделены нами на две группы. Первая группа — это преимущественно хлоридно-натриевые воды, близкие по минерализации к вышеописанным, но несколько более обогащенные бромом. Вторая группа — насыщенные хлоридно-магние-вые

Таблица 79. Хлор и бром в подземных водах пермских отложений (Оренбургская область; глубина 0—500 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л								n
	40—60	60—80	80—100	100—120	120—140	140—160	160—180	180—200	
0—0,05	3	5	4	6					18
0,05—0,1	1	3	10	10	3	1	1		29
0,1—0,15			1	4	4	4	1		14
0,15—0,20		1		1	2	1		3	8
0,20—0,25						3	1		4
0,25—0,30						3		1	4
0,30—0,35				1					
0,35—0,40									1
n	4	9	15	22	9	12	3	4	78
$\bar{x} = 113,33$ г/л (Cl — среднее)					$r > 3\delta_r = 0,21$				
$\bar{y} = 0,105$ г/л (Br — среднее)					$y = 0,001335 x - 0,046$				
$r = 0,62$					$\frac{Cl}{Br} \sim 1040$				
$\delta_r = 0,0697$									

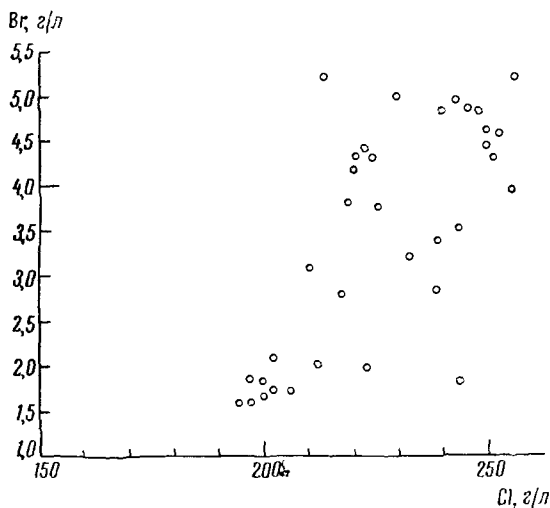
или хлоридно-кальциево-магние-вые рассолы с очень высоким содержанием брома. В обеих группах зависимость между хлором и бромом устанавливается достаточно отчетливо, что показано на рис. 38 и 39 и в табл. 80 и 81. Все три уравнения регрессии, вычисленные для хлора и брома в пермских подземных водах, имеют вид $y = ax - b$, однако численные значения a и b в различных группах отличаются очень сильно.

Величина хлор-бромных отношений наиболее низка в насыщенных хлоридно-магневых и хлоридно-кальциевых рассолах и имеет промежуточное значение в хлоридно-натриевых водах, залегающих в том же интервале глубин.

По составу (высокому содержанию магния и брома) насыщенные рассолы во многом сходны с маточной рапой, образующейся при процессах галогенеза. Отношения Cl/Br в тех и других также очень близки между собой. Интересно сопоставить в них графически зависимость между хлором и бромом. На рис. 40 прямая 1 соединяет точки, характеризующие содержание хлора и брома в маточных рассолах при выпаривании морской воды. Эти данные были получены Валяшко и Мандрыкиной в 1952 г. для вод Черного моря (данные приводятся авторами в весовых процентах и перечислены мною в г/л). Прямая 2 вычерчена согласно уравнению регрессии для подземных хлоридно-магневых рассолов Оренбургской области. Обе прямые параллельны между собой, хотя прямая 2 лежит несколько

A scatter plot showing the relationship between $Br, z/\pi$ (Y-axis) and $C, z/\pi$ (X-axis). The X-axis ranges from 50 to 190 with major ticks every 10 units. The Y-axis has a major tick at 1.0. Data points are represented by open circles. A solid line represents a linear regression fit to the data, showing a positive correlation. The data points are more densely clustered between $C, z/\pi$ values of 140 and 180.

Всё это приводит к тому, что многие исследователи отождествляют эти подземные рассолы с маточной рапой. Так, Козин (1965) при рассмотрении подземных вод Куйбышевской области отмечает: «Пермские рассолы высокой концентрации представляют собой остаточные первичные (реликтовые) рассолы лагун жаркого пермского климата». С другой стороны, Л. В. Славянова (1964) связывает накопление брома в подземных водах



162

Таблица 80. Хлор и бром в хлоридно-натриевых и хлоридно-сульфатных водах пермских отложений (Оренбургская область; глубина 500—1500 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л						n
	60—80	80—100	100—120	120—140	140—160	160—180	
0—0,4	9	4	6	4	12		35
0,4—0,8			1	4	14	9	28
0,8—1,2			1		3	7	11
1,2—1,6					1	3	4
1,6—2,0							
2,0—2,4						2	2
n	9	4	8	8	30	21	80

$\bar{x} = 137,3$ г/л (Cl — среднее) $r > 3\delta_r = 0,3156$
 $\bar{y} = 0,56$ г/л (Br — среднее) $y = 0,007491 x - 0,468$
 $r = 0,56$ $\frac{Cl}{Br} \sim 245$
 $\delta_r = 0,1052$

Таблица 81. Хлор и бром в хлоридно-магниевых и хлоридно-кальциевых рассолах пермских отложений (Оренбургская область; глубина 500—1500 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л								n
	190—200	200—210	210—220	220—230	230—240	240—250	250—260	260—270	
1,5—2,0	3	4	1			1			9
2,0—2,5				1					1
2,5—3,0		1	1		1				3
3,0—3,5			1		2	1			4
3,5—4,0			1	1			1	2	5
4,0—4,5			1	1			4	1	7
4,5—5,0					1	3			4
5,0—5,5			1				1		2
n	3	5	6	3	4	5	6	3	35

$\bar{x} = 230,49$ г/л (Cl — среднее) $r > 3\delta_r = 0,297$
 $\bar{y} = 3,35$ г/л (Br — среднее) $y = 0,03372 x - 4,38$
 $r = 0,643$ $\frac{Cl}{Br} \sim 68$
 $\delta_r = 0,0333$

Прикаспийской впадины с общим процессом метаморфизации, а также (для вод кунгурской толщи) с выщелачиванием брома из галогенных пород кунгурского яруса.

Как нам представляется, подземные воды пермских отложений могут служить иллюстрацией значения состава вмещающих пород и процессов гидродинамики для формирования состава подземных вод.

Уже было отмечено, что насыщенные хлоридно-магниевые и хлоридно-кальциевые рассолы в пермских отложениях были вскрыты лишь в непосредственной связи с соляными отложениями. Однако вовсе не обязательно рассматривать их в качестве первичных маточных рассолов. Ранее нами

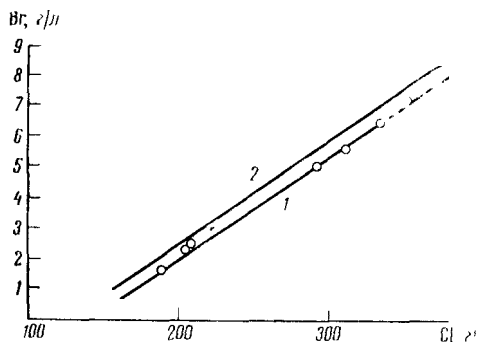


Рис. 40. Сравнение распределения хлора и брома в маточных рассолах при выпаривании морской воды (1) и в подземных рассолах Оренбургской области (2)

было подробно разобрано равновесное состояние между смесью солей и рассолом, образовавшимся из воды любого происхождения. Таким образом, пермские насыщенные рассолы, обогащенные бромом, вероятнее всего представляют собой результат равновесия между водой и соляными отложениями, установившегося при весьма замедленном обмене. Следует отметить, однако, что в ряде случаев возможно также и частичное сохранение маточных рассолов. Хотя рассолы были вскрыты на небольших глубинах и контактируют в основном с галитом, по-видимому, формирование их происходило значительно глубже на контакте с соляными отложениями, более богатыми бромом. В пользу этого свидетельствует состав порового раствора 7 (см. табл. 63) на глубине 820 м, где отношение Cl/Br значительно выше, чем в рассолах такой же концентрации.

Колебания хлор-бромных отношений в хлоридно-натриевых подземных водах пермских отложений на различной глубине, по-видимому, объясняются различной скоростью водообмена при выщелачивании соляных отложений. Поскольку наибольшую роль при этом играет конвективный член диффузии, корреляционная связь между хлором и бромом сохраняется.

Переходим к подземным водам карбона и девона, залегающим ниже пермских отложений, в интервале глубин 1500—3000 м.

По содержанию хлора они мало отличаются между собой — это высокоминерализованные рассольные воды с содержанием хлора от 100 до 180 г/л. Средняя концентрация хлора в водах карбона и девона почти совпадает, изменяясь соответственно от 150 до 160 г/л. В то же время содержание брома в тех и других резко различно — девонские воды в среднем содержат в 3 раза больше брома, чем воды карбона.

Графическое изображение зависимости между содержанием хлора и брома в водах девона и карбона показало, что в обеих группах подземных вод прямолинейной связи между галогенами не наблюдается (рис. 41—42). В табл. 82—83 представлены результаты статистической обработки

данных. Этим путем также было установлено, что корреляционной связи между хлором и бромом в водах карбона и девона не существует. Коэффициент корреляции $r < 3\delta$.

В этом интервале глубин, по-видимому, водообмен должен быть весьма замедленным и поэтому скорость потока вещества вследствие молекулярной диффузии, вероятно, превосходит скорость конвективной диффузии. В связи с этим большое значение для содержания брома в подземных водах приобретают палеогеографические и палеогидрогеологические условия в карбоне и девоне.

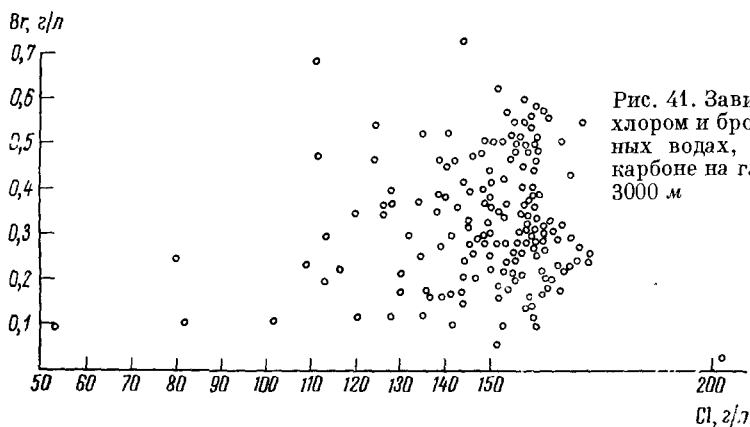


Рис. 41. Зависимость между хлором и бромом в подземных водах, залегающих в карбоне на глубинах 1500—3000 м

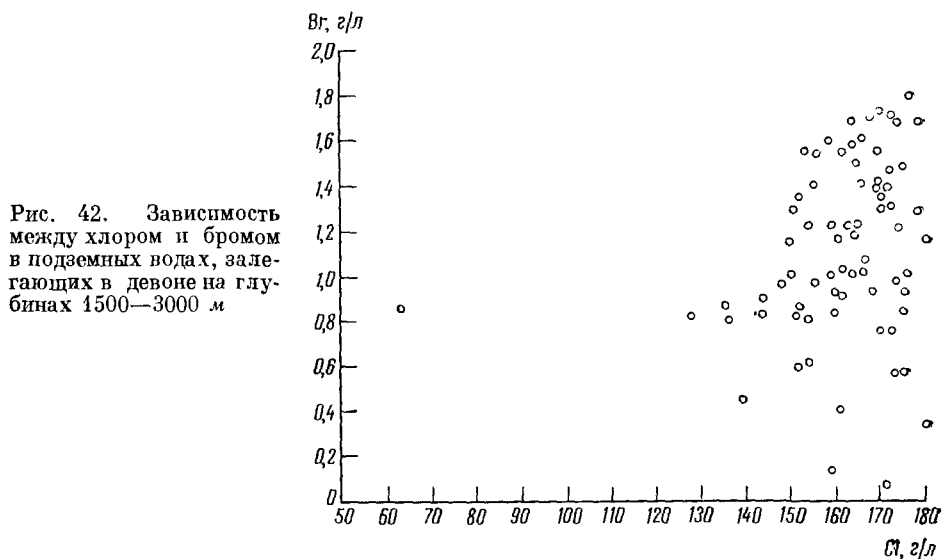


Рис. 42. Зависимость между хлором и бромом в подземных водах, залегающих в девоне на глубинах 1500—3000 м

Хотя в Оренбургской области в девоне не было вскрыто соляных отложений, но, как известно, в пределах Русской платформы галогенные формации распространены в девонских отложениях на значительных площадях (Иванов и Левицкий, 1960). Согласно М. Ф. Свищову, в додевонских отложениях Оренбургской области существовали лагунно-морские условия. В девоне происходила частая смена палеогеографических условий, но наличие прослоев гипсов и ангидритов в верхнем девоне свидетельствует о высоких концентрациях воды, из которой они выпадали.

Таблица 82. Хлор и бром в подземных водах карбона (Оренбургская область; глубина 1500—3000 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л								n
	100—110	110—120	120—130	130—140	140—150	150—160	160—170	170—180	
0—0,1						2	1		3
0,1—0,2	1		2	5	4	7	4		23
0,2—0,3	1	2		4	10	15	13	2	47
0,3—0,4		1	4	3	7	13	7		35
0,4—0,5		1	2	3	7	11	3		27
0,5—0,6			1	1	1	10	5	1	19
0,6—0,7		1				2			3
0,7—0,8					1				1
n	2	5	9	16	30	60	33	3	158

$\bar{x} = 149,94$ (Cl — среднее)

Корреляционной связи нет

$\bar{y} = 0,335$ (Br — среднее)

$\frac{Cl}{Br} \sim 447$

$r = 0,022$

$r < 3\delta_r = 2,38$

Таблица 83. Хлор и бром в подземных водах девона (Оренбургская область; глубина 1500—3000 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л							n
	120—130	130—140	140—150	150—160	160—170	170—180	180—190	
0—0,3	—	—	—	1	—	—	—	1
0,3—0,6		1		2	1	3		7
0,6—0,9	1	2	2	3	1	4		13
0,9—1,2			2	3	9	3	1	18
1,2—1,5			1	4	3	8		16
1,5—1,8				3	6	5		14
1,8—2,1								
2,1—2,4			1				1	2
n	1	3	6	16	20	23	2	71

$\bar{x} = 163,05$ (Cl — среднее)

Корреляционной связи нет

$\bar{y} = 1,143$ (Br — среднее)

$\frac{Cl}{Br} \sim 143$

$r = 0,3141$

$r < 3\delta_r = 0,32$

В противоположность девону, в каменноугольных отложениях Русской платформы соляные отложения не были обнаружены. Имеющиеся здесь небольшие по мощности галогенные образования представлены только гипсом и ангидритом и носят спорадический характер. В Оренбургской области в нижнем карбоне существовал сильно опресненный мелководный бассейн.

Таблица 84. Среднее содержание хлора и брома в подземных водах Оренбургской области

Геологический возраст	Интервал глубин, м	Cl	Br	Коэффициент регрессии (r)	Корреляционная связь	Уравнение регрессии	Cl Br
		среднее, г/л					
Пермь . .	0—500	113,3	0,105	0,6195	$r > 3\delta_r$	$y = 0,001335 x - 0,046$	1040
	500—1500	137,3	0,56	0,56	$r > 3\delta_r$	$y = 0,007491 x - 0,468$	245
	500—1500	230,5	3,35	0,64	$r > 3\delta_r$	$y = 0,03372 x - 4,38$	68
Карбон . .	1500—3000	149,9	0,335	0,79	$r > 3\delta_r$	Корреляционной связи нет	447
Девон . . .	1500—3000	163,0	1,14	0,31	$r > 3\delta_r$	То же	143

Примечание. Во второй строке приводятся статистические данные для хлоридных и хлоридно-сульфатных вод, в третьей строке — для хлоридно-магневых и хлоридно-кальциевых рассолов.

Поскольку скорость молекулярной диффузии в сильной степени зависит от градиента концентрации диффундирующего вещества, по-видимому, высокие концентрации хлора в пермских и девонских водах способствовали уравниванию содержания хлора в водах карбона. В то же время молекулярная диффузия брома происходит значительно медленнее вследствие более низких градиентов концентрации. Вероятно, этим объясняется отсутствие корреляционной связи между хлором и бромом в водах девона и карбона, а также высокое значение хлор-бромных коэффициентов в водах карбона (табл. 84).

АНГАРО-ЛЕНСКИЙ БАССЕЙН

Иркутский амфитеатр (юг Сибирской платформы) представляет собой крупнейший в мире солеродный бассейн. Из общей мощности платформенного чехла в 2000—4000 м на долю соленосных пород приходится до 2500 м, в том числе пласты каменной соли занимают около 900 м. В недрах этой территории широко развиты уникальные по минерализации и составу рассолы. Для наиболее концентрированных рассолов характерен хлоридный кальциевый состав, минерализация достигает 500—600 г/л.

В разрезе южной части Сибирской платформы по литологическим признакам и гидрогеологическим особенностям выделяют три рассолоносные толщи:

1. Нижняя, или терригенная ($РСм_3 - См_1$), которая представлена преимущественно песчано-глинистыми отложениями и лишь в кровле со-

держит известняки, доломиты и ангидриты; в нее входят олхинский комплекс позднего докембрия (PCm_3) и мотская свита нижнего кембрия (Cm_1^{mot}); пласты-коллекторы рассолов сложены разнородными песчаниками, а водоупоры — плотными алевролитами и аргиллитами.

2. Средняя, или галогенная (Cm_1), толща образована чередованием доломитов, ангидритов и мощных пластов каменной соли, на долю которой приходится 50—70%. Толща включает усольскую свиту (Cm_1^{us}) и нижнюю часть бельской свиты (Cm_1^{bel}); коллекторами рассолов являются трещиноватые доломиты, заключенные между пластами каменной соли и ангидритов.

3. Верхняя, или карбонатная (Cm_{1-2}), в которой относительно мало мощные и невыдержанные пласты каменной соли чередуются с известняками, доломитами и подчиненными им ангидритами; в отличие от предыдущей толщи каменная соль занимает лишь около 30% объема. Эта толща представлена нижней и верхней частью бельской (Cm_1^{bel}), булайской (Cm_1^{bul}) и ангарской (Cm_1^{ang}) свитами нижнего кембрия, а также литвинцевской свитой среднего кембрия (Cm_1^{lt}); рассолы находятся в трещиноватых и пористых доломитах, имеющих водоупоры большей частью из плотных доломитов.

Рассолоносные толщи прорваны интрузиями траппов и осложнены многочисленными разломами. По разломам и ослабленным тектоническим зонам рассолы выводятся в перекрывающие отложения верхнего кембрия, ордовика, силура, девона и юры.

Глубина залегания кристаллического фундамента Иркутского амфитеатра в центральной части составляет несколько километров. В краевых частях он выведен на поверхность. Кристаллический фундамент Иркутского амфитеатра состоит из метаморфических пород архея и протерозоя, прорванных интрузиями.

На кристаллическом основании залегает олхинский комплекс позднего докембрия, состоящий из чередующихся песчаников, сланцев, алевролитов и аргиллитов общей мощностью 190—330 м. Эти породы формировались в различных условиях. В начале позднего докембрия, когда поверхность Иркутского амфитеатра была выровнена денудационными процессами, по-видимому, формирование пород происходило в пресноводных условиях. Затем в результате опускания Иркутского амфитеатра море трансгрессировало на эту территорию. Соленость морской воды была небольшой, по-видимому, близкой к современной, и только в отдельные периоды, соответствующие образованию карбонатных пород, заметно увеличивалась.

Поверх олхинского комплекса залегают породы кембрия, начиная с мотской свиты. Мотская свита представлена в нижней части гравелитами и пористыми песчаниками, сменяющимися сверху сначала красноцветными песчаниками, мергелями и ангидритами, затем пестроцветными доломитами. В самой верхней части свиты встречаются также ангидриты, иногда прослойки каменной соли.

В начале мотской свиты бассейн переместился на север, поэтому в основании мотской свиты осадки имеют континентальное происхождение. Затем отложения становятся снова морскими, по-видимому, в середине мотского времени существовало теплое мелководное море, причем соленость достигала 7—14‰, а к концу мотского времени еще значительно большей величины, вплоть до рассолов.

Следом за мотской свитой отлагалась усольская, представленная чередованием каменной соли и сульфатно-карбонатных пород. Содержание соли несколько уменьшается снизу вверх, составляя в среднем 50—70%.

В это время весь Иркутский амфитеатр представлял громадный солеродный эпиконтинентальный бассейн, в котором отлагались мощные толщи солей.

Бельская, булайская и ангарская свиты, также относящиеся к нижнему кембрию, представляют собой комплекс карбонатных пород, содержащих пласты каменной соли, ангидрита и гипса. Осадки отлагались в изменчивых фациальных условиях, причем преобладала высокая соленость морских бассейнов (до 27% и более). Периодически соленость снижалась до нормальной морской.

Затем в среднем кембрии произошло сильное сокращение морского бассейна, который занял теперь только северную часть Иркутского амфитеатра, где отлагались известняки и известковистые доломиты и локально галогенные фации. Соленость моря испытывала большие колебания.

В южной части в это время существовали континентальные условия и, по-видимому, происходили процессы выщелачивания пород нижнего кембрия.

В конце среднего кембрия вновь началось погружение территории и происходило отложение верхоленской свиты, представленной пестроцветными песчано-мергелистыми отложениями.

В верхнем кембрии морской бассейн представлял собой эпиконтинентальное море с большим количеством лагун, отмелей и шельфов; в это время продолжалось отложение верхоленской свиты, в которой локально откладывались пласты каменной соли и гипса. Соленость моря была изменчивой — от 3,5% в среднем до высоких концентраций, соответствующих галогенезу.

В ордовике происходило некоторое сокращение площади морского бассейна. Минерализация морской воды была небольшой — 1—2%; в бассейне отлагались мощные толщи терригенных осадков.

В силуре, девонс, карбоне, перми и триасе на большей части территории Иркутского амфитеатра существовали континентальные условия.

В триасе произошла активизация вулканической деятельности, захватившая значительную площадь. При этом произошло образование разломов и внедрение по ним траппов. Трапповый магматизм в триасе неоднократно прерывался.

Подземные рассолы

(статистическая обработка)

В отложениях Ангаро-Ленского бассейна залегают подземные воды различной минерализации и состава, но большую часть их составляют рассолы. Классификация рассолов по Пиннекеру (1966) приводится в табл. 85.

Выделенные четыре группы рассолов в вертикальном разрезе Сибирской платформы последовательно сменяют друг друга сверху вниз и по мере удаления от периферийных областей питания. Однако из рассмотрения гидрогеологической зональности устанавливается не только факт нарастания минерализации с глубиной и по мере погружения рассолоносных горизонтов, но и наличие инверсий. Рассолы с максимальной концентрацией солей находятся в средней части геологического разреза среди галогенных отложений, образуя небольшие скопления в межсолевых доломитах. В нижележащей терригенной толще рассолы такой высокой минерализации отсутствуют. В одном и том же горизонте рассолы, как правило, оказываются более концентрированными в крупных депрессиях, в то время как на положительных структурах минерализация их не такая вы-

сокая. Большое влияние на гидрохимическую зональность оказывают разломы и различного рода «окна»; вдоль них происходит разубоживание рассолов.

Таблица 85. Классификация рассолов Сибирской платформы по степени минерализации и

Рассолы	Минерализация		Форма солевого состава	Br, г/л
	г/л	г/гг		
Слабые	36—150	35—135	Cl 89—99 SO ₄ 43—11 Na 89—99 Ca 5—10 Mg 5—10	До 0,3
Крепкие	150—320	135—265	Cl 98—99 Na 65—99 Ca 3—25 Mg 2—10	До 3
Весьма крепкие	320—500	265—370	Cl 98—100 Ca 45—75 Na 5—40 Mg 5—20	3—7
Предельно насыщенные	Более 500	Более 370	Cl 98—100 Ca 75—80 Mg 10—15 Na 2—4	7—9

Мы в своей работе ограничиваемся рассмотрением рассолов, залегающих в нижнекембрийских отложениях на глубинах между 1500 и 3000 м. По минерализации они относятся к категории весьма крепких и насыщенных рассолов. По составу это преимущественно хлоридно-кальциевые рассолы с содержанием брома, достигающим 9 г/л.

На рис. 43—45 и в табл. 86 показана связь между хлором и бромом в рассматриваемых водах. Наличие взаимосвязи между этими элементами устанавливается уже графически и подтверждается статистическим расчетом. Коэффициент корреляции достаточно высокий и значительно превышает 30%. Уравнение регрессии, так же как и для пермских крепких рассолов, имеет вид $y = ax - b$. Хлор-бромный коэффициент в среднем составляет 58.

В начале раздела уже рассматривались возможные процессы формирования этих рассолов. Генетическая связь с соляными отложениями не вызывает сомнения. Геологическая история данного района такова, что первичные маточные рассолы вряд ли могли сохраниться при внедрении траппов и возможной инфильтрации вод различного происхождения. В то же время высокая температура и давление должны были способствовать переходу в раствор наиболее растворимых компонентов и установлению равновесия между растворами и соляными отложениями.

На рис. 46 изображены прямая 2, соответствующая уравнению регрессии для хлора и брома в рассолах Ангаро-Ленского бассейна, и прямая 1,

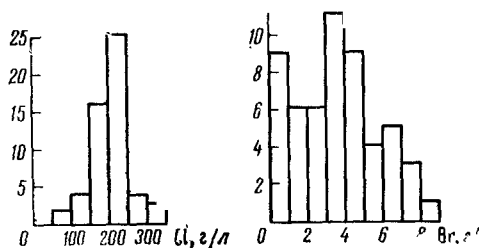


Рис. 43. Гистограмма распределения хлора и брома в рассолах Ангаро-Ленского бассейна

Br, г/л
10г

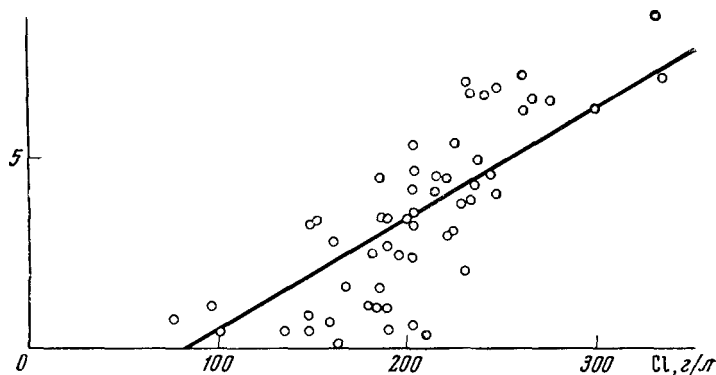


Рис. 44. Зависимость между хлором и бромом в рассолах Ангаро-Ленского бассейна

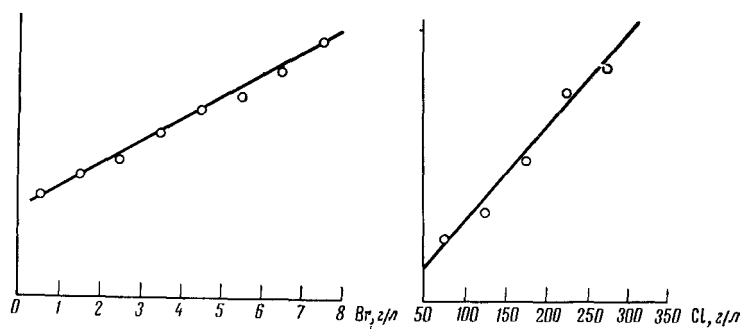


Рис. 45. Графическая проверка нормальности распределения брома и хлора в рассолах Ангаро-Ленского бассейна

Br, г/л

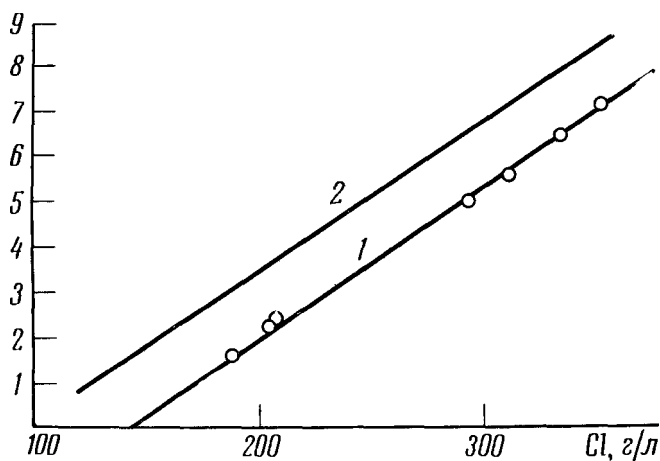


Рис. 46. Сравнение распределения хлора и брома в маточных рассолах при испарении морской воды (1) и в подземных рассолах Ангаро-Ленского бассейна (2)

характеризующая накопление хлора и брома в морской воде при испарительных процессах. Как и для рассолов Оренбургской области, линия 2 параллельна линии 1, однако рассолы Ангаро-Ленского бассейна значительно

Таблица 86. Хлор и бром в рассолах нижнего кембрия (Ангаро-Ленский бассейн; глубина 1500—3000 м)

Бром, г/л	Хлор, г/л						n
	50—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—350	
0—1	1	3	3	2			9
1—2	1		5				6
2—3			4	2			6
3—4		1	3	6		1	11
4—5			1	8			9
5—6				3	1		4
6—7				3	2		5
7—8				1	1	1	3
8—9						1	1
n	2	4	16	25	4	3	54
$\bar{x} = 206,5$ г/л (Cl — среднее)				$r > 36_r = 0,203$			
$\bar{y} = 3,57$ г/л (Br — среднее)				$y = 0,0294 x - 2,5$			
$r = 0,708$				$\frac{Cl}{Br} \sim 53$			
$\delta_r = 0,0678$							

более обогащены бромом, чем маточные рассолы той же концентрации. По-видимому, как уже отмечалось, это связано с влиянием давления на взаимодействие вод и соляных отложений.

ХЛОР И БРОМ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ РАЙОНОВ СОВРЕМЕННОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Вопросами формирования термальных вод в районах современной вулканической деятельности занимались многие исследователи (White, 1957; Иванов, 1964; Ellis a. Anderson, 1961; Аверьев, 1966; Кононов, 1965; Сугробов, 1966, и др.). Поскольку данная работа посвящена гидрогеохимии хлора и брома, мы не ставим своей задачей рассмотрение процессов формирования различных типов термальных вод, характерных для вулканических районов. Нас интересуют только закономерности распространения хлора и брома в термальных водах и источники их поступления.

За последнее время все большее значение приобретает гипотеза о существовании восходящего потока горячего эндогенного флюида, обуславливающего мощную и длительную гидротермальную деятельность в вулканических районах (White, 1957; Аверьев, 1966). Очевидно, если такой

флюид существует, то он и является основным источником поступления галогенов в термальные воды. Инфильтрационные воды, в различной степени разбавляя этот флюид, по всей вероятности, приносят лишь незначительное количество галогенов. В таком случае в термальных водах должна наблюдаться корреляционная связь между хлором и бромом.

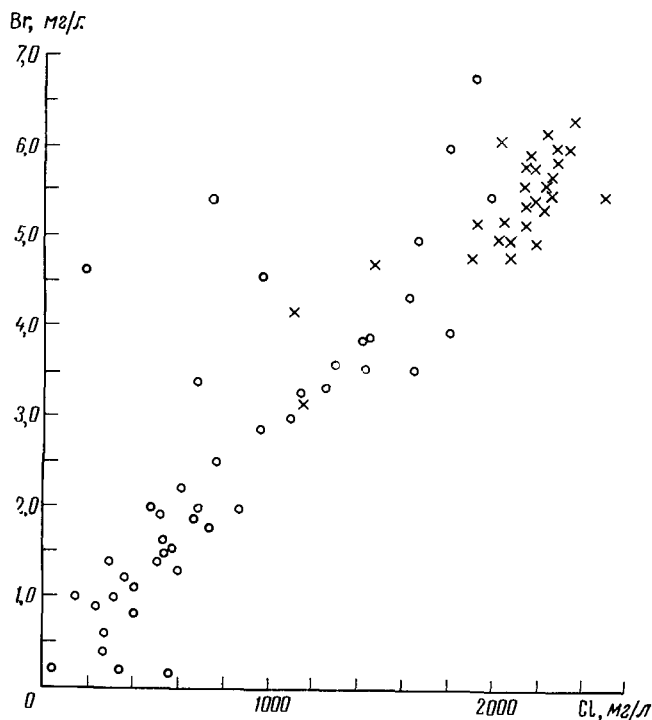


Рис. 47. Содержание хлора и брома в термальных водах Новой Зеландии
Точки обозначают источники, крестики — буровые скважины

Нами были рассмотрены термальные воды двух вулканических районов, по которым имеется достаточное количество определений хлора и брома в водах, а именно термальные воды о-вов Новой Зеландии (по данным Ellis a. Anderson, 1961) и Камчатки.

НОВАЯ ЗЕЛАНДИЯ

Содержание хлора в термальных водах Новой Зеландии, как правило, невелико и не превышает 2,5 г/л. Отдельные данные, в которых концентрация хлора достигает десятков грамм на 1 л, по-видимому, объясняются испарением, так как высокие концентрации наблюдаются в озерах, образующихся в кратерах вулканов.

На первый взгляд, соотношения между хлором и бромом в горячих источниках Новой Зеландии варьируют довольно широко (от 26 до 2170) ¹.

¹ Хлор-бромные отношения, приведенные в статье Эллиса и Андерсона, выражены в виде $\frac{rCl}{rBr}$. Они пересчитаны нами на $\frac{Cl}{Br}$. Определения, в которых количество брома $< 0,2$ мг/л, нами не учитывались.

Таблица 87. Хлор и бром в термальных источниках Новой Зеландии

Бром, г/л	Хлор, г/л								n
	0—0,25	0,25—0,5	0,5—0,75	0,75—1,0	1,0—1,25	1,25—1,5	1,5—1,75	1,75—2,0	
0,0—0,001	2	5	1						8
0,001—0,002	1	4	8					1	14
0,002—0,003	1	1	2	3					7
0,003—0,004			1		3	4	1		9
0,004—0,005	1			1			1	1	4
0,005—0,006			1				1	1	3
0,006—0,007								2	2
n	5	10	13	4	3	4	3	5	47
$\bar{x} = 0,814$ г/л (Cl — среднее)					$y = 0,002613 x + 0,00022$				
$\bar{y} = 0,00234$ г/л (Br — среднее)					$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} \sim 354$				
$r = 0,8$									
$R_r = 4,8$									

Однако прямолинейная зависимость между содержанием этих галогенов выявляется уже графически (рис. 47). Статистическая обработка данных (табл. 87) подтверждает, что корреляционная связь действительно существует. Коэффициент корреляции достаточно велик ($r = 0,8$).

В уравнении регрессии, характеризующем распределение хлора и брома в горячих источниках Новой Зеландии, имеющем вид $y = ax + b$, величина b настолько ничтожна, что ею можно пренебречь, и тогда уравнение принимает вид $y = ax$. Это показывает, что формирование источников происходит в результате разбавления основной струи, несущей галогены, инфильтрационными водами, содержащими хлор и бром в незначительном количестве.

Эллис и Андерсон считают, что происхождение хлора и брома в термальных источниках связано с двумя различными флюидами. Один из них является высокотемпературным вулканическим паром низкого давления, содержащим относительно мало брома и поэтому обладающим высоким хлор-бромным отношением (в связи с процессами гидролиза). В результате образующиеся при смешении с инфильтрационными водами термальные источники имеют также высокие отношения Cl/Br. Второй — это высокотемпературный магматический флюид высокой плотности, находящийся под большим давлением, в котором галогены почти не затронуты гидролизом. Источники, формирующиеся в водоносных горизонтах глубокой циркуляции, смешиваются с этим флюидом, имеющим более низкое хлорбромное отношение, и поэтому также характеризуются сравнительно низкими хлор-бромными отношениями.

Однако характер расположения точек на графиках зависимости брома от хлора в горячих источниках, а также вычисленное нами уравнение регрессии свидетельствуют скорее об одинаковом происхождении галогенов в большинстве источников. Некоторые отклоняющиеся данные носят случайный характер.

Таблица 88. Хлор и бром в водах буровых скважин Новой Зеландии

Район	№ скважины	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	$\frac{Cl}{Br}$	Район	№ скважины	pH	Cl, мг/л	Br, мг/л	$\frac{Cl}{Br}$
Вайракей	4/1	8,5	2112	5,6	380	Вайракей	40	8,2	1900	5,2	365
	4/2	8,5	2215	6,2	360		41	8,5	2126	5,9	360
	9	—	1889	4,8	394		43	8,2	2050	4,8	430
	13	—	2023	5,2	390		44	8,6	2258	6,0	376
	18	8,2	2265	5,9	385		46	8,6	2237	5,7	390
	19	8,5	2474	5,5	450		49	8,5	2212	5,4	405
	20	8,4	2208	5,5	400		53	8,1	2219	5,6	394
	23	8,3	2005	5,0	400		55	8,5	2303	6,0	385
	26	8,2	2201	5,0	400		56	8,5	2335	6,3	370
	27	8,5	2272	5,9	385		58	8,6	2122	5,8	365
	28	8,4	2180	5,0	435		60	8,4	2143	5,4	394
	31	8,2	2119	5,2	405		203	7,8	2041	5,0	405
	38	8,2	2150	5,8	370	Вайотану	4	—	1997	6,1	330
	39	8,5	2130	5,4	394		6	8,8	1450	4,7	310
Каверу						Каверу	7	8,7	1144	3,2	360
							1	7,5	1095	4,2	260

Таблица 89. Хлор и бром в водах буровых скважин Новой Зеландии

Бром, г/л	Хлор, г/л								
	1,0—1,2	1,2—1,4	1,4—1,6	1,6—1,8	1,8—2,0	2,0—2,2	2,2—2,4	2,4—2,6	n
0,003—0,0035	1								1
0,0035—0,004									
0,004—0,0045	1								1
0,0045—0,005			1		1	1			3
0,005—0,0055					1	7	1		9
0,0055—0,006						4	6	1	11
0,006—0,0065					1		4		5
n	2		1		3	12	11	1	30

$$\bar{x} = 1,9 \text{ г/л (Cl — среднее)}$$

$$y = 0,001404 x + 0,00278$$

$$\bar{y} = 0,00545 \text{ г/л (Br — среднее)}$$

$$\frac{Cl}{Br} \sim 348$$

$$r = 0,9965$$

$$R_r = 5,37$$

Термальные воды, вскрытые буровыми скважинами (главным образом в районе Вайракея), характеризуются сходством концентраций хлора и брома, причем среднее содержание в них галогенов значительно выше, чем в источниках (табл. 88 и 89). Это свидетельствует о меньшем разбавлении основного флюида. В то же время очевидно, что происхождение галогенов в водах буровых скважин и термальных источников одно и то же, так как среднее значение хлор-бромных коэффициентов в том и другом случае почти одинаково (354 и 348).

КАМЧАТКА

Термальные воды Камчатки близки к водам Новой Зеландии по содержанию хлора и брома. Соотношения между этими двумя галогенами в водах варьируют от 90 до 1900. График зависимости между хлором и бромом в термальных водах Камчатки (рис. 48) не дает такой ясной картины, как график для термальных вод Новой Зеландии, но статистическая обработка данных (табл. 90) показывает, что корреляционная зависимость между двумя галогенами имеется. Коэффициент корреляции достаточно высок (0,87).

Интересно отметить, что прямая, соответствующая уравнению регрессии для хлора и брома в водах Камчатки, совершенно параллельна прямой, характеризующей термальные воды Новой Зеландии, но проходит несколько ниже (отношение $Cl/Br = 420$). Если же отбросить в уравнениях посто-

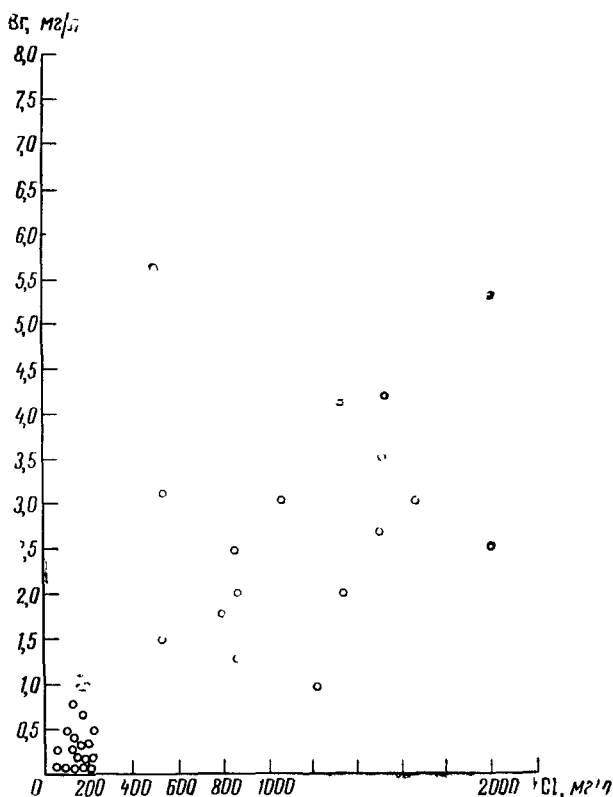


Рис. 48. Содержание хлора и брома в термальных источниках Камчатки

Точки обозначают источники

Таблица 90. Хлор и бром в термальных источниках Камчатки

Бром, г/л	Хлор, г/л											n
	0,0—0,2	0,2—0,4	0,4—0,6	0,6—0,8	0,8—1,0	1,0—1,2	1,2—1,4	1,4—1,6	1,6—1,8	1,8—2,0	2,0—2,2	
0,00—0,0005	16	1										17
0,0005—0,0 1	3	1										4
0,001—0,0015					2		1					3
0,0015—0,002			1		1							2
0,002—0,0025					1		1					2
0,0025—0,0 3					1			1			1	3
0,003—0,0 35			1			1			1			3
0,0035—0,004			1					1				2
0,004—0,0045							1	1				2
0,0045—0,005												—
0,005—0,0055			1								1	2
n	19	2	4		5	1	3	3	1		2	40
$\bar{x} = 0,61$ г/л (Cl — среднее)					$\delta_r = 0,038$					$\frac{Cl}{Br} \sim 420$		
$\bar{y} = 0,00146$ г/л (Br — среднее)					$r > 3\delta_r = 0,1138$							
$r = 0,872$					$y = 0,002578 x - 0,00011$							

Таблица 91. Корреляция между хлором и бромом в термальных водах вулканических районов

Cl, \bar{x}	Br, \bar{y}	Коэффициент корреляции	Корреляци- онная связь	Уравнение регрессии	$\frac{Cl}{Br}$
среднее, г/л					
Новая Зеландия					
$R_r = r \sqrt{n-1}$					
0,814	0,00234	0,8	$ R_r = 4,8 > 3 $	$y = 0,002613 x + 0,00022$	354
Камчатка					
$r > 3\delta_r$					
0,61	0,00146	0,87	$ r > 0,038, 3 = 0,114 $	$y = 0,002578 x - 0,00011$	420

янный член b , имеющий в обоих случаях незначительную величину, то прямые сольются.

К сожалению, для вод буровых скважин на территории Камчатки данных по содержанию брома не имеется.

Каково же происхождение флюида, являющегося источником хлора и брома в термальных водах вулканических районов? Уже отмечалось, что по составу флюид не является моногенным. Помимо продуктов дегазации мантии, в нем, по-видимому, содержится вода, мобилизованная из нижней части земной коры, в составе которой привносятся хлор и бром.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Схематически миграцию хлора и брома в земной коре можно представить следующим образом. Источником поступления хлора и брома в земную кору является мантия (в результате процесса, аналогичного зонной плавке по Виноградову). В начале геологической истории Земли дегазация мантии проходила гораздо более интенсивно, чем теперь; однако и до настоящего времени поступление галогенов из мантии происходит в результате интрузивной и вулканической деятельности.

С образованием Мирового океана он становится мощным фактором, определяющим вторичные процессы миграции хлора и брома в земной коре. Это связано с формированием мощных толщ осадочных пород, содержащих соляные отложения и рассольные подземные воды, а также с образованием атмосферы и атмосферных осадков.

Таким образом, в настоящее время, помимо выноса хлора и брома из мантии, происходит круговорот этих галогенов в земной коре. С одной стороны, при вулканических и интрузивных процессах в атмосферу и гидросферу вносятся также возрожденные хлор и бром, содержавшиеся в осадочных породах; с другой стороны, из океана в атмосферу все время поступают эти галогены, и, наконец, метеорные воды, просачиваясь в осадочные породы, выщелачивают соляные отложения и осадочные породы. Таким образом, галогены, накопившиеся в стратисфере, вновь возвращаются при посредстве поверхностного и подземного стока в Мировой океан, из которого они были в свое время выделены.

В итоге всех этих процессов складывается определенная картина распределения хлора и брома в различных зонах и продуктах дифференциации земной коры, представленная в табл. 92, которая составлена нами на основании обобщения новейших литературных данных и значительно отличается от ранее опубликованных (Селиванов, 1946; Виноградов, 1957; Behne, 1953; Correns, 1956; Красинцева, 1964).

Как видно из данных таблицы, хлор-бромные отношения имеют совершенно различную величину в метеоритах и осадочных породах, в водах океана, рек и т. д. Таким образом, многие геохимические процессы, наблюдающиеся в земной коре, приводят к разделению путей миграции хлора и брома, несмотря на близость свойств этих элементов.

Попытаемся осветить основные закономерности этих процессов в их историческом аспекте.

В Мировом океане сконцентрирована главная масса хлора и брома. Основным источником поступления этих галогенов в гидросферу, равно как и источником образования самой гидросферы, является мантия. Состав мантии Земли, согласно А. П. Виноградову (1959), аналогичен составу вещества метеоритов. Однако хлор-бромные отношения в метеоритах и в водах океана совершенно различны (80 и 300). Это может отчасти объяс-

Таблица 92. Хлор-бромные отношения в различных зонах и продуктах дифференциации земной коры (среднее, %)

Зоны и продукты дифференциации земной коры	Cl	Br	$\frac{Cl}{Br}$
Каменные метеориты	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	87
Кристаллические породы	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	81
Осадочные породы	0,5	$7,0 \cdot 10^{-4}$	700
Океан	1,9	$6,5 \cdot 10^{-3}$	300
Реки	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	370
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	
Вулканические эффузии*	0,0—1,0	$0—3 \cdot 10^{-3}$	92—4700
Атмосфера	0—400 γ/l	$0—1,5 \gamma/l$	45—270
Атмосферные осадки	$7 \cdot 10^{-5}—2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}—3 \cdot 10^{-6}$	100—550
Подземные воды	Очень различные	Очень различные	50—1000

* По данным Л. А. Башариной в эффузиях побочных кратеров Ключевского вулкана.

няться расхождением хлора и брома во время процессов гидролиза при вулканических процессах.

Выплавление и дегазация легкоплавких и легколетучих веществ из мантии, как отмечают Виноградов (1959б) и многие другие исследователи, в начале геологической истории Земли были гораздо более интенсивными, чем теперь.

В тот период были благоприятные условия для выноса хлора и брома в виде HCl и HBr, так как господствовали высокая температура и низкое давление. Интенсивность гидролиза хлористых и бромистых солей сильно возрастала также в присутствии кремнекислоты, причем концентрация HCl должна была увеличиваться быстрее концентрации HBr. Поэтому в продуктах дегазации мантии отношение Cl/Br, вероятно, было выше, чем в породах мантии, несмотря на то, что одновременно при высоких температурах происходило также выделение хлора и брома в виде возгоняющихся хлористых и бромистых солей.

Поэтому уже на первом этапе существования океана после конденсации водяных паров сильноокислая морская вода, вероятно, имела несколько повышенное хлор-бромное отношение по сравнению с породами мантии. Постепенная нейтрализация сильных кислот и образование в доазойское время морской воды хлоридного кальциево-магниево-натриевого состава не должны были отражаться на хлор-бромном отношении в море.

На втором этапе (археозойском) в океане произошло зарождение органической жизни в ее первой, наиболее низкой стадии организации. При этом могло осуществиться дальнейшее небольшое повышение хлор-бромных отношений вследствие избирательного накопления брома в живом веществе. Вынос хлора и брома из мантии продолжался, но в меньшей степени.

Третий этап — протерозойско-рифейский, согласно Страхову, характеризуется тектонической эволюцией литосферы, в результате которой большое значение приобретает метаморфизм осадочных пород и на поверхности Земли появляются не только ювенильные, но и «возрожденные» H_2O и CO_2 . Следует отметить, что вместе с ними могли поступать и возрожденные га-

логены, накопленные в осадочных породах. Возникновение фотосинтеза в этом периоде отразилось на составе атмосферы и гидросферы, в том числе и на путях миграции хлора и брома в атмосфере и гидросфере: накопление кислорода в воздухе вследствие фотосинтеза привело к сравнительно легкому окислению HBr до свободного брома, что способствовало обогащению воздуха бромом за счет атмосферных осадков.

Последний этап эволюции гидросферы, начинающийся с кембрия и продолжающийся до сих пор, характеризуется огромными масштабами галогенеза. Одновременно продолжается вулканическая и пнтризивная деятельность (хотя и менее интенсивная, чем в начальном периоде), так что количество галогенов в земной коре непрерывно пополняется.

Галогенез оказал огромное влияние на состав стратисферы, обогащенной благодаря этому процессу галогенами (главным образом хлором) по сравнению со всей литосферой. По нашим подсчетам, в осадочных породах в среднем содержится около 0,5% хлора и $7 \cdot 10^{-4}\%$ брома. Таким образом, хлор-бромное отношение в стратисфере более чем в 2 раза превышает это отношение в морской воде. Обоеднение бромом твердой фазы во время процесса галогенеза проверено экспериментально, поэтому увеличение хлор-бромного отношения в стратисфере вполне закономерно.

Формирование соляных месторождений в осадочных толщах — это очень важный геохимический процесс, влияющий не только на состав стратисферы, но и на состав подземных вод и в конечном счете на состав Мирового океана.

В разделе «Процессы взаимодействия соляных отложений и вод» разобрано взаимодействие воды с соляными отложениями различного состава и влияние температуры и давления на этот процесс.

Как правило, при выщелачивании соляных отложений в образующемся растворе всегда накапливаются наиболее растворимые компоненты в большем количестве, чем в выщелачиваемой соли. Таким образом, отношение Cl/Br в водах всегда ниже, чем в самой соли. В пределе, при полном химическом равновесии воды с соляными отложениями состав образующегося раствора должен соответствовать составу маточного рассола, из которого выпадали эти соляные отложения. Однако приближенное химическое равновесие может установиться только в зоне весьма замедленного движения подземных вод, когда скорость конвективной диффузии настолько мала, что скорость молекулярной диффузии ее превышает. При этом повышение температуры и давления, как показывает термодинамический расчет, должно увеличивать избирательное накопление брома в растворе. Образующиеся в этих условиях растворы, находящиеся в химическом равновесии с солями, теоретически могут накапливать бром даже в больших количествах, чем маточные рассолы, из которых выпали соли при атмосферном давлении и невысокой температуре.

Таким образом, наиболее крепкие рассолы, обогащенные бромом, в составе которых преобладают щелочноземельные компоненты, формируются только в районах широкого развития соляных отложений, в зонах весьма замедленного движения подземных вод.

Приуроченность крепчайших рассолов к соляным отложениям в настоящее время не вызывает сомнений. Это отмечают многие ученые, даже несогласные между собой в отношении процессов формирования самих рассолов (Валяшко, Зайцев, Смирнов). Это хорошо иллюстрируют также многие карты распространения соляных отложений и рассолов.

Таким образом, гипотезы формирования подземных рассолов, основанные только на процессах передвижения ионов хлора и брома в водах

(Филатов, Самойлов и Соколов), но не указывающие на источник хлора и брома, нельзя признать действительными. Возможно, что эти процессы и происходят в земной коре, но они не могут создать рассолы.

С другой стороны, нельзя согласиться с гипотезами, устанавливающими полнейшую стабильность в системе соляные отложения — маточные рассолы с начала их формирования. Несомненно, что продукты, образовавшиеся при нормальном давлении и температуре, не могут оставаться без изменения в течение миллионов лет при изменившихся термодинамических условиях на глубине нескольких километров. Невозможно также представить себе полную неподвижность подземных вод даже на таких глубинах.

В составе крепких подземных рассолов, вероятно, могут содержаться отчасти и маточные рассолы, отжатые из соляных отложений, однако термодинамические расчеты показывают, что вода любого происхождения может приобрести аналогичный состав на контакте с соляными месторождениями соответствующего состава при весьма замедленном водообмене.

Что касается ювенильного происхождения рассолов (Капченко, Дернгольц), то это также идет в разрез с фактом приуроченности рассолов к соляным месторождениям. В этой связи представляет большой интерес геотермальный рассол, вскрытый недавно в Южной Калифорнии на глубине 1500—2000 м и имеющий температуру около 300° и общую минерализацию 332 г/л.

В своем первом сообщении Уайт (White, 1963) приписывал ему «магматическое происхождение», но впоследствии, опираясь на изотопный состав рассола и геологические условия данного района, изменил свое мнение. В статье 1965 г. он пишет: «Мое предварительное заключение состоит в том, что поверхностные воды проникают в глубину, вероятно, по трещинам, в основании Шоколадных гор и растворяют соли эвапоритов, залегающих в отложениях бассейна».

Таким образом, мы приходим к заключению, что для формирования состава подземных вод основное значение имеют: вещественный состав пород, гидродинамические условия, а также температура и давление. Образование крепчайших хлоридно-кальциевых или хлоридно-магниевых рассолов, наиболее обогащенных бромом, происходит в условиях приближенного химического равновесия между солями и контактирующими с ними водами любого генезиса.

Повышение давления и температуры способствует насыщению образующихся рассолов наиболее растворимыми компонентами.

Хлоридные воды различной концентрации формируются главным образом благодаря диффузионному переносу хлора, источником которого являются соляные отложения. Содержание в них хлора и брома зависит от многих условий: 1) скорости движения подземных вод, 2) палеогеографических условий образования осадочных отложений, 3) последующих палео-гидрогеологических условий, 4) возможно, в ряде случаев оказывают влияние различные физические и физико-химические процессы, о которых упоминалось выше (гравитация ионов, самодиффузия и т. д.). Так, Н. А. Огильви (1958) на основании расчета приходит к выводу, что благодаря фактору гравитации на больших глубинах может происходить небольшое повышение содержания брома в подземных рассолах и соответствующее понижение хлор-бромных отношений.

В условиях накопления мощных толщ осадочных отложений при отсутствии галогенеза для содержания хлора и брома в подземных водах важное значение приобретает как соленость бассейна седиментации, так и

последующие и современные гидрогеологические условия, в результате которых седиментированные воды могут разбавляться или вытесняться инфильтрационными. Обогащение бромом подземных вод при этом может происходить вследствие разложения органического вещества пород под влиянием возрастания температуры и давления.

Хлор и бром подземных вод вулканических районов, по-видимому, только отчасти имеют ювенильное происхождение. Значительную часть их следует отнести за счет «возрожденных» галогенов.

Как уже отмечалось выше, осадочная оболочка в настоящее время представляет собой мощный геохимический фактор, который оказывает влияние на содержание хлора и брома в Мировом океане. Масса хлора, заключенная в стратиффере главным образом в виде солей (нерастворенных), имеет тот же порядок, что и масса хлора в Мировом океане:

Осадочные породы $2 \cdot 10^{24} \pm 0,005 = 1,0 \cdot 10^{-23}$ Cl

Гидросфера $3 \cdot 10^{22} \pm$ Cl

В то же время общее количество брома в стратиффере на целый порядок ниже количества брома в гидросфере. Это несоответствие, по-видимому, компенсируется бромом, содержащимся в жидкой фазе осадочных толщ — в подземных водах и поровых растворах, которые нередко значительно богаче бромом, чем морская вода как в абсолютном отношении, так и по отношению к хлору. Однако подсчитать общее количество хлора и брома, заключенных в подземной гидросфере, не представляется возможным, так как концентрации этих элементов в подземных водах имеют огромный диапазон колебаний — для хлора от почти нулевого значения до 30—40%, для брома — от нуля примерно до 1%. Точно так же хлор-бромные отношения в подземных водах изменяются в широких пределах: встречаются воды, в которых величина Cl/Bg достигает 1000 и более, а наряду с ними в подземных водах глубоких горизонтов иногда залегают рассолы, в которых концентрация брома достигает исключительно высоких значений и отношения Cl/Bg понижаются до 50 и ниже.

Подземные воды различного состава в конечном счете попадают в Мировой океан посредством поверхностного и подземного стока.

Сохранялось ли постоянство концентраций хлора и брома Мирового океана во времени, а также величины хлор-бромного отношения, и если изменялось, то в какую сторону? Этот вопрос очень сложен. Во-первых, неизвестно, в каких концентрациях выносились хлор и бром в начале геологической истории Земли, когда дегазация шла более сильно. Концентрация ювенильных галогенов в ювенильной воде, выделяющейся во время вулканической деятельности, и сейчас неизвестна, так как мы не знаем, каков пай ювенильных летучих и каков пай «возрожденных» летучих.

Процессы галогенеза не должны были изменять отношения в Мировом океане, если галогенез шел до конца. Последующее выщелачивание соляных отложений, идущее наиболее интенсивно в зонах активного водообмена, должно было бы увеличивать хлор-бромное отношение в океане, если бы не существовало подземного стока крепких рассолов, богатых бромом, которые формируются в зонах весьма замедленного движения подземных вод. Однако многие факторы свидетельствуют о наличии стока крепких рассолов, по-видимому, по большей части непосредственно на дне морей.

Поэтому вероятнее всего, что если колебания в отношениях Cl/Bg в Мировом океане и существовали в течение его геологической истории, то они были несущественны.

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., Сугробов В. М. и др. Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.
- Алекин О. А. Основы гидрохимии. М., Гидрометеиздат, 1953.
- Алекин О. А. и Бражникова Л. В. Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР.— Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 5.
- Алиев А. Г., Алиева Г. А., Осина Д. Г. Сравнительная характеристика горных растворов и пластовых вод продуктивной толщ мезозойских отложений Сухокумского района (Дагестан).— Сов. геология, 1966, № 5.
- Алиева Г. А. К вопросу о химическом составе горных растворов в мезозойских отложениях нефтяных месторождений Сухокумского района.— Труды Ин-та геол. Даг. фил. АН СССР, вып. 6. Махачкала, 1966.
- Альтовский М. Е. Подземное испарение и формирование химического состава высокоминерализованных подземных вод.— Труды ВСЕГИИГЕО, новая серия, 1964, т. 9.
- Арсланбекова Э. А., Крюков П. А. Некоторые данные по составу горных растворов нефтяных месторождений Селли и Гаща.— Труды Ин-та геол. Даг. фил. АН СССР, т. 3, вып. 2. Махачкала, 1962.
- Арсланбекова Э. А., Номикос Л. И., Крюков П. А. О возможности исследования состава растворов, пропитывающих осадочные горные породы с малой влажностью.— Труды Ин-та геол. Даг. фил. АН СССР, т. 3, вып. 2. Махачкала, 1962.
- Афанасьев Т. П. Гидрогеология и гидрохимия Поволжья. М., «Наука», 1965.
- Баас-Беккинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн. «Геохимия литогенеза». М., ИЛ, 1963.
- Бабинец А. Е. О составе поровых растворов из глинистых пород кайнозоя Причерноморской впадины.— В кн. «Исследование и использование глин». Изд. Львовск. ун-та, 1958.
- Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод.— В кн. «Проблемы гидрогеологии». М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Бабинец А. И. Результаты изучения поровых растворов глинистых пород Украины с целью выяснения их значения в формировании подземных вод.— Труды Украинск. гидрогеол. совещ., т. I. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
- Басков Е. А. Хлориды магния в доломитах нижнего кембрия Березовского прогиба (Восточная Сибирь) и их возможный генезис.— Инф. сб. ВСЕГЕИ, 1960, № 40.
- Басков Е. А. Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы.— Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Л., ВСЕГЕИ, 1961.
- Башарина Л. А. Фумарольные газы вулканов Ключевского и Швелуча.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1958, вып. 13.
- Башарина Л. А. Фумарольная деятельность вулкана Безымянного в 1956—57 гг.— Булл. Вулканол. станцип АН СССР, 1960, № 29.
- Башарина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Башарина Л. А. Эксталяции на побочных кратерах Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы.— В сб. «Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Башарина Л. А. Эксталяция кислых лав вулкана Безымянного.— В кн. «Современный вулканизм Северо-Восточной Сибири». М., «Наука», 1964.

- Беляев Л. И. С молекулярным выносом морских солей посредством сублимации.— Труды Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1959, т. 16.
- 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 галогидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Богомолов Г. В., Красинцева В. В., Силин-Бекчурин А. И. Теоретические проблемы гидрогеологии.— Докл. АН БССР, 1966, т. X., № 11.
- Богомолов Г. В., Яншина М. С., Плэтникова Г. Н., Флерова Л. И. Подземные воды центральной и западной части Русской платформы (палеозой). Минск, Изд-во АН БССР, 1962.
- Борина А. Ф. Радио-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах.— Геохимия, 1963, № 7.
- Бруевич С. В. Элементарный состав воды Мирового океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1948, т. 11.
- Бруевич С. В. Соленость интерстиционных вод (иловых растворов) Охотского моря.— Докл. АН СССР, 1957, т. 113.
- Бруевич С. В. О солевом составе вод Мирового океана и его изменения во времени.— Океанология, 1965, т. V, вып. 2.
- Бунеев А. Н. По вопросу об основных задачах в области изучения проблемы формирования подземных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1949, т. 6.
- Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии осадочных пород. М. Медгиз, 1956.
- Бунеев А. Н., Крюков П. А., Ренгартен Е. В. Опыт отжимания растворов из осадочных горных пород.— Докл. АН СССР, 1947, т. VI, № 7.
- Буслаева М. Н. и Самойлов О. Я. Влияние стабилизации структуры на координационные числа катионов щелочных металлов в водных растворах.— Ж. структурной химии, 1963, т. 4, № 5.
- Валяшко М. Г. Геохимия брома в процессе галогенеза.— Геохимия, 1956, № 6.
- Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений солей. Изд-во МГУ, 1962.
- Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки.— В сб. «Химия земной коры», т. I. М., «Наука», 1963а.
- Валяшко М. Г. О постоянстве состава воды Мирового океана.— Вестник МГУ, серия 4, геол., 1963б, № 1.
- Валяшко М. Г., Власова Н. К. О путях формирования хлор-кальциевых рассолов.— Геохимия, 1965, № 1.
- Валяшко М. Г. и Мандрыкина Т. В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак.— Труды Всес. ин-та галургии, 1952, вып. 23.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К., Меттих Б. И., Власова Н. К. Генезис рассолов Иркутской области.— Труды III Совещ. соляной комиссии СО АН СССР. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К., Меттих Б. И., Власова Н. К. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
- Васильева З. В. Фтор, хлор и гидроксил в апатитах.— Геохимия, 1957, № 8.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II, ч. 1, вып. 1, 1933; вып. 2, 1934; вып. 3, 1936. М.— Л., Госхимтехиздат.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. IV, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Л., Изд-во АН СССР, 1932.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря, ч. I, II, III.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, т. 3, 1935; т. 4, 1937; т. 5, 1944а.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды.— Успехи химии, 1944б, т. 13, вып. 1.
- Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, т. 1.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Виноградов А. П. Метеориты и земная кора.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959а, № 10.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959б.

- 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, 1962а, № 7.
- Виноградов А. П. Атомные распространенности химических элементов солнца и каменных метеоритов.— Геохимия, 1962б, № 4.
- Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962в, № 11.
- Виноградов А. П. Вещество метеоритов.— Геохимия, 1965, № 11.
- Воронков П. И. О некоторых закономерностях формирования химического состава атмосферных осадков.— Докл. АН СССР, 1954, т. 98, № 5.
- Вукалович И. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., МАШГИЗ, 1951.
- Гавриш М. Л., Галлинер И. С. Растворимость солей при высоких температурах.— Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 1.
- Герасимовский В. И., Тузова А. М. К геохимии хлора в нефелиновых сиенитах.— Геохимия, 1964, № 9.
- Гиринский Н. К. К вопросу образования рассолов и их воздействие на воды морского генезиса.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, т. 16.
- Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Грабовский Р. И. К вопросу о «вымывании» хлоридов из атмосферы осадками.— Вестник ЛГУ, серия матем., физики и химии, 1952, № 12.
- Гуляева Л. А. Содержание хлора в осадочных породах девона.— Докл. АН СССР, новая серия, 1951, т. XXX, № 6.
- 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, вып. IX. Л., Гостоптехиздат, 1960.
- Гуревич В. И. К дискуссии по происхождению хлоридных кальциевых рассолов.— Сов. геология, 1963, № 8.
- Гуревич В. И. Влияние температуры на содержание брома в подземных рассолах.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 3.
- Гуревич М. С., Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Региональные гидрохимические закономерности артезианских бассейнов СССР.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, т. 16.
- Дерпгольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли.— Изв. АН СССР, серия геол. 1962, № 11.
- Дерпгольц В. Ф. Гидросфера и хлор.— В кн. «Литология и полезные ископаемые», вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963а.
- Дерпгольц В. Ф. Опыт количественной характеристики земной гидросферы и хлора.— Докл. АН СССР, 1963б, т. 150, № 3.
- Дерпгольц В. Ф. Хлоридные воды и их связь с глубинными процессами литосферы. (Автореферат диссертации). М., Изд-во АН СССР, 1966.
- Дзенс-Литовский А. И. Основные типы соляных месторождений СССР.— Труды УкрНИИ соляной промышл., 1962, вып. 4 (12).
- Дзенс-Литовский А. И. Гидрогеологические условия формирования вод и рассолов галогенных формаций СССР.— Труды Всес. н.-и. ин-та галургии, 1964, вып. 46.
- Добржанская М. А. К вопросу о распределении бора в морях.— Труды Севастоп. ботл. станции АН СССР, 1949, № 7.
- Егоров А. М. Температурная зависимость произведений растворимости.— Ж. неорг. химии, 1957, т. 2, вып. 2.
- Зайцев И. К. Некоторые закономерности распределения и формирования подземных рассолов на территории СССР.— Бюлл. ВСЕГЕИ, 1958, № 1.
- Зайцев И. К. Еще раз о происхождении подземных рассолов.— Инф. сб. ВСЕГЕИ, 1960, № 31.
- Затенацкая Н. П. К вопросу о взаимосвязи катионов поровых вод с обменными катионами глинистых пород.— Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 1.
- Затенацкая Н. П. Поровые воды глинистых пород. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Здановский А. В. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции.— Труды Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 33.
- Зеленов К. К. Океаническая вода как продукт вулканизма.— Бюлл. Вулканол. станции АН СССР, 1963, № 34.
- Иванов А. А. Левицкий Ю. Ф. Геология галогенных отложений (формаций) СССР.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1960, т. 35.

- Иванов В. В. О происхождении и классификации современных гидротерм.— *Геохимия*, 1962, № 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.
- Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы. М.—Л., Гостеолиздат, 1948.
- Икорникова Н. Ю. Роль хлоридов в гидротермальном переносе металлов при рудообразовании.— *Геология рудных месторождений*, 1962, № 5.
- Ильина Е. В., Любимиров Б. Н., Тычино П. Я. Подземные воды и газы Сибирской платформы. Л., Гостоптехиздат, 1962.
- Иткина Е. С. Иод и бром в палеозойских отложениях некоторых нефтеносных районов 2-го Баку.— *Труды Ин-та нефти АН СССР*, 1958, т. 9.
- Казинцев Е. А. Гидрогеологические особенности майкопской свиты Восточного Предкавказья.— *Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, 1962, т. 48.
- Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод.— *Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, 1958, т. 16.
- Капченко Л. Н. О природе глубинных рассолов.— *Сов. геология*, 1962, № 3.
- Капченко Л. Н. К вопросу о генезисе глубинных рассолов Сибирской платформы.— *Геохимия*, 1964, № 11.
- Карцев А. А., Вагин С. В. Палеогидрогеологические исследования при изучении формирования и разрушения нефтегазовых скоплений (на примере мезозойских отложений Предкавказья).— *Сов. геология*, 1962, № 8.
- Карцев А. А., Вагин С. В. Роль седиментационных вод в формировании пластовых вод крупных артезианских бассейнов.— *Геология и разведка*, 1966, № 8.
- Карцев А. А., Гришин Ф. А. Некоторые новые данные по гидрогеологии майкопских отложений Кубано-Черноморской области.— *Докл. СССР*, 1956, т. 108, № 3.
- Керн Р. и Вайсброт А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966.
- Кисин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. М., «Наука», 1964.
- Киркинский В. А. О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением.— *Геохимия*, 1966, № 3.
- Когарко Л. Н., Гуляева Л. А. Геохимия галогенов в щелочных породах на примере Ловозерского массива (Кольский полуостров).— *Геохимия*, 1965, № 8.
- Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д. Содержание галогидных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматического расплава.— *Геохимия*, 1961, № 12.
- Козин А. Н. Новые данные по геохимии брома.— *Труды Куйбыш. н.-и. ин-та нефт. промышленности*, 1965, вып. 29.
- Коновалов Г. С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР.— *Докл. АН СССР*, 1959а, т. 129.
- Коновалов Г. С. Микроэлементы в главнейших реках СССР.— *Докл. АН СССР*, 1959б, 130, вып. 3.
- Коновалов Г. С., Колесникова Т. Х., Иванова А. А., Куцева П. П., Василенко Т. И. Фтор, бром, иод, марганец, медь и цинк в бассейне р. Волги.— *Гидрохимические материалы*, 1965а, т. 39.
- Коновалов Г. С., Колесникова Т. Х., Иванова А. А., Василенко Т. И. Фтор, бром, иод, марганец, медь и цинк в бассейне р. Камы.— *Гидрохимические материалы*, 1965б, т. 40.
- Копонов В. И. Влияние естественных и искусственных ионов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
- Коржинский Д. С. Метаморфизм горных пород.— *БСЭ*, 1954, т. 27.
- Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности в вулканогенных формациях.— *Труды Лабор. вулканол. АН СССР*, 1961, вып. 19.
- Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— *Геология рудных месторождений*, 1962, № 5.
- Корренс Х. У. Геохимия галогенов.— В кн. «Физика и химия Земли». М., ИЛ, 1958.
- Костецкая Е. В. О содержании хлора в эвдиалитах Ловозерского массива.— *Геохимия*, 1961а, № 11.
- Костецкая Е. В. Некоторые закономерности распределения хлора в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива.— *Геохимия*, 1961б, № 10.
- Костецкая Е. В. Геохимия хлора в щелочных породах Ловозерского массива. (Автореферат диссертации). М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Котов В. С. Химический состав и зональность подземных вод Азово-Кубанского нефтегазопроизводящего бассейна.— *Труды Краснодар. фил. ВНИИ*, вып. 2 М., Гостоптехиздат, 1959.

- Котов В. С. Термальные воды Кавказа и Закавказья. Краснодарский Край.— В сб. «Термальные воды СССР». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Котова М. С. Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин.— В сб. Ленингр. горн. ин-та им. Плеханова, т. XVIII, вып. 2, 1965.
- Красинцева В. В. Геохимические условия образования Псекунских подных вод.— В кн. «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». М., Медгиз, 1955.
- Красинцева В. В. Состав растворов, выделенных из пород Ессентукского месторождения минеральных вод.— Сов. геология, 1956, № 56.
- Красинцева В. В. О геохимии хлора и брома.— Геохимия, 1964, № 2.
- Красинцева В. В. О закономерностях выноса хлора и брома при вулканических процессах.— Труды 2-го геотермического совещ., т. 1. М., «Наука», 1966а.
- Красинцева В. В. К вопросу о процессах формирования подземных рассолов, обогащенных бромом и магнием (экспериментальные исследования).— Докл. АН СССР, 1966б, т. 167, № 1.
- Красинцева В. В., Борщевский Г. А., Алешина А. К. О значении изучения поровых растворов для выяснения процессов формирования подземных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна.— В сб. «Геохимия подземных вод некоторых районов Туркмении и Узбекистана». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Красинцева В. В., Пиннекер М. В., Корунова В. В. Поровые растворы нижнекембрийских рассолоносных толщ Иркутского амфитеатра.— В сб. «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». М., «Наука», 1967.
- Красинцева В. В., Шишкина О. В. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— Докл. АН СССР, 1959, т. 123, № 4.
- Красинцева В. В., Щербakov А. В. Проблемы геохимии глубинных термальных вод и некоторые особенности их геологической деятельности.— Труды 2-го геотермического совещ., т. 1. М., «Наука», 1966.
- Крутов Г. А. Дашкесанит — новый хлорсодержащий амфибол группы гастингита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 2—3.
- Крутов Г. А. О роли галоидного процесса в образовании контактово-метасоматических месторождений.— Вестник МГУ, серия IV, 1960, № 6.
- Крюков П. А. Методы выделения почвенных растворов.— В сб. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв», вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1946—1947.
- Крюков П. А. Об изучении растворов, извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, т. 16.
- Крюков П. А. Почвенные, иловые и горные растворы.— Труды III Всес. гидролог. съезда, т. 10. М., Гидрометеиздат, 1959.
- Крюков П. А. К методике выделения горных растворов.— Гидрохимические материалы, 1961, т. 33.
- Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов.— В кн. «Химия земной коры», т. 11. М., «Наука», 1964а.
- Крюков П. А. Почвенные, иловые и горные растворы. (Автореферат докторской диссертации). М., Изд-во АН СССР, 1964б.
- Крюков П. А., Жучкова А. А., Ренгартен Е. В. Изменение состава растворов, отжимаемых из глин и ионнообменных смол.— Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 6.
- Крюков И. А., Комарова Н. А. Об отжимании воды из глин при сверхвысоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1954, т. 99, № 4.
- Крюков П. А. и Комарова Н. А. Исследование растворов почв, илов и горных пород. Докл. VI Междун. конгр. почвоведов (вторая комиссия). М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Крюков П. А., Манихин В. И. О характере плавления глауберовой соли при высоких давлениях.— Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1960, № 12.
- Крюков П. А., Номикос Л. И., Августинский В. Л., Погорельский Н. С. Горные растворы района Кавказских минеральных вод.— Докл. АН СССР, 1964, т. 147, № 5.
- Крюков П. А., Цыба Н. П. Сопоставление состава горных растворов и вод из скважин района строительства Волжской ГЭС.— Гидрохимические материалы, 1959, т. 28.
- Кузнецов А. М., Масимович Г. А. О закономерностях накопления бром-иона в подземных рассолах.— Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 5.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
- Лебедев Б. И. О роли высоких давлений при метаморфизме.— В сб. «Химия земной коры», т. 1. М., «Наука», 1963.

- Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое средство) и применение их в геохимии М., «Недра», 1965.
- Летников Ф. А. К вопросу о приближенных методах вычисления изобарно-плетермических потенциалов для целей геохимии.— Труды Ин-та геол. рудных месторождений, петрографии, минерал. и геохимии, 1966, вып. 7.
- Ловринг Т. С. Сульфидные руды, образовавшиеся из растворов, недонасыщенных сульфидами.— В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. 1. М., ИЛ, 1961.
- Ломтадзе В. Д. Изменение влажности глин при уплотнении их большими нагрузками.— Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1953, т. 29, вып. 2.
- Ломтадзе В. Д. Результаты экспериментального изучения уплотняемости глин под действием гравитационной нагрузки.— «Материалы по геол., минерал. и использованию глин в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации.— Геология и разведка, 1959, № 9.
- Лужная Н. П., Лукьянова Е. Д., Макаренко Ф. А. О генезисе солей Узоя.— В кн. «Вопросы геологии Азии», т. 2. М., «Наука», 1955.
- Макаренко Ф. А. Геотермические условия района Кавказских минеральных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948а, т. 1.
- Макаренко Д. А. Некоторые результаты изучения подземного стока.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948б, т. 1.
- Мангейм Ф. Т. Распределение солей в интерстициальных водах, в кернах скважин на дне Атлантического океана в районе Флориды.— В кн. «Второй международный океанографический конгресс». (Тезисы докл.). М., «Наука», 1966.
- Манихин В. И. К вопросу о растворении сульфата кальция при высоких давлениях.— Гидрохимические материалы, 1965, т. 40.
- Манихин В. И., Крюков П. А. О влиянии давления на растворимость сульфата натрия и сульфата кальция. (Тезисы докл. на симпозиуме «Поровые растворы и методы их изучения»). Минск, Изд-во АН БССР, 1966.
- Мартьянова О. И., Самойлов Ю. Ф. Некоторые закономерности процессов образования растворов неорганических веществ в водяном паре.— Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, № 4.
- Морачевский Ю. В. Геохимическое изучение Верхнекамского месторождения калиевых солей.— Калый, 1933, № 7.
- Морачевский Ю. В. Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений.— Труды Всес. ин-та геологии, 1939, вып. XVII.
- Морачевский Ю. В., Федорова А. Н. Результаты опробования на бром солевых проб солей Соликамского месторождения.— Изв. Всес. геол.-развед. объединения, 1932, вып. 52.
- Мори Дж. В. и Хессельгессер Дж. М. Растворимость некоторых минералов в перегретом паре при высоких давлениях.— В сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., ИЛ, 1954.
- Мышкин Л. П. Иодо-бромные воды Предкарпатского прогиба.— Сов. геологии, 1962, № 7.
- Мячков В. Ф. Распределение брома в сильвинитах Верхнекамского месторождения.— Геохимия, 1961, № 8.
- Набоко С. И. Вулканические экзальтации и продукты их реакций.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1959, вып. 16.
- Николаев В., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Новиков И. Г., Кузьменко А. Л. К вопросу о термической прочности паробразных двойных галогенидов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов.— Вестник ЛГУ, серия физ.-хим., 1964, вып. 3, 16.
- Носова Т. А., Самойлов О. Я. Зависимость обезвоживания и оводнения от гидратации высаливаемого иона.— Ж. структурной химии, 1964, т. 5.
- Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных водах».— В сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 1. М. Изд-во АН СССР, 1953.
- Овчинников А. М. Основы учения о процессах формирования подземных вод.— Геология и разведка, 1958, № 1.
- Овчинников А. М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Овчинников А. М., Красинцева В. В. Гидрогеохимия, ее задачи и методы.— Геология и разведка, 1960, № 4.
- Овчинников Н. В. Закономерности изменения химического состава подземных

- вод в Азово-Кубанском прогибе и распределения в них иода и брома.— Геология и разведка, 1960, № 1.
- Огильви Н. А. Некоторые физико-химические особенности подземных растворов.— Бюлл. МОИП. 1956, т. 61, отд. геол., т. 31, вып. 2.
- Огильви Н. А. К вопросу о методике расчета равновесного состава подземных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, т. 16.
- Огильви Н. А. Теория гидрохимических полей.— Труды ВСЕГИНГЕО, 1959, вып. 18.
- Огиенко В. С. Распределение брома в каменной соли Ангаро-Ленского соляного бассейна и возможность нахождения калийных солей.— Геохимия, 1959, № 8.
- Огиенко В. С. Распределение брома в каменной соли Иркутского амфитеатра и возможность нахождения калийных солей.— В сб. «Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири». Новосибирск, изд-во «Наука», 1965.
- Сянтюев Д. О. Хлорсодержащие материалы — скаполит и далкесанит из Хавуаксинского месторождения (Тува).— Зап. Всес. минер. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 1.
- Павлов Д. И. О распределении хлора в породах и минералах и его роли в образовании эндогенных железных руд.— Геология рудных месторождений, 1963, № 1.
- Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, т. 3.
- Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966.
- Пиннекер Е. В., Ломоносов И. С. Концентрированные рассолы Сибирской платформы и их аналоги в Азии, Европе, Африке и Америке.— Изв. высших уч. завед., серия геол. 1964, № 10.
- Полдварт А. Химия земной коры.— В сб. «Земная кора». М., ИЛ., 1957.
- Поляк Б. Г. Особенности теплового поля в области современного вулканизма. М., «Наука», 1966.
- Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеоиздат, 1966.
- Пушкина З. В. К геохимии поровых вод четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия.— Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4.
- Пушкина З. В. Поровые воды современных, четвертичных и плиоценовых отложений в разрезе скв. 8в, 8а, 4 (Южный Каспий). (Автореферат диссертации). М., 1964.
- Пушкина З. В. Поровые воды глинистых пород и их изменение по разрезу.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1965, вып. 115.
- Равич М. И., Боровая Ф. Е., Каткович В. Я. Растворимость и давление пар насыщенных растворов в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при высоких t° .— Изв. сектора физ.-хим. анализа (Ин-т общей и неорг. химии им. Курнакова), 1953, т. 22.
- Разумовская Е. Э. Причина и характер окраски калиевых соединений Соликамского месторождения.— Материалы по геологии, вып. 105. Л., Изд-во Геол. ком-та, 1927.
- Распопов М. П. Природные рассолы Прикаспийской впадины.— Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Л., Изд. ВСЕГЕИ, 1961.
- Родионова К. Ф. и Новикова К. А. Хлор в нижнепалеозойских и девонских отложениях центральной части Русской платформы.— В сб. «Вопросы геол. и геох. нефти и газа». М., Гостоптехиздат, 1953.
- Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосфер.— Геохимия, 1964, № 8.
- Рыженко Б. Н. и Хитаров В. И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1961, № 10.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Самойлов О. Я. К теории высаливания. I. Общие вопросы.— Ж. структурной химии, 1966, № 7, № 1.
- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О причинах вертикальной гидрохимической зональности подземных вод.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 9.
- Свищев М. Ф. Геологическое строение и нефтегазопосность Оренбургской области. М., Гостоптехиздат, 1961.
- Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1939, т. 5.
- Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома IV. Бром в пресных водах, почвах и илах.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1944.

- Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, вып. 8.
- Селиванов Л. С. О происхождении хлора и брома в соляной массе океана.— Бюлл. Вулканол. станции АН СССР, 1947, № 11.
- Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1949, т. 4.
- Силин-Бекчурин А. И. Движение глубоких подземных вод.— В сб. «Геохимические методы поиск. нефт. и газ. месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Славянова Л. В., Галицын М. С. Бром, иод и стронций в подземных водах Прикаспийской впадины.— Труды ВСЕГИНГЕО, новая серия, 1964, вып. 9.
- Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах.— В сб. «Гидрогеохимические материалы». М., Изд-во АН СССР, 1963а.
- Смирнов С. И. О вероятностно-статистических закономерностях распределения химических элементов в природных водах.— Геохимия, 1963б, № 4.
- Степанов В. Н., Шагин В. А. Типы изменения солености воды по вертикали в Мировом океане.— Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 4.
- Страхов Н. М. Основы исторической геологии, ч. 1—2. М.—Л., Госгеолиздат, 1948.
- Страхов Н. М. Проблема распределения и накопления основных химических компонентов в осадках современных и древних водоемов.— В кн. «Совещание по осадочным породам», вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I—III. М., «Наука», 1960—1962.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Стырикович М. А. Исследование растворимости малолетучих соединений в водяном паре высокого давления.— В сб. «Термодинамика и строение растворов». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Стырикович М. А., Хохлов Л. К. Исследование растворимости солей в водяном паре сверхкритических параметров.— Теплоэнергетика, 1957, № 2.
- Сугавара К. Е. Н. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере.— В сб. «Химия земной коры», г. II. М., «Наука», 1964.
- Сулиг В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1948.
- Сухарев В. М. Гидрогеология и воды нефтяных и газовых месторождений. Л., Госгостехиздат, 1959.
- Тагеева В. В., Тихомирова М. М., Некоторые черты геохимии глинистых осадков Каспийского и Черного морей.— В кн. «Исследование и использование глин». Изд. Львовск. ун-та, 1958.
- Тагеева В. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., «Наука», 1962.
- Тамошюнас Л. М. К вопросу о распределении брома в цехштейновой каменной соли Южной Прибалтики и ее геологической интерпретации.— В сб. «Вопросы геологии Литвы». Вильнюс, Изд-во Лит. ССР, 1963.
- Тихомиров В. И. О действии ионов на взаимную упорядоченность молекул воды в водных растворах.— Ж. структурной химии, 1963, т. 4, № 4.
- Уайт Д. Е. Содержание металлов в некоторых геотермальных жидкостях.— Материалы конф. «Проблемы постмагматического рудообразования», т. II. Прага, 1965.
- Узэмбло В. В. Влияние залежей каменной соли на зональность подземных вод Восточно-Сибирского соленосного бассейна. Научные труды Укр. н.-и. ин-та соляной пром-ли, Киев, 1962.
- Узэмбло В. В. Новые данные о вертикальной гидрохимической зональности подземных вод Ангаро-Ленского соленосного бассейна.— Труды Всес. н.-и. ин-та галургии, 1964, вып. V и VI.
- Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965.
- Уклонский А. С., Глущенко В. М., Крайнова Л. П. Изотопный состав вод Узбекистана. Ташкент, «Наука», 1965.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962.
- Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.

- Франкис-Бёф, К., Романовский В. Морская вода, ее состав и промышленное использование.— В сб. «Море». М., ИЛ, 1960.
- Френкель А. И. Кинетическая теория жидкостей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945.
- Хала Э., Пик И., Фрид В. Валимо. Равновесие между жидкостью и паром М., ИЛ, 1962.
- Хардер Г. Геохимия бора. М., «Недра», 1965.
- Хитаров Н. И. О состоянии остаточного магматического раствора.— Сов. геология, 1939, № 7.
- Хитаров Н. И. Хлориды натрия и кальция как возможный источник возникновения кислых сред в глубинных условиях.— Докл. АН СССР, 1954, т. ХСIV, № 3.
- Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях.— Геохимия, 1957, № 6.
- Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Рыженко Б. М., Колонин Г. Р. Исследование геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях.— Тезисы докл. на симпозиуме по экспериментальным исслед. в области глубинных процессов, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Хитаров Н. И., Пучин В. А. Зависимость температуры начала оплавления песчано-сланцевых образований от давления.— Геохимия, 1962, № 4.
- Ходьков А. Е. Геологическая роль процессов подземного выщелачивания галогенных пород.— Труды Всес. к.-и. ин-та галургии, 1959, вып. 35.
- Ходьков А. Е. О роли миграции постседиментационных вод в геологии Старобинского месторождения.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1965, вып. 2, № 12.
- Цахновский М. А. Соленость Иркутского амфитеатра.— В сб. «Перспективы калиеносных соляных отложений Сибири». Новосибирск, «Наука», 1965.
- Цыба Н. П., Крюков П. А. Сравнение методов исследования горных растворов.— Гидрохимические материалы, 1959, т. XXIX.
- Чирков С. К. Содержание йода и брома в силикатных карналлитах, спльвине и галите.— Калий, 1937, № 9.
- Чирков С. К., Шнее М. С. К вопросу о влиянии «примесей» на распределение изоморфных веществ при их кристаллизации.— Калий, 1936, № 9.
- Шарапов И. П. Применение математической статистики в геологии. М., «Недра», 1965.
- Шипулин Ф. К. К теории процессов контактового метаморфизма.— Геология рудных месторождений, 1960, № 3.
- Шипкина О. В. Хлоридно-натриево-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 2.
- Шипкина О. В. О солевом составе пловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1958, т. 26.
- Шипкина О. В. Метаморфизация химического состава пловых вод Черного моря.— В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Шипкина О. В. Изменение солевого состава пловых вод в процессе диагенеза.— В кн. «Химия моря». М., «Наука», 1960.
- Шипкина О. В. Типы вод, формирующихся в морских осадках в процессе диагенеза.— В кн. «Современные осадки морей и океанов». М., «Наука», 1961а.
- Шипкина О. В. Некоторые данные о солевом составе пловых вод Азовского моря.— Океанология, 1961б, т. 1, вып. 4.
- Шипкина О. В. Химический состав океанических пловых вод.— Геохимия, 1964, № 6.
- Шипкина О. В. К определению интенсивности обмена химическими элементами на границе раздела придонных вод.— В кн. «Морские осадки». М., «Наука», 1966.
- Штернберг А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования.— Геохимия, 1962, № 5.
- Щербakov А. В. Основные закономерности формирования и распределения минерализованных вод Западной Туркмении.— Труды ВСЕГИНГЕО, 1956, вып. 14.
- Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза.— Геохимия, 1956, № 5.
- Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах.— Геохимия, 1962, № 11.
- Щербина В. В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и вторидов в зависимости от положения элементов в периодической системе.— Геохимия, 1963, № 8.

- Щербина В. В. Зависимость изоморфных замещений от давления.— *Геохимия*, 1965, № 5.
- Эллис А., Уилсон С. Геохимия ионов щелочных металлов в гидротермальной системе Вайракет.— В сб. «Геохимия современных поствулканических процессов». М., «Мир», 1965.
- Энгельгардт В. Поровое пространство осадочных пород М., «Недра», 1964.
- Яншин А. Л. Перспективы открытия месторождений калийных солей на территории Сибири.— *Геология и геофизика*, 1962, № 10.
- Яншин А. Л. О глубине соленодных бассейнов и некоторых вопросах формирования мощных соляных толщ.— *Геология и геофизика*, 1961, № 1.
- Ahrland S. The stability of metal halide complexes in aqueous solution. I. The stability of metal halide complexes in relation to the position of the metal to the periodic system.— *Acta chem. scand.*, 1956, v. 10, No. 5.
- Allen N. O., Reed G. W. Cl, Br and J in chondrites.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1965, 46.
- Barth T. F. W. Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland.— *Carnegie Inst. Wash. Publ.*, 587, 1950.
- Behne W. Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 3, No. 4.
- Boato G., Careri G. C. A. Isotopi dell'idrogeno del vapore del sottosuolo.— *Nuovo cimento*, 1952, v. 9, No. 6.
- Booth H. S., Bidwell K. M. Solubility measurements in the critical region.— *Chem. Revs.*, 1949, v. 44, No. 3.
- Borchert H., Muir R. O. Salt deposits, the origin, metamorphism and deformation of evaporites. N. Y.— London, 1964.
- Borchert H. O. Ozeane Salzlagertstätten. Grundzüge der Entstehung und Metamorphose ozeaner Salzlagertstätten sowie des Gebirgverhaltens von Salzgesteinsmassen. Berlin, 1959.
- Briner E., Gagnaux N. Equilibre et vitesse de réaction dans le système $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ vapeur en présence ou non d'adjuvants.— *Helv. chim. acta*, 1948, v. 31.
- Chilingar G. V., Knight Z. Relationship between pressure and moisture content of kaolinite, illite and montmorillonite clays.— *Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull.*, 1960, v. 44.
- Clayton R. N., Friedman I., Graf D. L., Mayeda T. K., Meents W. F., Shimp N. F. The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition.— *J. Geophys. Res.*, 1966, v. 71, No. 16.
- Clews F., Thompson H. The interaction of sodium chloride and silica.— *J. Chem. Soc. London*, 1922, v. 121, p. 11.
- Cooper L. H. N. Oxidation-reduction potential of sea water. *J. Marine Biol. Assoc.*, 1937, v. 22.
- Copeland C. S., Silverman J., Benson S. W. The system $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ at supercritical temperature and pressures.— *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21.
- Correns C. W. The geochemistry of halogens.— *Phys. and Chem. Earth*, v. 1. London, 1956.
- Craig H., Boato G., White D. E. Isotopic geochemistry of thermal waters. *Bull. Geol. Soc. America*, 1954, v. 65, No. 1243.
- Damon P. E., Kulp J. L. Inert gases and the evolution of the atmosphere.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1958, v. 13, No. 4.
- Dewig E. V. Vapour of the system sodium chloride-aluminium chloride.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, No. 9.
- Duce R. A., Wasson I. T., Winchester J. W., F. Burns. Atmospheric iodine, bromine and chlorine.— *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68.
- Duce R. A., Winchester J. W., Vannahl Th. W. Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere.— *J. Geophys. Res.*, 1965, v. 70, No. 8.
- Ellis A. I. Geothermal drillholes-chemical investigations. U. N. Conf. New Sources Energy, 1961.
- Ellis A. I. Chemical equilibrium in magmatic gases.— *Amer. J. Sci.*, 1957, v. 255.
- Ellis A. I., Anderson D. W. The geochemistry of bromine and iodine in New Zealand thermal waters.— *N. Z. J. Sci.*, 1961, v. 4, No. 3.
- Ellis A. I., Mahon A. W. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, v. 28.
- Engelhardt W., Gaida K. Concentration changes of pore solutions during the compaction of clay sediments.— *J. Sediment. Petrol.*, 1963, v. 33, No. 4.
- Eriksson E. Composition of atmospheric precipitation II. Sulphur, chloride, iodine compounds.— *Tellus*, 1952, v. 4, 280—303.

- Eriksson E. The yearly circulation of chloride and sulphur in nature; meteorological, geochemical and pedological implications.— *Tellus*, 1949, No 11; 1960, No 12.
- Ewing J. J., Worzel J. Z., Ewing M. Sediments and oceanic structural history of the gulf of Mexico.— *J. Geophys. Res.*, 1962, v. 67, No 6.
- Foshag W. F., Henderson E. P. Primary sublimates at Pericutin Volcano (Mexico).— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1946, 27.
- Franck E. R. Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel.— *Angew. Chemie*, 1961, v. 73, Jahrg., No 10.
- Gibson R. E. The calculation of the solubility of certain salts in water at high pressures from data obtained at low pressures.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, v. 56, No 4.
- Goldschmidt V. M. *Geochemistry*. Oxford, 1954.
- Graf D. L., Friedman J., Meents W. F. The origin of saline formation waters. II. Isotopic fractionation by shale micropore systems.— *Illinois Geol. Surv. Circ.*, 393, Urbana, 1966.
- Greenland L. Fractionation of chlorine, germanium and zinc in chondritic meteorites.— *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68, No 24.
- Günter H. B., Wyttenbach A., Scherle W. Determination of chlorine in stony meteorites by neutron activation analysis.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, v. 29, No 5.
- Handbook of chemistry and physics, v. II, Cleveland, 1955.
- Hulston J. R. Isotope geology in the hydrothermal areas of New Zealand.— *U. N. Conf. New Sources Energy*, 1961.
- Jacobs I. A. Some aspects of the thermal history of the earth.— *Geophys. J.*, 1961, v. 4.
- Jacobs W. C. Preliminary report on a study of atmospheric chlorides.— *Monthly Weather Rev.*, 1937, v. 65.
- Johannes W. Experimentelle Magnesitbildung aus Dolomit + $MgCl_2$.— *Contribs Mineral. and Petrol.* (Beitr. Mineral. und Petrol.), 1966, v. 13, No 1.
- Junge C., Gustafson P. E. On the distribution of sea salt over the United States and its removal by precipitation.— *«Tellus»*, 1957, v. 9, No 164.
- Junge C. E. Chemical analysis of aerosol particles and of gas traces on the island of Hawaii.— *Tellus*, 1957, v. 9.
- Keevil N. B. Vapour pressure of aqueous solutions at high temperatures.— *J. Amer. Soc.*, 1942, v. 64.
- Kinter E. B., Diamond S. Pretreatment of soils and clays for measurement of external surface area of glycerol retention. *Clays and clay minerals*. N. Y., Pergamon Press. 7-th Nat. Conf. Clays, 1960.
- Krauskopf K. B. The use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase. *Res. in geochemistry*. N. Y., 1960.
- Krumbein W. G. Occurrence and lithological association of evaporites of United States.— *J. Sediment. Petrol.*, 1951, v. 21, No 2.
- Kuenen Ph. H. *Marine geology*. N. Y. 1950.
- Kuenen Ph. H. Geochemical calculation concerning the total mass of sediments in the earth.— *J. Amer. J. Sci.*, 1944, 239, No 3.
- Kulp L. Origin of the hydrosphere.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, v. 62, No 3.
- Kuroda P. K., Sandell E. B. Chlorine in igneous rocks. Some aspects of the geochemistry of chlorine.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1953, v. 64, No 8.
- Lindberg M. Z. Occurrence of bromine in carnallite and sylvite from Utah and New Mexico.— *Amer. Mineralogist*, 1946, v. 31, No 9—10.
- Livingstone D. A. Chemical composition of rivers and lakes 440 g. *Data of geochemistry*. 1963.
- Lovering T. S. Halogen acid alteration of ash at fumarole. N. 1.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1957.
- McKelvey J. G., Milne I. H. The flow of salt solutions through compacted clay. *Clays and clay minerals*, 1962, v. 11.
- McKelvey J. G., Spiegler K. S., Wyllie M. R. I. Ultrafiltration of salt solutions through ion-exchange membranes.— *Chem. Engng. Progr. Sympos. Series*, 25, 1959, v. 44.
- Meade B. H. Removal of water and rearrangement of particles during the compaction of clayey sediments.— *Geol. Surv. Profess. Paper*, 497—13, Washington, 1964.
- Meents W. F., Bell A. H., Reesow, Tilbury W. D. Illinois oilfields brines, their geologic occurrence and chemical compositions.— *Illinois geol. Surv. Petrol. Bull.*, 1952, v. 66.
- Miller A. R., Densmore C. D., Degens A. T., Hathaway J. C., Manheim F. T., McFurlin P. F., Pocklington R., Iokela A. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, v. 30, No 30.

- Matsuo S. On the origin of volcanic gases. Nagoya Univ.—*J. Earth Sci.*, 1960, v. 8.
- Moore G. W. Origin and chemical composition of evaporite deposits.—*U. S. Geol. Surv. Open-field Rept.*, 1960.
- Morey G. W. The solubility of solids in gases.—*Econ. Geol.* 1957, v. 52.
- Morris A. W., Riley I. P. The bromide chlorinity and sulphate chlorinity ratio in sea-water.—*Deep-Sea Res.*, 1966, v. 13, No 4.
- Murata K. J., Erd R. C. Composition of sediments in cores from the experimental Mohole project (Guadalupe site).—*J. Sediment. Petrol.*, 1964, v. 34, No 3.
- Murray G. E. Salt structures of gulf of Mexico basin.—*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 1966, v. 50, No 3.
- Nencetti M. R. Echantillonnage et analyse des gaz des sources naturelles de vapeur.—*U. N. Conf. New Sources Energy*, 1961.
- Nencetti M. R. Echantillonnage et analyse des eaux des sources thermales ou provenant des manifestations vaporeuses.—*U. N. Conf. New Sources Energy*, 1961.
- Olander A., Liander H. The phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point.—*Acta chem. scand.*, 1950, v. 4, No 9.
- Pascal P. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, t. 16, 1960.
- Poldervaart A. Chemistry of the earth's crust.—*Geol. Soc. America. Spec. Paper*, 1955, v. 62.
- Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry.—Chicago, 1950.
- Reed G. W., Allen O. A. Halogens in chondrites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, v. 30, No 8.
- Revelle R. Criteria for recognition of sea water in ground waters.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1944, v. 22.
- Riedel W. R., Ladd H. S., Tracey J. J., Bramlette M. N. Preliminary drilling phase of Mohole Project. II. Summary of coring operations (Guadalupe site). *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 1961, v. 45.
- Rittenberg S. C., Emery K. O., Hülsemann I. Biogeochemistry of sediments in experimental Mohole A. B. T.—*J. Sediment Petrol.*, 1963, v. 33, No 1.
- Ross C. S., Smith R. L. Water and other volatiles in volcanic glasses.—*Amer. Mineralogist*, 1955, v. 40.
- Rubey W. W. Geologic history of sea water.—*Bull. Geol. Soc. America*, 1951, v. 62.
- Rubey W. W. Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere.—*Geol. Soc. America. Spec. Paper*, 1955, v. 62.
- Searles E. J. Halite in the Undersill Gold Mine, Ontario.—*Econ. Geol.*, 1956, v. 51, No 2.
- Shepherd E. S. The gases in rocks and some related problems.—*Amer. J. Sci.*, 1938, 5-th ser. v. 35-A.
- Smith F. G. Gaseous and liquid states of aggregation in the supercritical region.—*Canad. J. Chem.*, 1958, v. 36.
- Smith F. G. Physical geochemistry, 1964.
- Stewart F. H. Replacements involving early carnallite in the potassium-bearing evaporites of Yorkshire.—*Mineral. Mag.*, 1956, v. 31, No 233.
- Stewart F. H. Marine evaporites. Data of Geochemistry. 6th ed, Chapter V. Washington, 1963.
- Sverdrup H. U., Sverdrup, Johnson M. W., Fleming R. H. The oceans: their physics, chemistry and general biology. N. Y. 1942.
- Thompson T. G., Karpí E. The bromine-chlorinity ratio of sea water.—*J. Marine Res.*, 1942, v. 5.
- Thompson T. G., Robinson R. J. Chemistry of the sea. Physics of the Earth, v. 5. Oceanography.—*Bull. Nat. Res. Council U. S.*, 1932, No 85.
- Turekian K. K., Wedepole K. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust.—*Bull. Geol. Soc. America*, 1961, v. 72, No 2.
- Turner F. I., Verboogen I. Igneous and metamorphic petrology. N. Y., 1951.
- Urey H. On the chemical evolution and densities of the planets.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, v. 18, No 1—2.
- Urey H., Craig H. The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 4, No 1—2.
- Urey H. Chemical fractionation in the meteorites and the abundance of the elements.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1952a, v. 2, No 5—6.
- Urey H. C. On the early chemical history of the earth and the origin of life.—*Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1952b, v. 38.
- Warf I. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluorides and other halides.—*Amer. Soc. Anal. Chem.*, 1954, v. 26.
- Wedepole K. H. Die geochemie der Gewässer.—*Naturwissenschaften*, 1966, v. 53, No 14.

- White D. E.** Magmatic, connate and metamorphic waters.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1957a, v. 68, No 12.
- White D. E.** Thermal water of volcanic origin.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1957b, v. 68.
- White D. E.** Volcanic emanations. Data of Geochemistry. *Geol. Surv. Profess. Paper*, 440 — K, 1963.
- White D. E., Anderson A. T., Grubbs D. K.** Geothermal Brine Well: Mill — Deep Drill Hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism.— *Science*, 1963, v. 139, No 3558.
- Whitman A.** Diffusion in ore genesis.— *Econ. Geol.*, 1928, No 23.
- Wilson S. H.** Chemical investigation of the hot springs of the New Zealand thermal region.— *Proc. 7-th Pacif. Sci. Congr. N. Z.*, 1949. Wellington, 1963.
- Winkler H. G. F., Platen H.** Experimentelle Gesteinsmetamorphose. III; Anatektische Ultrametamorphose Kalkaltiger Tone.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, v. 18, No 3—4.
- Wytenbach A., Gunten H. R. von, W. Scherle.** Determination of bromine content and isotopic composition of bromine in stony meteorites by neutron activation.— *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1965, v. 29, No 5.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
--------------------	---

ГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА

Свойства хлора и брома, определяющие характер их соединений в земной коре	5
Экспериментальные исследования гидролиза хлоридов и бромидов при высоких температурах	19
Распределение хлора и брома в океане и морях и источники их поступления в течение геологической истории океана	34
Хлор и бром в вулканических эффузиях	40
Хлор и бром в метеоритах и кристаллических породах	50
Хлор и бром в морских илах, осадочных породах и почвах	56
Хлор и бром в атмосфере и реках	62

ГИДРОГЕОХИМИЯ ХЛОРА И БРОМА В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Хлор и бром в поровых растворах осадочных пород	76
Процессы взаимодействия соляных отложений и вод при различных температурах и давлениях	96
Хлор и бром в подземных водах глубоких прогибов при отсутствии крупных соляных залежей (на примере Азово-Кубанского и Восточно-Предкавказского бассейнов)	126
Хлор и бром в подземных рассолах в районах широкого развития соляных залежей (на примере Оренбургской области и Ангаро-Ленского бассейна) . .	149
Хлор и бром в термальных водах районов современной вулканической деятельности	172
Заключение	178
Литература	183

Варвара Васильевна Красиццева

Гидрогеохимия хлора и брома

Утверждено к печати

*Геологическим институтом АН СССР и Научным советом
по геотермическим исследованиям*

Редактор издательства А. М. Соловьева

Художник А. П. Николаев

Технический редактор Н. Д. Новичкова

Сдано в набор 14/XI 1967 г. Подписано к печати 26 /III 1968 г. Т-04633 Формат 70×100¹/₁₆,
Бумага № 1. Усл. печ. л. 15,68 Уч.-изд. л. 15,3 Тираж 1000 экз.
Тип. зак. 3667. Цена тр. 50 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». Москва, Шубинский пер., 10