

На правах рукописи

Носарева Светлана Павловна

УДК 553.776 (470.4/.5)

**ФОРМИРОВАНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
РАССОЛОВ ЮЖНОГО ПРЕДУРАЛЬЯ**

Специальность 25.00.07 — Гидрогеология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Пермь — 2007

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ	10
1.1. КОНЦЕПЦИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ.....	10
1.2. СЕДИМЕНТАЦИОННО-ЭПИГЕНЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РАССОЛОВ	19
1.2.1. Изменение минерализации, плотности и ионно-солевого состава морской воды при галогенезе	19
1.2.2. Массоперенос в подземной гидросфере	24
1.2.3. Метаморфизация рассолов при взаимодействии с карбонатными и терригенными породами	28
Глава 2. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ НИЖНЕГО ЭТАЖА ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА ЮЖНОГО ПРЕДУРАЛЬЯ.....	36
2.1. КРАТКИЙ ОБЗОР ИЗУЧЕННОСТИ ГЛУБИННЫХ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ	36
2.2. ГЕОЛОГО-ТЕКТОНИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ	38
2.3. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА.....	43
2.4. ВЕРТИКАЛЬНАЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ.....	52
2.4.1. Гидрогеодинамическая зональность	53
2.4.2. Зональность химического состава подземных вод.....	60
2.4.3. Зональность водорастворенных газов.....	69
2.4.4. Геотермический режим	72
Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ И ГЕНЕЗИС РАССОЛОВ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО БАССЕЙНА	75
3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАССОЛОВ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ОСОБЕННОСТЯМ И УСЛОВИЯМ ЗАЛЕГАНИЯ	75
3.2. ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ РАННЕПЕРМСКОГО ГАЛОГЕНЕЗА	83

3.3. ПРОЦЕССЫ ПЛОТНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ МАТОЧНОЙ РАПЫ НИЖНЕПЕРМСКОГО СОЛЕРОДНОГО БАСЕЙНА В ПОДСТИЛАЮЩУЮ ТОЛЩУ ПАЛЕОЗОЯ	91
3.4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕ- МЕ «РАССОЛ – ПОРОДА» В ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ ОСАДОЧНОГО БАСЕЙНА.....	97
Глава 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАССОЛАХ	105
Глава 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССОЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЯХ И БАЛЬНЕОЛОГИИ	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143
ПРИЛОЖЕНИЯ	154
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Химический состав хлоридных натриевых рассолов	155
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Химический состав хлоридных кальциево- натриевых и натриево-кальциевых рассолов	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Территория исследований — Южное Предуралье является одним из наиболее развитых в промышленно-экономическом отношении регионов Урало-Поволжья. Среди заключенных в его недрах минеральных богатств особую роль играют хозяйственно-питьевые, минеральные лечебные и промышленные воды. Геохимической спецификой подземной гидросферы служат исключительно разнообразные по составу рассолы и соленые воды. Подобная ситуация свойственна не только Предуралью, но многим другим осадочным бассейнам платформенного типа с галогенными формациями. Поэтому выяснение происхождения, закономерностей формирования и размещения высокоминерализованных вод является одной из фундаментальных проблем современной теоретической гидрогеологии и генетической гидрогеохимии. Эта проблема вот уже более 100 лет, со времени выхода в свет работ в 1901 г. Н.С. Курнакова и в 1902 г. Я.Х. Вант-Гоффа, обсуждается отечественными и зарубежными исследователями. Однако, несмотря на это, еще многие важные аспекты, касающиеся роли эвапоритовых палеобассейнов в формировании запасов и состава подземных рассолов, механизма массопереноса между поверхностной и подземной гидросферами, процессов метаморфизации рассолов в терригенных и карбонатных формациях, особенностей распределения и накопления микроэлементов в различных генетических и геохимических типах рассолов и др., выяснены недостаточно.

Исследования в области закономерностей распределения и формирования подземных рассолов Предуралья имеют важное практическое значение в связи с перспективами их использования в качестве гидроминерального сырья для промышленных и бальнеологических целей. Несомненный интерес рассольная проблематика представляет также при решении вопросов, касающихся прогноза нефтегазоносности с помощью гидрогеохимических по-

казателей, охраны геологической среды в районах разработки нефтегазовых месторождений и пр.

В регионе возрастает техногенное воздействие на подземные воды и вмещающие их породы, которое вызывает формирование в верхней части подземной гидросферы новых, ранее не свойственных ей геохимических типов подземных вод. Интерес представляют попутные рассолы нефтяных месторождений как источник брома, йода и других промышленно ценных компонентов, для использования в содово-цементном производстве (в Башкортостане находится крупнейший в РФ Стерлитамакский СЦК) и др.

Анализ закономерностей размещения и формирования основных геохимических и генетических типов подземных вод Южного Предуралья является одним из основных направлений гидрогеологических исследований в Институте геологии УНЦ РАН на протяжении последних 30 лет, в которых автор принимал непосредственное участие.

Объектом исследований является юго-восточная часть Волго-Уральского артезианского бассейна.

Целью работы является выяснение закономерностей распространения и формирования различных геохимических типов подземных рассолов в Южном Предуралье в связи с использованием их в народном хозяйстве.

Основные задачи исследований:

- изучение размещения рассолоносных комплексов в осадочном чехле юго-восточной части Волго-Уральского артезианского бассейна и их гидрогеологической зональности;
- типизация рассолов по геохимическим особенностям и условиям залегания;
- выяснение роли раннепермского галогенеза и плотностной (концентрационной) конвекции в формировании рассольной гидрогеохимической зоны;
- оценка роли эпигенетических процессов в метаморфизации рассолов;
- анализ закономерностей распределения и накопления в рассолах микроэлементов;

— оценка перспектив использования подземных рассолов Башкирского Предуралья в качестве гидроминерального сырья и для бальнеологических целей.

Исходные материалы.

В основу диссертационной работы положены материалы, полученные автором в процессе гидрогеологических исследований Института геологии УНЦ РАН по темам «Закономерности формирования минеральных вод Башкирского Предуралья в связи с проблемой использования и охраны их ресурсов» (Гос. рег. № 5–78–77/27), «Гидрогеохимические процессы и происхождение подземных вод осадочных бассейнов» (Гос. рег. № 5–82–88/14), «Гидрогеохимические и гидрогеодинамические процессы в природных и техногенных системах Южного Урала и Предуралья» (Гос. рег. №5–97–14/1), включенным в программу АН СССР (РАН) по важнейшим фундаментальным проблемам на 1972–2004 гг. Автор в качестве исполнителя принимал участие в тематических, в том числе полевых и экспериментальных исследованиях с 1978 г.

Методы исследований. Для решения поставленных задач произведены сбор, систематизация и обобщение материалов по геологии, региональной гидрогеологии и гидрогеохимии Башкирского Предуралья; проведены полевые гидрогеологические исследования, в результате которых выполнен анализ более 1500 проб подземных вод, в том числе нефтепромысловых рассолов. Из керна нефтяных скважин отобрано более 300 образцов терригенных и карбонатных пород позднего протерозоя и палеозоя для проведения экспериментальных работ по моделированию природных гидрогеохимических процессов в системе «вода – порода».

Научная новизна.

1. Выполнена типизация рассолов по условиям залегания и геохимическим особенностям, определено их положение в вертикальной гидрогеологической зональности осадочного чехла региона.

2. Доказана парагенетическая связь различных геохимических типов рассолов с жидкой и твердой фазами раннепермского галогенеза, ведущая роль плотностной конвекции солеродных рассолов из позднепалеозойского эвапоритового бассейна в формировании запасов и рассолов хлоркальциевого типа, доминирующих в осадочном чехле бассейна.

3. Установлено, что в существующих литолого-гидрогеохимических условиях осадочного бассейна ведущее значение среди процессов метаморфизации солеродных рассолов хлормагнезиевого типа принадлежит метасоматической доломитизации известняков палеозоя и верхнего протерозоя. Геохимически менее значимы гидролитические и обменно-адсорбционные процессы в терригенных породах.

4. Показано, что селективная аккумуляция микроэлементов (брома, калия, бора, йода, стронция, лития, рубидия и цезия) в различных генетических типах рассолов является следствием их геохимической эволюции при галогенезе и в эпигенетическую стадию преобразования осадочных пород.

5. Определены наиболее перспективные гидрогеологические комплексы палеозоя как источники поликомпонентных промышленных и бальнеологических рассолов.

Практическая значимость.

Выявленные закономерности распространения и формирования рассолов Южного Предуралья позволяют обосновать их комплексное освоение в качестве источников гидроминерального сырья для извлечения ценных элементов и минеральных солей, а также способствуют более широкому использованию их в бальнеологии. В районах нефтедобывающего техногенеза Волго-Уральской области они позволяют оценить и минимизировать негативное геоэкологическое воздействие на качественное состояние минеральных, пресных подземных и поверхностных вод.

Полученные материалы могут быть использованы в учебном процессе при проведении занятий по гидрогеологии, гидрогеодинамике и гидрогеохимии.

Основные защищаемые положения.

1. Геохимия трех основных типов хлоридных рассолов: 1) магниевых и натриево-магниевых внутри- и межсолевых, 2) натриевых над- и подсолевых и 3) кальциевых и натриево-кальциевых подсолевых — определяется их пространственной и генетической связью с твердой и жидкой фазами раннепермского галогенеза.

2. Формирование рассолов хлоркальциевого типа, доминирующих в подсолевой толще Предуралья, обусловлено процессами плотностной концентрационной конвекции хлоридной натриево-магниевой маточной рапы раннепермского эвапоритового палеобассейна и последующей метаморфизации в подстилающих породах палеозоя по механизму метасоматической доломитизации известняков.

3. Процессы миграции и аккумуляции микроэлементов в рассолах и формирование самих рассолов тесно взаимосвязаны: в Южном Предуралье селективное накопление микроэлементов в различных геохимических (генетических) типах подземных рассолов определяется геохимическими особенностями раннепермского галогенеза и последующими эпигенетическими процессами взаимодействия в системе «рассол – порода».

4. Рассолы, обогащенные галофильными и биофильными элементами (Br, I, K, B), редкими щелочными металлами (Li, Rb, Cs), могут быть использованы в качестве промышленного гидроминерального сырья. Основными резервуарами их служат средне-верхнедевонский карбонатно-терригенный, верхнедевонско-турнейский карбонатный и нижнекаменноугольный (визейский) терригенный комплексы. На базе бальнеологических сероводородных рассолов нижней перми и йодобромных рассолов девона и карбона возможно существенное расширение санаторно-курортного комплекса Республики Башкортостан.

Апробация работы и публикации.

По теме диссертации опубликовано 17 работ. Основные положения и результаты исследований докладывались на международных, всероссийских

и региональных конференциях в г.г. Москве (2003, 2005), Новочеркасске (1987, 2006), Тюмени (1987), Перми (1991, 2000) и Уфе (1992, 1994, 1999).

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 147 наименований. Объем текста — 166 с., количество таблиц — 12, рисунков — 22, текстовых приложений — 2.

Работа выполнена в лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Института геологии УНЦ РАН.

За многолетнюю помощь в проведении исследований и подготовке диссертации автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору В.Г. Попову. В процессе исследований автор постоянно пользовался советами и поддержкой заведующего лабораторией гидрогеологии и геоэкологии Института геологии УНЦ РАН, профессора Р.Ф. Абдрахманова, которому автор искренне признателен. Автор также признателен коллегам по совместной работе, за внимание и повседневную помощь в работе.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

1.1. КОНЦЕПЦИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ

Рассолы являются доминирующим компонентом подземной гидросферы, составляя более 95–99% ее массы. Поэтому выяснение закономерностей их формирования имеет глобальное значение и является одной из фундаментальных проблем современной гидрогеологии и генетической гидрогеохимии. Эта проблема длительное время обсуждалась в трудах отечественных (В.А. Сулин, Н.К. Игнатович, М.Г. Валяшко, Н.И. Толстихин, И.К. Зайцев, Е.А. Басков, Л.Н. Капченко, С.И. Смирнов, Е.В. Посохов, С.Р. Крайнов и др.) и зарубежных (А.С. Лейн, В.В. Руби, Дж. Драйвер, П. Сонненфельд и др.) исследователей, но, несмотря на это, многие ее аспекты еще далеко не выяснены и служат предметом дискуссий.

Для объяснения происхождения подземных рассолов был выдвинут ряд концепций, которые объединяются в три группы: эндогенные (ювенильные), инфильтрационные (метеогенные) и седиментогенные (талассогенные).

В основе *эндогенных* гипотез лежит предположение о поступлении рассолов в земную кору из мантии. Основоположники ее полагают, что подкоровое происхождение имеют не только рассолы, но и залежи солей. Однако современными методами исследований (в т.ч. изотопными) доказано, что ювенильный фактор не представляет регионального значения в формировании рассольных и соленых вод. В частности, в результате изучения изотопного состава гелия газовой-жидкой флюидов палеозоя Восточно-Европейского бассейна была установлена очень низкая величина их изотопно-гелиевого

отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ (в среднем $1,94 \cdot 10^{-8}$), указывающая на исключительно коровую, преимущественно осадочную, природу гелия и вмещающих его рассолов, нефтей и газов (Поляк и др., 1979). Отсутствие связи флюидов осадочного чехла платформы с мантией подчеркивается на несколько порядков более высоким значением изотопно-гелиевого критерия мантийного вещества ($3 \cdot 10^{-5}$).

Растворитель (молекулы H_2O) эндогенных вод генерируется на больших глубинах в мантии или магме из водорода и кислорода. Предполагается, что после снятия надкритического состояния они представляют собой пароводяные смеси, лишенные растворенных веществ, но, переходя в свободное состояние, быстро обогащаются ими в результате взаимодействия с породами. Поэтому состав вод, производных от магматогенных, может быть разнообразным при их невысокой минерализации. В областях современного вулканизма, рифтовых зонах океанов эндогенный фактор может сыграть существенную роль в выносе с глубины из мантии в верхние горизонты газов CO_2 , H_2 , ${}^3\text{He}$, маломинерализованной свободной воды после снятия надкритического состояния.

Согласно *инфильтрационной* концепции рассолы образуются в результате растворения и выщелачивания солей, слагающих галогенные формации, поэтому их обычно называют рассолами растворения (выщелачивания). В зависимости от условий залегания соленосных пород глубина распространения этих рассолов может изменяться в широких пределах: от десятков до многих сотен метров. Наиболее широко инфильтрационные рассолы развиты в надсолевых толщах палеозоя (от кембрия до перми включительно) и мезозоя (юра).

Перенос компонентов солей в массу подземных вод может происходить в результате конвективного, конвективно-диффузионного и молекулярно-диффузионного видов массопереноса (см. 1.2.2). При неглубоком залегании в гидрогеодинамической активной среде растворение солей и перенос вещества от галогенной толщи происходит в результате вынужденной конвекции (фильтрации). С глубиной по мере уменьшения скорости движения

подземных вод возрастает роль молекулярно-диффузионного массопереноса под влиянием градиента концентрации вещества в системе «соль – вода» и в самом растворе. Под мощными толщами солей в условиях весьма замедленного водообмена и квазизастойного гидрогеодинамического режима перенос вещества возможен только по молекулярно-диффузионному механизму. Формирующиеся при этом воды могут быть названы рассолами диффузионного выщелачивания. В любом случае образовавшиеся в результате инфильтрационных или диффузионных процессов рассолы всегда моложе генетически связанных с ними солей.

Верхний предел минерализации инфильтрогенных рассолов ограничен пределом растворимости галита NaCl ($\sim 330 \text{ г/дм}^3$) — основной соли эвапоритовых формаций. Они имеют хлоридный натриевый и сульфатно-хлоридный кальциево-натриевый состав. Отличительные черты их — низкая метаморфизация ($r_{\text{NaCl}}/r_{\text{Cl}}$ 0,9–1,0 при 0,85 для морской воды), хлормагнийевый тип (Ша, по классификации О.А. Алекина–Е.В. Посохова), высокие сульфатность ($r_{\text{SO}_4 \cdot 100}/r_{\text{Cl}}$ 1–10 и более), значения отношения Cl/Br (от 300 до 8000), концентрации бора (до 1 г/дм^3 и более).

В связи с тем, что на галитовой стадии галогенеза в твердую фазу из солеродной рапы эвапоритового бассейна не поступают бром, йод, стронций и редкие щелочные металлы (литий, рубидий, цезий), концентрации их в инфильтрационных рассолах низкие ($\text{Br} < 0,2 \text{ г/дм}^3$, $\text{I} < 0,1 \text{ мг/дм}^3$). Как правило, обеднены рассолы и калием ($< 0,1 \text{ г/дм}^3$), но в случае контакта вод с залежами сильвинита KCl и карналлита $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ концентрация калия может достигать нескольких граммов на кубический дециметр (рассолы нижнепермских пород Предуральского прогиба). В газовом составе рассолов присутствуют N_2 , H_2S , CO_2 и CH_4 в различных соотношениях.

Роль процессов растворения и выщелачивания NaCl в формировании инфильтрогенных хлоридных натриевых рассолов общепризнана. Однако сторонники инфильтрационной гипотезы распространили ее и на хлоридные

кальциевые рассолы, считая их продуктом метаморфизации первичных хлоридных натриевых рассолов растворения (Пиннекер, 1966; Якобсон, 1973; Ткачев, 1972 и др). При этом в качестве ведущего процесса наиболее часто привлекается реакция катионного обмена между водой и породой, содержащей адсорбированный натрий:



Исследованиями Л.Н. Капченко (1972), Е.В. Посохова (1966, 1977), В.Г. Попова (1985, 2004) убедительно доказано, что в глубинной обстановке масштабы процессов катионного обмена незначительны и что эти процессы не могут явиться причиной образования рассолов хорошо выраженного хлоркальциевого типа ($r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,4–0,7). В реальных литолого-гидрогеохимических условиях седиментационных бассейнов обменно-адсорбционные процессы могут обеспечить формирование лишь слабых (до 50 г/дм³) и/или слабометаморфизованных рассолов хлоркальциевого типа (см. 1.2.3). Такие рассолы, как будет показано далее, не свойственны глубоким комплексам Южного Предуралья (минерализация до 330 г/дм³, CaCl₂ до 40% и более).

На слабые стороны инфильтрационной гипотезы применительно к образованию хлоркальциевых рассолов не раз обращали внимание М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Е.В. Посохов и другие гидрогеохимики.

В настоящее время многие исследователи поддерживают *седиментационно-эпигенетическую (литогенетическую)* концепцию происхождения рассолов и соленых вод. В соответствии с этой концепцией, которая по своей обоснованности может считаться теорией, происхождение высокометаморфизованных рассолов хлоркальциевого типа связано с геохимической эволюцией вод морских (талассогенных) и лагунных седиментационных бассейнов минувших геологических эпох в ходе галогенеза и последующей трансформации этих вод под влиянием диагенетических и эпигенетических процессов (Е.А. Басков, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Л.Н. Капченко, А.А. Карцев, С.Р. Крайнов, Н.А. Маринов, В.Г. Попов, Н.И. Толстихин, А.Е. Ходьков и др.).

В ходе геологического круговорота седиментогенные растворы вовлекаются в сложный процесс литогенетического преобразования осадочных пород, которые с момента захоронения этих растворов выступают основным источником растворенных веществ. Формирование вод седиментационного цикла (в том числе соленых вод и рассолов) определяется характером исходных морских вод, степенью их метаморфизации и литолого-минералогическим составом водовмещающих пород.

В 50–60 гг. прошлого столетия в результате сопоставления гидрогеохимических и литолого-фациальных карт, составленных М.Г. Валяшко, М.П. Фивегом, И.К. Зайцевым и С.И. Смирновым, была установлена парагенетическая связь между распространением в осадочных бассейнах вод с различной минерализацией и вещественным составом, а также генезисом слагающих их геологических формаций: соленосных, морских бассейнов нормальной, повышенной или пониженной солености.

Как выяснилось, наиболее крепкие и метаморфизованные хлоркальциевые рассолы распространены только в бассейнах с соленосными, особенно калиеносными, формациями: Ангаро-Ленский бассейн (E_1) — до 640–680 г/дм³; Прикаспийская впадина, Предуральский прогиб (P_1) — до 510–540 г/дм³; Припятская впадина (D_3) — до 400–440 г/дм³; Западно-Туркменский бассейн (J_3) — до 600–640 г/дм³; Предкарпатский бассейн (N_1) — до 460 г/дм³ (Зайцев, 1986). В Западной Европе — это также бассейны Цехштейна (Германия, Польша), в Северной Америке — Миссисипский и Парадокс.

В бассейнах с эвапоритовыми формациями мощность зоны рассолов определяется положением соленосной толщи в разрезе осадочного чехла и его мощностью. Нахождение галогенных отложений, как показателя существования солеродного палеоводоёма, в верхней и средней частях разреза чехла бассейнов (Волго-Уральский, Ангаро-Ленский, Прикаспийский, Днепровско-Припятский и др.) способствует засолению подземных вод и формированию мощной зоны рассолов не только в отложениях, непосредственно контактиру-

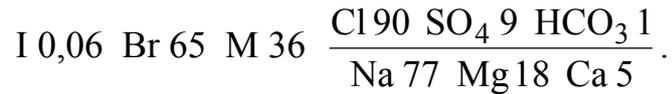
ющих с соленосными породами, но и в низезалегающих, вплоть до фундамента, в результате перемещения рассолов вниз как более тяжелых относительно подстилающих менее минерализованных вод (Валяшко, 1965; Поливанова, 1982; Попов, 2000). Рассолы, образующиеся за счет перетекания высокоминерализованных растворов из вышележащих комплексов и/или солеродных бассейнов, являются седиментационно-эпигенетическими. Они всегда моложе вмещающих пород.

В гидрогеологических структурах, выполненных преимущественно терригенными, иногда угленосными формациями морских, слабо опресненных или осолоненных бассейнов минерализация вод обычно не превышает 30–40 г/дм³: Кузбасс (С–Р) — до 35 г/дм³; Западная Сибирь (J–K) — 15–25 (редко до 50–80 г/дм³); Крым (K–N) — до 70 г/дм³; Сахалин (N) — 10–20 (редко до 30–57 г/дм³). По составу воды хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые.

Известны бассейны, чехол которых сложен слабосоленоватоводными и пресноводными терригенными осадками кайнозоя и мезозоя (Дальний Восток, Забайкалье). В них минерализация вод на глубине до 2,0–2,2 км не превышает 3–5 г/дм³.

Первопричиной образования седиментогенных рассолов является испарительное концентрирование морской воды в поверхностных условиях под влиянием галогенеза. По М.Г. Валяшко (1962), «галогенез — процесс формирования на поверхности Земли в открытых бассейнах путем постепенного сгущения испарением высококонцентрированных рассолов, выпадения из них в осадок и образование отложений разнообразных солей». Это определение означает, что при глубоком развитии процесса («жестком» галогенезе) одновременно образуются соляные осадки и крепкие рассолы, представляющие собой соответственно твердую и жидкую фазы галогенеза.

Исходной водой солеродного (эвапоритового) бассейна в общем случае является нормальная морская вода:



Характерные показатели морской воды: геохимический тип Ша (хлор-магниевый), $r\text{Na}/r\text{Cl} = 0,85$, $\text{Cl}/\text{Br} = 300$. Солевой состав представлен (%): $\text{NaCl} — 77$, $\text{MgCl}_2 — 13$, $\text{MgSO}_4 — 5$, $\text{CaSO}_4 — 4$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3) — 1$.

В природе процесс галогенеза может реализоваться в случае выполнения следующих основных условий: 1) сухой теплый климат с высокой скоростью испарения; 2) изолированность бассейна осадконакопления, обеспечивающая концентрирование в нем вод путем испарения; 3) постоянное или периодическое поступление в бассейн морской воды, компенсирующее потери, идущие на испарение и образование солей; 4) прогибание дна бассейна под влиянием медленных нисходящих тектонических движений, обеспечивающее мелководность бассейна и само его существование и функционирование.

Маточная рапа самих солеродных бассейнов и захороненная рапа в виде межкристалльных включений в солях на разных стадиях галогенеза имеет хлоридный натриево-магниевый и магниевый состав при минерализации до $400–500 \text{ г/дм}^3$. Эти подземные внутрисолевые рассолы могут быть названы седиментогенными маточными. Они отличаются высокими концентрациями магния, брома, калия и других галофильных элементов. Рассолы соленосных формаций сингенетичны солям.

Более сложны и менее исследованы процессы формирования хлоридных натриево-кальциевых и кальциевых рассолов. Наибольшие затруднения и расхождения во мнениях вызывает объяснение причин накопления в рассолах кальция (до $50–80\%$ или $50–100 \text{ г/дм}^3$ и более), удаления их магния и натрия, а также очень высокой минерализации рассолов (до $600–640 \text{ г/дм}^3$ и более). Рассолам этого типа свойственны низкие значения отношения $r\text{Na}/r\text{Cl}$ ($0,1–0,5$), $r\text{SO}_4 \cdot 100/r\text{Cl}$ ($< 0,1–0,5$), высокие концентрации брома, стронция и других элементов, включая рудные. В газовом составе преобладают азот и метан, с большой примесью гелия.

По мнению Е.В. Посохова (1977, 1981), хлоркальциевые рассолы представляют собой седиментогенные рассолы, состав которых является унаследованным от «хлоридных кальциевых морей», существовавших главным образом в палеозое. Л.Н. Капченко (1977) допускает, что такие сверхкрепкие рассолы формируются не в подземных условиях, а непосредственно в поверхностных солеродных бассейнах путем развития процессов испарения и доломитизации, в результате которых происходит обеднение рапы магнием и обогащение кальцием. И.К. Зайцев (1986) считает главной причиной образования хлоркальциевых рассолов и высокой их минерализации обменные реакции между седиментогенными натриево-магниевыми рассолами, с одной стороны, карбонатными и терригенными породами — с другой. По мнению Е.В. Пиннекера (1977) и К.Е. Питьевой (1969), хлоридные кальциевые рассолы формируются в результате выщелачивания соленосных отложений и последующего катионного обмена между натрием рассолов и адсорбированным кальцием пород. С.Л. Шварцев (1982) в один процесс связывает растворение гипса, биохимическое восстановление сульфатов до сероводорода, доломитизацию известняков хлормagneиевыми рассолами, образование хлоркальциевых рассолов и углекислоты.

Различны мнения гидрогеологов и гидрогеохимиков не только по вопросу формированию химического состава рассолов, но и происхождения их высокой минерализации. Для объяснения ее предложены гипотезы наземного и подземного испарения, обменные метасоматические и гидrolитические реакции в карбонатных и терригенных породах, радиолиз воды и др. (В.И. Лебедев, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Л.Н. Капченко, С.Л. Шварцев, М.Е. Альтовский, Г.В. Куликов, И.Ф. Вовк и др.).

Геохимические особенности инфильтрагенных и седиментогенных рассолов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства и критерии различия инфильтрационных и седиментогенных хлоридных рассолов (по С.Р. Крайнову и др., 2004)

Свойства и критерии различия	Инфильтрационные рассолы	Седиментогенные рассолы
Минерализация, г/дм ³	≤ 320	До 750
Состав	Cl–Na, Cl–SO ₄ –Na SO ₄ –Cl–Na	Cl–Mg, Cl–Mg–Na, Cl–Na–Mg, Cl–Ca–Mg, Cl–Ca–Na, Cl–Na–Ca, Cl–Ca
Источник растворителя (H ₂ O)	Атмосферные осадки и поверхностные воды континентов	Морская вода
Источник солевой массы	Породы и минералы галогенных формаций	Морская вода, породы и минералы галогенных формаций
Основные процессы формирования	Растворение	Испарительное концентрирование морской воды; взаимодействие с породами и минералами
Возраст по отношению к вмещающим породам	Рассолы моложе вмещающих пород	Генетически рассолы одновозрастны с вмещающими породами, но при постгенетических перемещениях могут быть различные соотношения
ХАРАКТЕРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ:		
Cl/Br	> 300	< 300
Br/C·10 ³	< 3,4	> 3,4
эNa/эCl	> 0,85	< 0,85
δD, ‰	< –50	> –40

1.2. СЕДИМЕНТАЦИОННО-ЭПИГЕНЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РАССОЛОВ

1.2.1. Изменение минерализации, плотности и ионно-солевого состава морской воды при галогенезе

Основная масса седиментогенных хлоридных рассолов (Mg, Na–Mg, Ca–Mg, Na–Ca, Ca) представляет захороненную и в разной степени метаморфизованную в осадочных породах морскую воду и продукты ее сгущения, образовавшиеся в результате испарительного концентрирования морской воды в изолированных лагунах в предшествующие геологические эпохи (табл. 2).

В литолого-гидрогеохимической жизни эвапоритового бассейна при полном (завершенном) галогенезе выделяются следующие стадии:

- известняковая (M 15–36 г/дм³, ρ 1,01–1,025 г/см³, твердая фаза CaCO₃);
- доломитовая (M 72–85 г/дм³, твердая фаза CaCO₃×MgCO₃);
- гипсовая (в начале садки: M 135–150 г/дм³, ρ 1,131 г/см³, твердая фаза CaSO₄×2H₂O);
- галитовая (M 320 г/дм³, ρ 1,227 г/см³, твердая фаза CaSO₄×2H₂O+NaCl);
- эпсомитовая (M 400 г/дм³, ρ 1,268 г/см³, твердая фаза CaSO₄×2H₂O+NaCl+MgSO₄×H₂O);
- сильвинитовая (M 410 г/дм³, ρ 1,290 г/см³, твердая фаза NaCl+MgSO₄×H₂O+KCl);
- карналлитовая (M 440 г/дм³, ρ 1,318 г/см³, твердая фаза NaCl+MgSO₄×H₂O+KCl×MgCl₂×6H₂O);
- бишофитовая (M 522 г/дм³, ρ 1,367 г/см³, твердая фаза NaCl+MgSO₄×H₂O+KCl×MgCl₂×6H₂O+MgCl₂×6H₂O).

Таблица 2

Изменение химического состава при различных стадиях ее концентрирования
(по И.К. Зайцеву, Н.И. Толстихину, 1972; Е.В. Пиннекеру, 1977; М.Г. Валяшко, 1963; П. Сонненфельду, 1988)

Стадии галогенеза	Минерализация рассола, г/кг	Плотность рассола, г/см ³ в начале стадии	Химический состав	Твердая фаза	Показатели	
					rNa/rCl	Cl/Br
Доломитовая	75	1,06	$\frac{Cl90SO_49}{Na75Mg20 Ca5}$	CaCO ₃ ×MgCO ₃	0,83	292
Гипсовая	131,4	1,13	$\frac{Cl89,5SO_410,1}{Na76,4Mg20,6Ca3,4K1,4}$	CaSO ₄ ×2H ₂ O	0,85	358
Галитовая	275,27	1,23	$\frac{Cl92,2SO_47,4Br0,1}{Na76,7Mg21,8R1,4}$	CaSO ₄ ×2H ₂ O+NaCl	0,84	345
Эпсомитовая	325,76	1,23	$\frac{Cl74,7SO_424,7Br0,4}{Mg79,9Na14,8K5,1}$	CaSO ₄ ×2H ₂ O+NaCl+ +MgSO ₄ ×7H ₂ O	0,27	75
Сильвинитовая	327,6	1,29	$\frac{Cl98,7Br1,3}{Mg72Ca17K9Na2}$	NaCl+MgSO ₄ ×7H ₂ O+ +KCl	0,15	57
Карналлитовая	345,6	1,31	$\frac{Cl82,3SO_416,2Br0,7}{Mg86Na6,7K6,5}$	NaCl+MgSO ₄ ×7H ₂ O+ +KCl×MgCl ₂ ×6H ₂ O	0,16	63
Бишофитовая	371,46	1,33	$\frac{Cl97SO_41,1Br1,6}{Mg93,5Na+K6,5}$	NaCl+MgSO ₄ ×7H ₂ O+ +KCl×MgCl ₂ ×6H ₂ O+ +MgCl ₂ ×6H ₂ O	0,03	41/5

Основной солью, осаждающейся при испарении морской воды, является галит NaCl . Увеличение минерализации и плотности рассола происходит за счет появления в нем все более растворимых соединений (рис. 1). При этом сульфатно-хлоридная натриевая морская вода на стадии осаждения гипса становится хлоридной магниево-натриевой, эпсомита — сульфатно-хлоридной натриево-магниевой, карналлита — хлоридной магниевой. Такой состав сохраняется и на заключительной эвтонической стадии галогенеза, когда из предельно насыщенного маточного раствора осаждается бишофит, а сам эвапоритовый бассейн прекращает свое существование. По экспериментальным данным, состав эвтоники имеет следующую формулу:

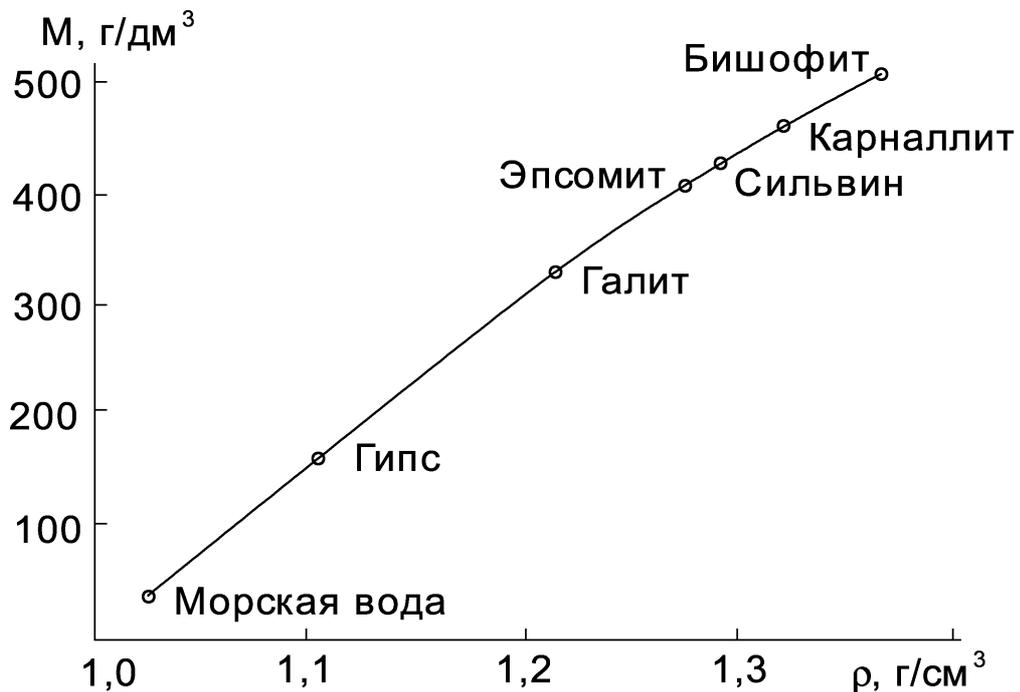
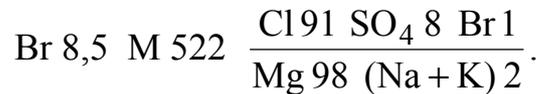


Рис. 1. Изменение минерализации и плотности морского рассола в ходе кристаллизации солей

Одновременно с садкой солей в процессе галогенеза происходит изменение состава морской воды. Оно заключается в следующем: 1) постоянно

увеличивается содержание магния — от 1,4 до 128 г/дм³; 2) концентрация натрия возрастает от 10,5 до 103 г/дм³ на стадии садки галита, а затем резко уменьшается до 26–16–9–3,5 г/дм³; 3) содержание калия от карбонатной до карналлитовой стадии растет от 1,6 до 26,0 г/дм³, затем резко снижается до 0,08 г/дм³ на бишофитовой стадии; 4) содержание сульфатов в растворе увеличивается от 2,7 до 83 г/дм³ на эпсомитовой стадии, после чего уменьшается до 72–53–41 г/дм³; 5) содержание кальция в морской воде и продуктах ее сгущения невелико (0,4–1,5 г/дм³), вследствие осаждения на первых стадиях испарительного концентрирования в виде известняка, доломита и гипса; б) количество брома непрерывно увеличивается (от 0,065 до 8,5 г/дм³) вплоть до заключительной стадии кристаллизации солей ввиду того, что он не образует собственных минералов, а при садке бишофита входит в его кристаллическую решетку в качестве изоморфной примеси.

Таким образом, при испарительном сгущении морской воды образуются обогащенные бромом хлоридные магниевые (натриево-магниевые) рассолы (маточная рапа солеродного бассейна) с минерализацией до 450–520 г/дм³, которые пространственно и генетически связаны с солями, в которых они могут сохраниться в геохимически слабоизмененном виде и до настоящего времени (т.е. на протяжении десятков и сотен миллионов лет). Если соли представляют собой твердую фазу галогенеза, то хлоридные магниевые (натриево-магниевые) рассолы — это его жидкая фаза.

В подземных внутрисолевых хлоридных магниевых рассолах растворитель и растворенное вещество сингенетичны; они имеют морское (талассогенное) происхождение. Обе фазы галогенеза — рассолы и соли — одновозрастны, состав рассола равновесен с вмещающими его минералами (NaCl, KCl, MgCl₂). Как правило, «чистые» хлормagneиевые рассолы встречаются внутри солей (чаще всего в галите) в виде межкристалльных включений.

В хлормagneиевых рассолах величина отношения r_{Na}/r_{Cl} снижается до 0,01–0,5, Cl/Br до 15–50, $r_{SO_4} \cdot 100/r_{Cl}$ до 0,05–0,4, содержание калия достигает

40–55 г/дм³. Испарительное концентрирование морской воды ведет к обогащению маточного рассола не только магнием, калием, бромом, но и стронцием, литием, рубидием и другими элементами. В газовом составе присутствуют азот, метан и сероводород.

Однако такая литолого-гидрогеохимическая ситуация в реальных солеродных бассейнах создается далеко не всегда. Соленосные формации — это литологически сложно построенные толщи мощностью сотни и даже тысячи метров, сложенные как собственно хемогенными, так и карбонатными и терригенными породами. Последние часто залегают среди преобладающих по мощности солей в виде отдельных прослоев и линз.

На протяжении геологически длительного времени в литологически неоднородных соленосных формациях между породами и рассолами протекали ионообменные взаимодействия, ведущие к изменению состава как рассолов, так и самих пород. Именно в результате ионообменных реакций, протекавших непосредственно в соленосных формациях, образовались рассолы хлоркальциевого типа на Соликамском (Предуралье) и Стебникском (Предкарпатье) месторождениях солей, имеющих соответственно нижнепермский и миоценовый возраст. Особенно важное значение при этом имели процессы доломитизации в карбонатных и альбитизации в терригенных осадках, которые будут рассмотрены ниже. В то же время на соляных месторождениях Илецком (Прикаспийский бассейн) и Старобинском (Днепровский бассейн) сохранились первичные, геохимически слабоизмененные хлормагниевого рассолы.

Возвращаясь к зрелому эвапоритовому бассейну с заполнявшей его маточной рапой, следует указать, что дальнейшая судьба основной массы солеродных хлоридных магниевых (натриево-магниевых) маточных рассолов связана с процессом плотностной (концентрационной) конвекции из эвапоритовых бассейнов и с последующими процессами метаморфизации в системе «рассол – терригенные и карбонатные породы».

1.2.2. Массоперенос в подземной гидросфере

В подземной гидросфере, находящейся под воздействием различных геофизических полей, массоперенос в системе «вода–порода–газ–ОВ» осуществляется с помощью диффузии и конвекции под влиянием градиентов концентраций вещества, давлений и температур (табл. 3).

Таблица 3

Основные виды переноса вещества в подземной гидросфере, по С.И. Смирнову (1974)

Градиент	Диффузионный перенос (молекулярная диффузия)	Конвективный перенос
Геогравитационный	Бародиффузия	Вынужденная конвекция (фильтрация)
Геотермический	Термодиффузия	Естественная конвекция (тепловая)
Концентрации	Концентрационная диффузия	Естественная конвекция (концентрационная)

Молекулярная диффузия — это самопроизвольный процесс переноса вещества, ведущий к установлению однородного равновесного распределения концентраций веществ в результате теплового движения молекул. Она свойственна гидрогеодинамически пассивным (покоящимся) средам, поэтому присуща подземным водам глубоких горизонтов артезианских бассейнов (гидрогеодинамические зоны весьма затрудненного водообмена и застойного режима на глубине более 1,0–1,5 км). Диффузионные процессы ведут к выравниванию концентрации растворенного вещества, т.е. стремятся привести систему в состояние термодинамического равновесия. Считается, что баро- и термодиффузия не оказывают заметного влияния на перенос вещества в подземных водах. Оба процесса действуют локально, направлены противоположно, вследствие чего могут подавлять друг друга.

Концентрационная диффузия является геохимически наиболее значимым процессом; она более чем на порядок превышает баро- и термодиффузионные потоки. Движущей силой ее является разность концентраций (активностей) каждого из компонентов в разных частях раствора или на границе твердой и жидкой фаз, что отражено в уравнении Фика:

$$I_c = -D_c \cdot \text{grad } C = -D_c \cdot dC/dx,$$

где I_c — диффузионный поток, г/см²·с; D_c — коэффициент концентрационной диффузии, см²/с; C — концентрация вещества, г/см³; x — расстояние, см; $dC/dx = \text{grad } C$ — градиент концентрации компонента.

D_c — это физическая константа, определяющая количество вещества, продиффундировавшего через 1 см² поверхности за единицу времени при градиенте концентрации равном единице. Значение коэффициента диффузии определяется фазовым состоянием природной системы, концентрацией диффундирующего вещества и термобарическими условиями. Для жидкостей он составляет $n \cdot (10^{-6} - 10^{-5})$, для пористых водонасыщенных пород — $n \cdot 10^{-6}$, для твердых тел — менее 10^{-8} см²/с (Крайнов и др., 2004).

Расстояние, на которое переносится вещество с помощью молекулярной диффузии, может быть оценено по формуле У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона (1981):

$$x = (2D_c \cdot t)^{1/2},$$

где x — глубина проникновения, см; D_c — коэффициент молекулярной диффузии, см²/с; t — время, с.

Рассчитанная по этой формуле дальность перемещения солей от галогенной толщи за 10 млн. лет составит: для $D_c = 10^{-5}$ см²/с — 800 м, для $D_c = 10^{-6}$ — 250 м, для $D_c = 10^{-7}$ — 100 м, для $D_c = 10^{-8}$ — 30 м и для $D_c = 10^{-9}$ см²/с — 10 м.

Конвекция — это массоперенос в движущемся водном потоке. Различают вынужденную и естественную (свободную) конвекцию. При вынуж-

денной конвекции (фильтрации) перенос вещества осуществляется под воздействием напорного градиента. Ареной протекания ее являются верхние гидрогеодинамические зоны интенсивного и замедленного водообмена, характеризующиеся хорошей проницаемостью пород, высокими напорными градиентами и скоростями движения потока.

Количество вещества, мигрирующего с водным потоком, равно:

$$I_k = C \cdot V = C \cdot K_{\phi} \cdot I/n_0,$$

где I_k — конвективный поток компонентов, г/см·с; C — концентрация вещества, г/см; V — скорость движения подземных вод, см/с; K_{ϕ} — коэффициент фильтрации породы, см/с; I — гидравлический градиент; n_0 — активная пористость породы.

Критерием, позволяющим оценить роль конвективной и диффузионной составляющей переноса вещества, служит число Пекле (Pe).

Естественная (свободная или плотностная) конвекция — это массоперенос в гравитационном поле Земли под влиянием градиента концентрации, вызывающего различия в плотности подземных вод. В специфических палео-гидрогеологических и литолого-гидрогеохимических условиях она может явиться региональным фактором формирования глубокозалегающих подземных вод. Экспериментальные исследования (Валяшко и др., 1965; Поливанова, 1982) показали, что водоносная система, представленная тяжелой жидкостью в верхней ее части и легкой — в нижней, является неустойчивой в гравитационном поле Земли. Под влиянием градиента плотности вод возбуждается струйное гравитационное движение: тяжелый раствор опускается вниз, а легкий поднимается вверх. Установлено, что конвекция происходит главным образом в виде отдельных слабо смешивающихся струй. Причем процесс погружения – всплывания вод с различной удельной массой (ρ 1,0–1,4 г/см³) не сопровождается изменением объема и завершается, когда растворы распределяются строго по плотностям (тяжелые — внизу, а легкие — сверху).

Гравитационное опускание рассола происходит как в хорошо проницаемых породах, так и в глинах. В последнем случае тяжелый раствор перемещается не только по зонам нарушения их сплошности, но и по порам, а также по трещинам, возникающим в глинах под воздействием рассолов. Специфической чертой плотностной конвекции является образование своеобразных конусов растекания рассолов, открытых от очага их поступления (в естественных условиях — от дна солеродного бассейна).

Скорость плотностной конвекции V_ρ описывается уравнением:

$$V_\rho = K_z \cdot I_\rho / n_o,$$

где K_z — коэффициент фильтрации пород в вертикальном направлении; I_ρ — вертикальный градиент плотностной конвекции; n_o — активная пористость породы.

Величина I_ρ определяется отношением: $I_\rho = (\rho_1 - \rho_2) / \rho_2$ (ρ_1 и ρ_2 — плотность соответственно тяжелой и легкой жидкостей).

Таким образом, главными параметрами, определяющими интенсивность гравитационного погружения тяжелого раствора, являются проницаемость геологической среды и величина вертикального градиента конвекции. В природе условия, благоприятные для протекания процессов массообмена по механизму плотностной конвекции, создаются в случае, когда на поверхности появляются солеродные бассейны, жидкая фаза которых представлена тяжелыми маточными рассолами. В истории Земли они существовали, начиная с позднего протерозоя (Ирано-Пакистанский бассейн), на протяжении всего палеозоя (Восточно-Сибирский, Предаппалачский, Днепровско-Донецкий и др.), мезозоя (Северо-Европейский, Северо-Кавказский, Среднеазиатский и др.) и кайнозоя (Рейнский, Предкарпатский, Месопотамский и др.). Однако наибольшие масштабы и интенсивность галогенез получил в пермском периоде, когда на территории Европы располагались два крупнейших солеродных бассейна (Центрально- и Восточно-Европейский), площадь которых превышала 2 млн. км² (Жарков, 1974; Мерзляков, 1979).

1.2.3. Метаморфизация рассолов при взаимодействии с карбонатными и терригенными породами

В подземной гидросфере метаморфизация рассолов происходит в результате межфазовых взаимодействий в системе «вода–порода–газ–ОВ». Последние начинаются сразу же после захоронения рассолов во вмещающих породах на стадии седиментогенеза и продолжаются на стадиях диагенеза и особенно катагенеза. Среди них первостепенное значение представляют эпигенетические преобразования рассолов и осадочных пород за счет различных биохимических и химических процессов.

Еще на стадии существования солеродного бассейна рассолы освобождаются от значительной части сульфатов кальция в результате взаимодействия с водами материкового стока (Валяшко, 1962), процессов галогенеза, вызывающих садку сульфатных солей (гипс, эпсомит), а также биохимических процессов при участии сульфатредуцирующих бактерий.

Среди процессов метаморфизации наиболее сложным и наименее изученным является замена магния и части натрия талассогенного рассола на кальций породы, в результате чего и происходит образование хлоркальциевых рассолов. По своей геохимической сути метаморфизация представляет собой обменно-адсорбционные и обменно-абсорбционные взаимодействия в литолого-гидрогеохимических системах седиментационных бассейнов, сочетающие поглощение и воспроизводство растворенного вещества. При этом если обменная адсорбция представляет собой главным образом поверхностное явление, то обменная абсорбция протекает во всем объеме твердой фазы, т.е. затрагивает не только поверхность минеральных частиц, но и ее внутреннюю структуру (кристаллическую решетку породообразующих минералов). Поэтому ионообменные явления так или иначе вызывают изменение геохимического облика как рассолов, так и взаимодействующих с ними пород.

Кинетика и литолого-гидрогеохимические последствия ионного обмена между твердой и жидкой фазами в осадочных бассейнах контролируются изменяющимися с глубиной гидрогеодинамическими и термобарическими условиями, вследствие чего и сами процессы, и образующиеся в результате их геохимические типы подземных вод носят зональный характер.

Механизм обменной адсорбции, в гидрогеологической литературе часто называемой «катионным обменом», заключается в эквивалентном стехиометрическом замещении ионами свободного раствора ионов двойного электрического слоя глинистых минералов, в результате чего последние переходят в раствор.

Среди целого ряда физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, определяющих интенсивность и направленность обменно-адсорбционных процессов между водой и породой, главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их концентрация в растворе и поглощенном комплексе (ПК) пород. Экспериментальным путем установлено (Аборенко, 1985; Гедройц, 1975), что энергия поглощения катионов снижается с уменьшением их валентности, а для равнозарядных ионов — с сокращением атомного радиуса. Исключение представляет ион водорода, адсорбционная активность которого выше не только одновалентных, но и двух-, трехвалентных элементов: $H^+ > Al^{3+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+$.

Наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные породы с размером частиц менее 0,001 мм. Максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбционные процессы имеют в пористых терригенных существенно глинистых отложениях, ПК которых является основнымместилищем обменных катионов. Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется их двумя главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей. Поэтому в ряду «хлорит – гидрослюда – смектит» с увеличением межслоевого расстояния от

0,7 до 20 нм и удельной поверхности от 8–20 до 600–800 м²/г емкость ПК возрастает от 3–15 до 150–200 ммоль/100 г.

Состав поглощенных осадочными породами ионов в первую очередь определяется катионным составом вод бассейна седиментации. По этому признаку выделяются два основных типа ПК — «морской» и «континентальный» (Бунеев, 1953), в первом из которых преобладают натрий и калий ($r_{Na+rK} > r_{Ca}$), а во втором — кальций ($r_{Ca} > r_{Na+rK}$). При смене гидрохимического режима осадконакопления, а также при внедрении в осадочные породы, насыщенные седиментационными (талассогенными) растворами генетически чуждых им инфильтрационных (метеогенных) вод, обменно-адсорбционные процессы в общем случае идут в направлении насыщения ПК катионами с высокой энергией поглощения (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и накопления в растворе ионов с меньшей адсорбционной активностью (Na^+ , K^+).

Обменная адсорбция является одним из наиболее быстропротекающих гидрогеохимических процессов в гетерогенной системе «вода–терригенная порода». В суспензии обменно-адсорбционное равновесие между катионами ПК и раствора достигается через очень короткий промежуток времени, исчисляемый минутами (Гедройц, 1975; Попов, 2004). Поэтому при оценке гидрогеохимической значимости ионного обмена между твердой и жидкой фазами в различных гидродинамических обстановках подземной гидросферы нет никакой необходимости привлекать фактор геологического времени.

В природных условиях кинетика обменной адсорбции в значительной степени контролируется процессами конвективно-диффузионного переноса растворенного вещества к поверхности ионообменника и вывода продуктов реакции из литолого-гидрогеохимической системы, т.е. гидродинамической ситуацией в области взаимодействия твердого и жидкого компонентов. Тем самым будет поддерживаться неравновесный характер системы за счет градиентов концентраций катионов как в самом растворе, так и между раствором и двойным электрическим слоем глинистых минералов. Из этого следу-

ет, что гидродинамически подвижные среды зоны гипергенеза, открытые для обмена веществом и энергией с внешней средой, наиболее благоприятны для протекания обменно-адсорбционных процессов в глинистых породах и метаморфизации заключенных в них подземных вод.

Емкость ПК глинистых минералов зависит не только от их кристаллохимических особенностей, но и от кислотно-щелочных и РТ-условий подземной гидросферы. В осадочных бассейнах с ростом Т и Р с глубиной, сопровождающимся снижением величины рН подземных вод, уплотнением и литификацией пород, емкость их ПК, как правило, неуклонно уменьшается. В конечном итоге масса катионов, которые могут потенциально поступить из ПК в подземные воды, регламентируется емкостью ПК и пористостью терригенной породы.

В реальных литолого-гидрогеохимических условиях осадочного чехла земной коры ($n = 5-70\%$, емкость ПК = 1–100 ммоль/100 г, минерализация M вод < 500 г/дм³) масса катионов адсорбционного происхождения в подземных водах может варьировать в широких пределах — от первых десятков до тысяч мг-экв/дм³. Ионообменные возможности осадочных пород с различной величиной n иллюстрируются на рис. 2, базирующемся на эмпирических данных.

Для объяснения образования хлоркальциевых рассолов обменно-адсорбционным путем привлекаются следующие реакции:



Согласно экспериментальным исследованиям (Капченко, 1972; Попов, 2004), с погружением терригенных осадков из зоны гипергенеза в зону катагенеза, сопровождающимся их уплотнением и литификацией, обменно-адсорбционные свойства пород резко снижаются. С уплотнением осадка и постепенным превращением его в горную породу происходят существенные изменения в коллоидально-химических системах. Благодаря самопроизволь-

ному старению коллоидов породы из активных превращаются на глубине в химически пассивные.

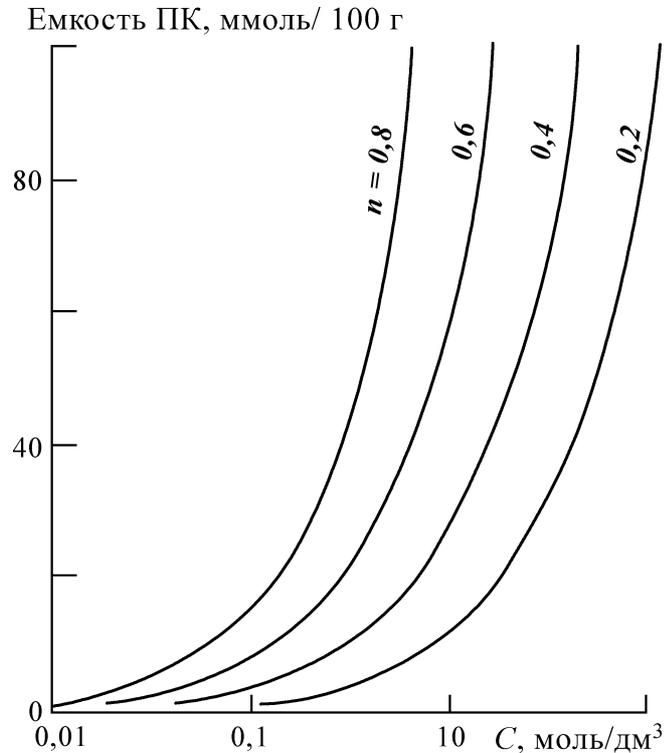


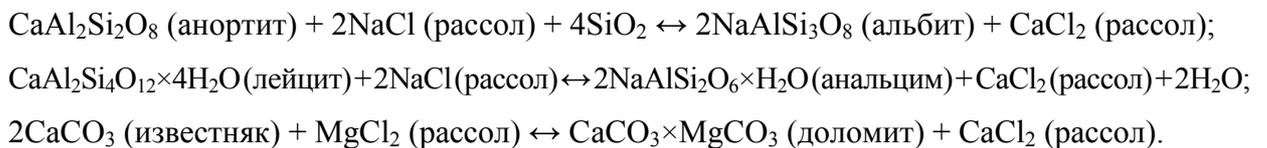
Рис. 2. Количество адсорбированных ионов C , поступающих в раствор в зависимости от емкости ПК и пористости n породы (Попов, 2004).

Значит, и формирование химического состава рассолов совершается главным образом в верхней зоне осадочных толщ. Катионный обмен в глубинных горизонтах проявляется неизмеримо слабее, чем в верхних. Причины этого следующие (Посохов, 1977):

- 1) переход катионов из обменного состояния в необменное вследствие уплотнения, кристаллизации пород и старения коллоидов;
- 2) отсутствие каких-либо источников образования новых коллоидов, за исключением отдельных частных случаев;
- 3) литология водоносных горизонтов, представленных в основном либо плотными трещиноватыми породами, либо песчаными отложениями, в которых коллоидный комплекс очень беден;

4) кислая среда ($\text{pH} = 3-5$), подавляющая процессы катионного обмена между водой и вмещающей породой.

В отличие от обменной адсорбции обменно-абсорбционные процессы протекают в напряженных РТ-условиях и заключаются в метасоматическом и изоморфном замещении катионов породы с крупными радиусами катионами воды (рассола) с меньшими ионными радиусами. При взаимодействии терригенных алюмосиликатных и карбонатных пород с хлоридными магниевыми рассолами происходит переход кальция в раствор (т.е. образование хлор-кальциевых рассолов) и коренное изменение минерального состава самих пород:



Вследствие того, что ионный радиус кальция (0,104 нм), вытесняемого из кристаллических решеток алюмосиликатов и карбонатов, выше, чем натрия (0,098 нм), магния (0,074 нм) и кремния (0,039 нм) раствора, приведенные реакции в общем случае геохимически наиболее оправданы при их протекании слева направо. Важно подчеркнуть, что в связи с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий и различными массами ионов натрия (22,99) и магния (12,16), с одной стороны, и кальция (20,04) — с другой, минерализация подвергающихся метаморфизации рассолов не остается неизменной: при обмене магния на кальций она увеличивается от 450 до 640 г/дм³. Именно со столь высокой минерализацией и были обнаружены хлоркальциевые рассолы в раннем палеозое Сибирской и Северо-Американской платформ.

Большая роль в концентрировании рассолов отводится участию воды в различных гидролитических процессах на стадиях диа- и катагенетических преобразований горных пород (Шварцев, 1982).

Характер обменно-абсорбционных процессов в первую очередь определяется фациальными условиями седиментогенеза и историей развития гид-

рогеологических структур. Обязательным условием протекания обменной абсорбции, ведущей к образованию хлоркальциевых вод, является наличие в осадочном чехле соленосных толщ и парагенетически связанных с ними хлоридных натриево-магниевых рассолов. Метаморфизация этих рассолов по реакции доломитизации свойственна бассейнам, выполненным карбонатными (терригенно-карбонатными) породами.

Бассейны этого типа широко представлены в пределах древних (эпикарельских) Восточно-Европейской и Сибирской платформ (Припятский и Предуральский прогибы, Прикаспийская и Бузулукская впадины, Иркутский амфитеатр и др.). Карбонаты и эвапориты здесь имеют палеозойский возраст: от раннекембрийского до позднепермского. Наиболее крупные эвапоритовые палеоводоемы, являющиеся источником хлоридной натриево-магниевого рапы, существовали в нижнем кембрии в Восточной Сибири, среднем – верхнем девоне — в Днепровско-Донецкой впадине и нижней перми — в Волго-Уральской области. Проникновение высоко минерализованной (320–510 г/дм³) тяжелой (плотность ρ 1,227–1,367 г/см³) рапы в подстилающие карбонатные толщи происходила, как указывалось, по механизму плотностной (концентрационной) конвекции.

Следует подчеркнуть, что замещение магния рассола кальцием твердой фазы, ведущее к накоплению кальция в хлоридном рассоле, также обосновано и экспериментальным путем (Власова, Валяшко, 1969). В качестве жидкой фазы использовались хлоридные натриево-магниевые рассолы, соответствующие различным стадиям галогенеза, а твердой — известняк CaCO₃. Опыты проводились в автоклавах при $T_1 = 150$ и $T_2 = 200^\circ\text{C}$ и $P \leq 60$ МПа с недельной экспозицией. Во всех опытах в растворе был установлен рост содержания ионов кальция и уменьшение содержания ионов магния. Количество ионов натрия в конечных растворах при различных сочетаниях гидрогеохимических и РТ-параметров меняется незначительно, как в сторону уменьшения, так и увеличения. В составе образующейся твердой фазы при $T_1 = 150^\circ\text{C}$

преобладают кальцит CaCO_3 и магнезит MgCO_3 , а при $T_2 = 200^\circ\text{C}$ — доломит $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$. Влияние давления на образование доломита не установлено; оно всецело зависит от минерализации рассола, концентрации магния в нем, величины отношения $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ и температуры.

Важно также отметить, что в связи с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий и различием мольных объемов кальцита и доломита в результате процессов доломитизации значительно увеличивается пористость (на 10–12%) и особенно проницаемость (на несколько порядков) исходной карбонатной породы, т.е. происходит формирование вторичных коллекторов минеральных вод, нефти и газа.

Глава 2. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ НИЖНЕГО ЭТАЖА ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА ЮЖНОГО ПРЕДУРАЛЬЯ

2.1. КРАТКИЙ ОБЗОР ИЗУЧЕННОСТИ ГЛУБИННЫХ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Первые данные по гидрогеологии глубокозалегающих горизонтов палеозоя Волго-Уральской области, частью которой является Южное Предуралье, были получены в 1930–1950-е годы, в связи с проведением поисковых работ на нефть и газ (А.А. Варов, А.Ф. Фриж, М.В. Мартьев, Б.Г. Логинов, В.А. Сулин и др.).

Начиная с 1950 г. резко возрастают масштабы гидрогеологических работ с целью изучения как верхнего этажа развития пресных и соленых вод, так и глубоких горизонтов, заключающих рассолы. В период 1955–1975 гг. БТГУ (ныне ОАО «Башкиргеология») проводит планомерные исследования Башкирского Предуралья на базе среднемасштабных гидрогеологических съемок. В многочисленных отчетах и монографической сводке «Гидрогеология СССР» (1972) содержится информация по подземным водам глубоких горизонтов.

С 1951 г. объединение «Башнефть» проводит обобщение и систематизацию материалов по глубоким нефтеносным горизонтам. В отчетах Б.В. Озолина, Б.И. Лерман и др. освещаются вопросы геохимии и динамики вод палеозоя в связи с разработкой гидрогеологических критериев нефтегазоносности региона. В них также содержатся и фактические данные о микрокомпонентном составе (йод, бром, калий, аммоний) пластовых вод. Среди обобщающих работ в этой области следует отметить труды К.И. Макова (1946), В.А. Сулина (1948), Н.К. Игнатовича (1948), А.И. Силина-Бекчурина

(1948), Б.М. Юсупова (1950), В.А. Кротовой (1956, 1962, 1969), Т.П. Афанасьева (1955, 1956), Н.Д. Буданова (1964), Б.В. Озолина (1967), М.И. Зайдельсона (1973), В.Г. Попова (1985) и др. Несмотря на существенные, порой принципиальные различия взглядов авторов на различные аспекты проблемы формирования и генезиса подземных вод, а также то, что написаны многие из них 40–60 лет назад, они до сих пор не утратили своего теоретического и практического значения.

В работах Б.В. Анисимова, Г.В. Бельтюкова, С.С. Бондаренко, Л.В. Боровского, А.Н. Козина, Н.А. Плотникова, Ю.Б. Селецкого, Е.Ф. Станкевича, В.Ф. Ткачева, И.Н. Шестова, и других исследователей того времени отражены результаты специального изучения геохимии рассолов Урало-Поволжья и возможности использования их в качестве гидроминерального (в основном йодобромного) сырья.

В работах названных выше исследователей содержится много разнообразных и ценных сведений о глубоких подземных водах Урало-Поволжья. Однако, в силу целого ряда причин, некоторые гидрогеологические аспекты не нашли в них достаточно полного освещения. К ним относятся вопросы, касающиеся формирования и размещения отдельных геохимических типов рассолов в различных физико-химических обстановках подземной гидросферы, оценки роли процессов галогенеза, плотностной (концентрационной) конвекции, метаморфизации рассолов при взаимодействии с осадочными породами и др.

В связи с этим с 1972 г. в Институте геологии УНЦ РАН начали проводиться комплексные исследования подземной гидросферы Предуралья в рамках академических тем, в том числе научно-исследовательские работы «Закономерности формирования минеральных вод Башкирского Предуралья в связи с проблемой использования и охраны их ресурсов» под руководством д.г.-м.н., профессора В.Г. Попова. Автор настоящей работы, как указывалось выше, принимала в них непосредственное участие.

Решение проблемы комплексного использования гидроминеральных ресурсов осадочной толщи Предуралья, вопросов охраны окружающей среды требует углубленных разработок в области региональной геохимии и формирования подземных вод, выяснения их генезиса и роли в геохимической миграции и аккумуляции вещества в земной коре. Основные результаты комплексных гидрогеохимических и гидрогеодинамических исследований были освещены в монографических трудах В.Г. Попова «Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья» (1985), В.Г. Попова, Р.Ф. Абдрахманова, И.Н. Тугуши «Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере» (1992), Р.Ф. Абдрахманова, В.Г. Попова «Минеральные лечебные воды Башкортостана» (1999), а также в научных статьях В.Г. Попова (1980–2006). Вместе с тем обобщающего труда по геохимии и формированию рассолов Башкирского Предуралья до последнего времени не было. Автор надеется, что ее исследование в какой-то степени восполнит этот пробел.

2.2. ГЕОЛОГО-ТЕКТОНИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Формирование и эволюция химического состава подземных вод региона обусловлены особенностями его геолого-тектонического строения.

В геотектоническом отношении исследуемая территория относится к Волго-Уральской антеклизе и Предуральскому краевому прогибу — основным геологическим структурам на востоке Русской плиты. В пределах Волго-Уральской антеклизы (платформенная часть) выделяются структуры II порядка: Татарский, Пермско-Башкирский и Оренбургский своды, Бирская и Верхне-Камская впадины и юго-восточный склон платформы. Предуральский прогиб разделен Каратауским комплексом на Юрюзано-Айскую (на севере) и Бельскую (на юге) депрессии (рис. 3).

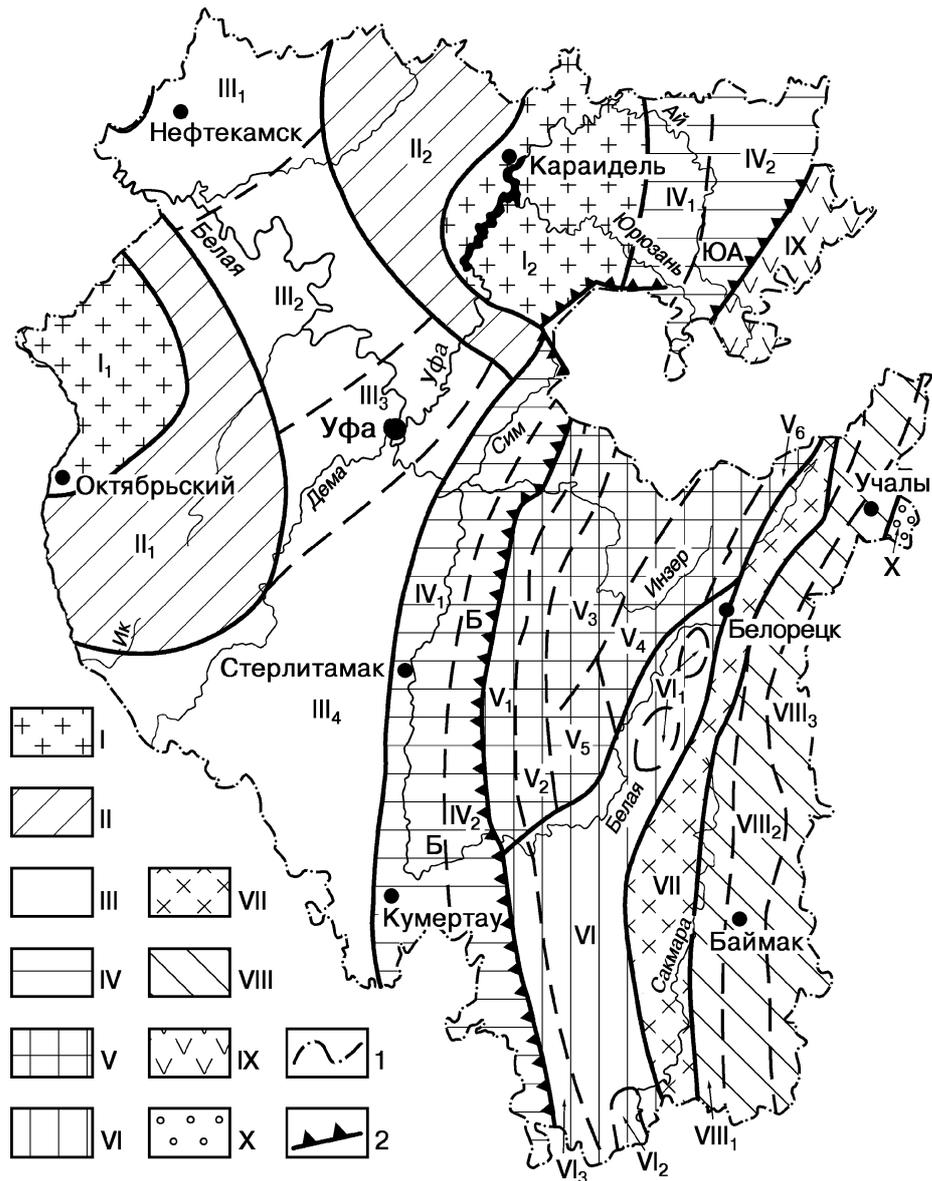


Рис. 3. Схема тектонического районирования Республики Башкортостан (Абдрахманов и др., 2002)

I–III — восточная окраина Русской платформы: I — крупные поднятия, своды (I₁ — Южно-Татарский, I₂ — Башкирский); II — краевые зоны, склоны сводов (II₁ — Южно-Татарского, II₂ — Башкирского); III — погруженные зоны, впадины (III₁ — Верхнекамская, III₂ — Бирская, III₃ — Благовещенская, III₄ — Юго-восточный склон платформы). IV — Предуральский краевой прогиб (IV₁ — внешняя зона, IV₂ — внутренняя зона): ЮА — Юрюзано-Айская депрессия, Б — Бельская депрессия. V–X — складчатая область Южного Урала: V — Башкирское поднятие (V₁ — внешняя зона складчатости, V₂ — Алатауский антиклинорий, V₃ — Инзерский синклиний, V₄ — Ямантауский антиклинорий, V₅ — Юрматинский антиклинорий, V₆ — Белорецко-Златоустовский антиклинорий), VI — Зилаирский синклиний (VI₁ — Кракинское поднятие, VI₂ — Сакмарское поднятие, VI₃ — Иско-Сакмарская зона складчатости), VII — Уралтауское поднятие («антиклинорий»), VIII — Магнитогорский прогиб (мегасинклиний), VIII₁ — Присакмаро-Вознесенский синклиний, VIII₂ — Ирендыкское поднятие («антиклинорий»), VIII₃ — Магнитогорский синклиний, IX — Уфимский амфитеатр, X — Восточно-Уральское поднятие. 1 — граница РБ; 2 — граница платформенной и складчатой областей

В пределах земной коры рассматриваемой территории выделено 2 структурных этажа. Верхний этаж — осадочный чехол сложен толщами отложений мезозойско-кайнозойского, палеозойского и позднепротерозойского возраста. Это в основном карбонатные, в меньшей степени терригенные, гипсоносные и соленосные отложения общей мощностью от 1,7–4 км на сводах до 8–14 км — во впадинах.

Нижний этаж представлен архей-нижнепротерозойскими метаморфическими и магматическими комплексами пород, слагающими кристаллический фундамент. Верхний возрастной рубеж формирования фундамента датируется 1,65 млрд. лет. Поверхность кристаллического фундамента в пределах Башкортостана закономерно погружается с запада и северо-запада от 1,6–4,0 до 6,0–8,0 км, а на границе со складчатым Уралом залегает на глубинах 15–17 км (Романов, Ишерская, 2001). В результате унаследованного характера тектонического развития в позднем протерозое и палеозое приподнятым блокам фундамента в осадочном чехле соответствуют крупные своды (Татарский, Пермско-Башкирский и Оренбургский), а опущенным — авлакогены, впадины (Бирская, Верхне-Камская, Бельская и Юрюзано-Айская).

По материалам гравиметрии, магнитометрии и на основе результатов визуализации временных разрезов сейсморазведки МОГТ установлено, что важнейшими структурными элементами Волго-Уральской области являются системы разрывных и пликативных дислокаций. Главнейшими среди них являются структуры типа надвигов, шарьяжей и сдвигов. Имея в основном до-рифейское заложение, отдельные из этих нарушений продолжили свое развитие в рифее и венде. По данным В.А. Романова (1992), системами разломных структур кристаллический фундамент платформенного Башкортостана разбит на ряд тектонических блоков. Один из таких разломов — Предуральский надвиг — имеет субмеридиональное простирание и выражен четкой гравитационной ступенью. Проекция его на дневной поверхности примерно совпадает с западной границей современного Предуральского прогиба.

Глубинные разломы, определяющие основные структурные особенности фундамента платформенного Башкортостана, имеют северо-западное, северо-восточное, субширотное и субмеридиональное направления. Считается, что многие дизъюнктивы проникают и в осадочный чехол. Ряд разломов кристаллического фундамента проявляются и в вышележащих рифейско-вендских и палеозойских отложениях в виде структурно-тектонических ступеней и разрывных нарушений. Как установлено, эти нарушения оказывают существенное влияние на характер вертикальной и латеральной миграции флюидов (Юсупов, Яруллин, Ишерская, 1974; Голубев, Егоров, Зубик, 1975 и др.). Им принадлежит главная роль в формировании гидрогеодинамических и гидрогеохимических условий в зоне сочленения Уральского складчатого сооружения с прогибом и платформой (Попов, 1985).

Ниже приводится характеристика наиболее крупных структурно-тектонических элементов в пределах рассматриваемой территории.

Татарский свод представляет собой комбинацию разновысотных и разноориентированных блоков кристаллического фундамента. Склоны его осложнены прогибами и впадинами. Расчленение свода на отдельные более мелкие блоки, в основном северо-восточного простирания, обусловлено развитием разрывных тектонических нарушений двух направлений — С-З и С-В. Поверхность кристаллического фундамента в пределах свода имеет абсолютные отметки $-1550 \div -1750$ м и полого наклонена на юго-восток.

Бирская седловина. Северо-западная часть ее наклонена к Верхне-Камской впадине и сливается с ней, а юго-восточная — погружается в сторону Предуралья прогиба. Поверхность кристаллического фундамента с отметками $-7000 \div -8000$ м.

Юго-восточный склон Русской платформы в пределах исследуемого района располагается примерно в междуречье Демы и Белой, простираясь от места их слияния к северу на 65–70 км. В современном тектоническом плане он выделяется по всем маркирующим горизонтам девона, карбона и нижней

перми. Особенности строения кристаллического фундамента установлены по геофизическим данным, по которым фундамент в пределах склона платформы залегает на абсолютных глубинах от $-4000 \div -5000$ м до $-8000 \div -12000$ м. Погружение происходит ступенчато-прерывисто, сопровождаясь крупными разломами меридионального и субширотного простирания.

Предуральский прогиб, согласно плитотектонической концепции (Пучков, 2000), выполнен пермской молассой мощностью до 6 км, под которой находится 3–7 км толща ордовикско-каменноугольных шельфовых отложений. Последние перекрывают с несогласием докембрийские осадочные, метаморфические и магматические комплексы. Внешняя зона прогиба обычно, за некоторым исключением, характеризуется пологими структурами платформенного облика. Для внутренней зоны прогиба характерны надвиги и складки.

В структуре Предуральского прогиба выделяются Юрюзано-Айская и Бельская впадины.

Юрюзано-Айская впадина в границах Башкортостана имеет протяженность около 150 км. Кунгурские отложения здесь отсутствуют. По данным М.А. Камалетдинова и др. (1977), в ее пределах развиты надвиги, которые погружаются на восток и прослеживаются параллельно складчатому Уралу на 50–150 км.

Бельская впадина имеет длину 430 км, ширину 25–60 км. В южной части Бельской впадины широко развиты антиклинальные диапировые структуры типа соляных гребней (Пучков, 2000). Начиная со среднего триаса отмечается широкомасштабное развитие сульфатно-соляного карста. Архей-раннепротерозойский фундамент Бельской впадины залегает на глубине 9–12 км, погружаясь к востоку. Структура кунгурской соленосной формации и красноцветной молассы верхней перми резко дисгармонична по отношению к подстилающим породам. Среди горизонтально лежащей серии пластов калиеносно-соленосных отложений здесь встречаются крутые гребневидные поднятия с вертикальными и даже веерообразно запрокинутыми крыльями.

В пределах этих поднятий мощность солей достигает 1,5–2 км, тогда как в соседних депрессиях она не превышает нескольких десятков метров. Здесь установлено широкое развитие региональных высокоамплитудных надвигов, прослеживающихся параллельно структурам Урала на многие десятки километров.

Учитывая вышесказанное, необходимо отметить, что надвиговые дислокации Предуралья могут служить, с одной стороны, экранами, препятствующими латеральному стоку вод, а с другой — могут являться каналами для миграции по ним различных флюидов, в том числе и рассолов.

2.3. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА

В осадочном чехле юго-восточной части Восточно-Европейской платформы и Предуралья выделяется девять гидрогеологических комплексов пластового типа, в каждом из которых заключены воды одного или нескольких классов (трещинного, трещинно-порового, трещинно-карстового и др.). Сверху и снизу гидрогеологические комплексы, как правило, ограничены слабопроницаемыми разделами, входящими в их состав. Из флюидоупоров наиболее мощным и выдержанным является кунгурский карбонатно-галогенный комплекс, которым осадочная толща разделяется на два этажа — надкунгурский и подкунгурский, в пределах которых условия формирования подземных вод существенно отличаются. В карбоне и девоне выделяются флюидоупоры, сложенные главным образом глинистыми породами, имеющими различную степень выдержанности по разрезу и площади (верейский горизонт среднего карбона, терригенная толща нижнего карбона, кыновско-доманиковые слои девона).

Гидрогеологической структурой, контролирующей размещение гидрогеологических комплексов, является артезианский бассейн. Под ним понима-

ется совокупность осадочных гидрогеологических комплексов, развитых в пределах крупного геотектонического элемента, заключающих напорные, преимущественно пластовые воды. В генетическом отношении Волго-Уральский сложный артезианский бассейн и входящие в него бассейны второго порядка (Волго-Камский и Предуральский) представляют собой гетерогенные сооружения. Палеозойские и допалеозойские гидрогеологические комплексы общей мощностью от 1,5–2 до 5–6 км и более приурочены к зонам весьма затрудненного водообмена и квазизастойного гидрогеодинамического режима нижнего (подкунгурского) гидрогеодинамического этажа. Здесь в восстановительной геохимической обстановке распространены преимущественно рассольные воды, температура, минерализация и метаморфизация которых растут с глубиной.

Ниже приводится характеристика гидрогеологических комплексов от наиболее древних к молодым с использованием монографических трудов В.А. Кротовой, Т.Л. Афанасьева, В.Ф. Ткачева, В.Г. Попова и др.

Архейско-нижнепротерозойский метаморфический гидрогеологический комплекс (I) охватывает толщу древних сильно метаморфизованных и дислоцированных пород кристаллического фундамента. По химическому составу подземные воды являются почти чистыми хлоридными кальциевыми рассолами с минерализацией 300 г/дм³ и более. Содержат 86–90% кальция, 9,6–14% натрия, практически отсутствует магний; коэффициент $r_{Cl-rNa/rMg}$ — 470, $r_{Na/rCl}$ — 0,1. Содержание микроэлементов следующее (мг/дм³): бор — 8–10, калий — 720, литий — 2,6–8,4, рубидий — 4,5–5,1, цезий — 0,3, стронций — 457,5. Общее содержание водорастворенных газов 390–450 см³/дм³. По составу газы азотно-метановые с высоким содержанием гелия — 31,5 см³/дм³.

Верхнепротерозойский карбонатно-терригенный гидрогеологический комплекс (II) охватывает карбонатно-терригенные отложения рифея. Кровля его залегает на глубине около 1,6–2,0 км на платформе и до 4,0 км в пределах Предуральского прогиба. Особенностью комплекса является толща метасоматиче-

ских доломитов мощностью до 1,5 км в калтасинской свите рифея. Водоносными породами являются трещиноватые мелко- и крупнозернистые песчаники и карбонатные породы рифея (шиханская и калтасинская свиты). Пористость песчаников колеблется от 1 до 10, иногда 23%, проницаемость 10–560 мД.

Здесь установлены рассолы хлоридного натриево-кальциевого состава (Кушкульская, Уржумовская, Орьебашская, Игровская, Четырманская площади). Показатель степени метаморфизации рассолов ($r_{Na/rCl}$): 0,43–0,47 на Пермско-Башкирском своде, 0,59–0,62 в Бирской седловине, 0,54 на Татарском своде. В платформенных условиях концентрация микроэлементов (в мг/дм³): Br — 1285–1575, I — 2–10, K — 813–1355. В составе водорастворенных газов преобладают азот (82,6–72,9%) и метан (21,8–57,9%), иногда присутствуют гелий (3,1%) и водород (5,2%). Общее содержание водорастворенных газов колеблется в пределах 260–472 см³/дм³.

Средне-верхнедевонский карбонатно-терригенный гидрогеологический комплекс (Ш) охватывает разрез от основания нижнего девона до кровли франского яруса верхнего девона мощностью от 30 до 200 м и более. Кровля комплекса в пределах сводов (Татарский и Пермско-Башкирский) находится на глубине 2,0–2,2 км, погружаясь постепенно к югу Бельской депрессии до глубины 2,5–3,0 км. Для разреза характерно чередование относительно водоупорных (глины, аргиллиты, глинистые сланцы) и водопроницаемых пород. Коллекторами подземных вод и нефти служат пласты пористых песчаников.

В составе этого комплекса выделяется 5 водогазонефтяных пластов — Д_V, Д_{IV}, Д_{III}, Д_{II} и Д_I, общей мощностью от 100 до 380 м. Пористость песчаников от 10 до 26%, проницаемость от 150 до 1500 мД.

Воды высоконапорные: пьезометрические уровни устанавливаются на отметках от +27 до –105 м. Дебиты скважин, специально пробуренных на рассолы для использования их в целях поддержания пластового давления на месторождениях Татарского свода, при опробовании отдельных песчаниковых пластов изменяются от 100 до 200 м³/сут при депрессии 10–60 атм. Коэффици-

ент продуктивности колеблется в пределах 2–17 м³/(сут·атм), а максимальные дебиты скважин, как правило, превышают 700–800, иногда до 4000 м³/сут.

Для комплекса характерны хлоридные кальциево-натриевые рассолы с минерализацией 260–280 г/дм³, rNa/rCl 0,5–0,7, обогащенные хлористым кальцием (25–50% экв), бромом (1,0–2,2 г/дм³), калием (1,0–2,4 г/дм³). Наиболее метаморфизованные рассолы тяготеют к Пермско-Башкирскому своду, а менее — распространены в пределах Татарского свода и средней части Бельской впадины. Последние, как правило, по составу хлоридные натриевые (rNa/rCl 0,8–0,9), обеднены бромом (500–600 мг/дм³). В газовом составе рассолов преобладают азот и метан, общая газонасыщенность 300–500, иногда до 1000 см³/дм³.

Верхнедевонско-турнейский карбонатный гидрогеологический комплекс (IV) включает карбонатные толщи средне- и верхнефранского подъяруса, а также фаменского яруса верхнего девона и турнейского яруса нижнего карбона. В платформенной части Башкирского Предуралья комплекс вскрывается на глубине 1–1,7 км, а в Предуральском прогибе — до 3,5–4 км. Мощность комплекса в среднем составляет 400–500 м (в Бельской впадине — не более 200–250 м), глубина залегания на платформе — 1200–1700 м, в прогибе — 3500 м.

Важно отметить, что комплекс в пределах турнейского и фаменского ярусов подвергся значительному размыву, особенно в северной части Бирской седловины, вызвавшему широкое развитие палеокарстовых процессов. Мощность закарстованных зон от 2 до 30 м. Комплекс характеризуется сложным сочетанием в разрезе и по площади слабопроницаемых, пористых и кавернозных пород. Пористость доломитов изменяется от 8 до 12%, а проницаемость от 15 до 312 мД, а в палеокарстовых зонах соответственно достигает 22% и 2200 мД. Статические уровни вод комплекса устанавливаются на абсолютных отметках +5 ÷ +35 м.

Состав и минерализация рассолов в пределах платформы и прогиба различаются. На платформе минерализация рассолов хорошо выраженного хлоркальциевого типа (rNa/rCl 0,5–0,7), в среднем 240–260 г/дм³. По составу

они хлоридные кальциево-натриевые и натриевые. Содержание CaCl_2 среди солей достигает 25–33%. Концентрация в рассолах брома максимальная для комплекса (1000–2040 мг/дм³). По направлению к Бирской седловине и Верхне-Камской впадине степень метаморфизации рассолов снижается ($r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,75–0,85, CaCl_2 10–15%), одновременно уменьшается содержание брома (300–700 мг/дм³). Подобного же состава рассолы наблюдаются в пределах Татарского свода, где установлены рассолы с высокой сульфатностью (1,6–1,8 г SO_4 /дм³) и, нередко, пониженной минерализацией (190–230 г/дм³). В прогибе (Бельская впадина), наряду с ранее известными хлоридными натриевыми рассолами ($r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,98, CaCl_2 1%), в турнейских и фаменских отложениях обнаружены и кальциево-натриевые рассолы со значительно более высокой степенью метаморфизации ($r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,68–0,77, CaCl_2 22–30%).

Среднее содержание микроэлементов (в г/дм³): йода — 0,02, брома — 0,5, бора — 0,04, лития — 0,001, стронция — 0,32, рубидия — 0,001, цезия — 0,02 (Ткачев, Султанова, 1968). В составе водорастворенных газов преобладают азот (613 см³/дм³) и метан (1507 см³/дм³).

Нижнекаменноугольный терригенный гидрогеологический комплекс (V) объединяет елховский, радаевский, бобриковский и тульский горизонты визейского яруса. Мощность комплекса колеблется от 40 до 100 м и более (до 180 м в эрозионно-карстовых впадинах).

В северо-западных районах значительную часть разреза (тульский и бобриковский горизонты) слагают песчаники и алевролиты, разделенные слоями и пачками аргиллитов, глинисто-углистых пород, редко мергелей и известняков. Мощность отдельных слоев и пластов песчаников от 4 до 30 м. Суммарная мощность их достигает 50% от всей мощности терригенной толщи. В направлении на восток и юго-восток количество и мощность пластов песчаников уменьшаются. На восточном борту Предуралья прогиба терригенная толща почти полностью исчезает из разреза, замещаясь кремнистыми карбонатными породами.

Водоносны песчаники и алевролиты. Суммарная мощность коллекторов – песчаников составляет 5–25 м, сокращаясь к югу и востоку до 2–5 м, а затем и до полного замещения глинистыми разностями пород.

Наибольшей пористостью (10–37%) и проницаемостью (до 5–13 Д) отличаются песчаники бобриковского горизонта (нижняя продуктивная пачка); значительно более низкими фильтрационными свойствами (пористость 8–25%, проницаемость 10–100, иногда до 500 мД) обладают песчаники тульского горизонта (средняя и верхняя продуктивные пачки). Воды терригенного комплекса напорные, их статические уровни устанавливаются на абсолютных отметках +20 ÷ –40 м. Дебиты скважин в зависимости от литологии пород изменяются от долей до десятков и первых сотен м³/сут при понижении до 600–800 м.

По составу рассолы комплекса на платформе — хлоридные натриевые и кальциево-натриевые с концентрацией солей в среднем 250–270 г/дм³, rNa/rCl 0,61–0,98, средним содержанием брома 425 мг/дм³, калия — 1150 мг/дм³. Для Татарского свода характерны слабометаморфизованные рассолы (rNa/rCl 0,85–0,98, CaCl₂ 2,5–7,0%). Рассолы Бирской и Верхне-Камской впадин по составу занимают промежуточное геохимическое положение.

В рассолах содержатся йод (0,02 г/дм³), бром (0,5 г/дм³) и другие микроэлементы (бор, литий, стронций, рубидий и цезий). Газовый состав вод преимущественно азотный с содержанием N₂ — 64–92%, CH₄ — 4,6–25,6%. Общая газонасыщенность от 147 до 436 см³/дм³. На некоторых нефтеразведочных площадях Татарского свода в водах и нефтях обнаружен сероводород (до 150 мг/дм³).

Нижне-среднекаменноугольный карбонатный гидрогеологический комплекс (VI) объединяет отложения верхней части визейского (окский и серпуховский горизонты) и намюрского ярусов нижнего карбона, а также башкирского яруса среднего карбона. Глубина залегания кровли комплекса увеличивается с запада на восток от 900–1000 м на платформе до 2000–3000 м в прогибе. Мощность его соответственно увеличивается от 350 до 600 м.

Коллекторские свойства пород комплекса определяются степенью их закарстованности и кавернозности. С палеокарстовыми явлениями здесь связаны многочисленные осложнения при бурении скважин, провалы бурового инструмента и поглощения промывочной жидкости. Мощность закарстованных интервалов обычно от 0,5 до 10, редко до 25 м. Воды комплекса напорные. Водообильность отложений по разрезу и по площади весьма неравномерная.

Химический состав вод комплекса на платформе хлоридный натриевый. В пределах Пермско-Башкирского свода минерализация рассолов на юрских и башкирских отложений относительно невысокая (200–207 г/дм³) величина коэффициента $r_{Na/rCl}$ — 0,68–0,87, $CaCl_2$ — 11–19%. Такая же степень метаморфизации наблюдается в пределах Бирской, Верхне-Камской впадин и на Татарском своде. Наибольшая минерализация вод (263 г/дм³) отмечена в визейском ярусе нижнего карбона. По результатам опробования скважин в пределах нефтеразведочных площадей в прогибе (Бельская впадина) обнаружены рассолы хлоридного кальциево-натриевого состава в среднем карбоне на глубине 2,1–3,3 км. Минерализация их достигает 227 г/дм³, $r_{Na/rCl}$ 0,56–0,75, $CaCl_2$ до 30–35%.

Среднекаменноугольный (верейский) терригенно-карбонатный гидрогеологический комплекс (VII) развит повсеместно и приурочен к основанию московского яруса среднего карбона. Мощность его от 30–80 м на платформе до 50–180 м в пределах Предуральяского прогиба. В пределах платформы комплекс представлен глинистыми известняками и мергелями, переслаивающимися с аргиллитами, реже алевролитами и песчаниками. Терригенные осадки составляют 30–60% всего разреза.

Водоносными являются пласты известняков и песчаников. Наибольшей проницаемостью (до 40–100, редко 700 мД) обладают известняки; пористость их от 0,5 до 20%. Пористость песчаников 15–18%, проницаемость обычно низкая (около 5 мД).

Химический состав вод верейского горизонта на значительной части платформы хлоридный натриевый с минерализацией до 240 г/дм^3 , $r\text{Na}/r\text{Cl}$ — $0,72-0,94$, CaCl_2 $5-17\%$, Br $112-395 \text{ мг/дм}^3$. В юго-западной части территории, на глубине $1,9-2,7 \text{ км}$ распространены крепкие рассолы с минерализацией $291-329 \text{ г/дм}^3$ и высоким содержанием брома — 1902 мг/дм^3 (скв. 4, Стерлибашево; 6, Федоровка). В составе водорастворенного газа преобладает азот.

Средне-верхнекаменноугольный и нижнепермский карбонатный гидрогеологический комплекс (VIII) объединяет московский ярус среднего карбона (исключая верейский горизонт), верхний карбон, ассельский, сакмарский, артинский ярусы и филипповский горизонт нижней перми. В целом данный комплекс сложен преимущественно карбонатными породами морского, прибрежно-морского и лагунного происхождения и лишь в крайних восточных районах в разрезе появляются также терригенные осадки. Общая мощность его уменьшается с востока на запад: от $2500-1000 \text{ м}$ в прогибе до $600-500 \text{ м}$ на платформе (Бирская седловина и Татарский свод). В пределах различных тектонических элементов гидрогеологические условия данного комплекса отличаются.

Карбонатный комплекс на значительной части территории имеет водупорную кровлю в виде галогенной толщи кунгура, которая обеспечивает напорный до самоизлива режим вод. Там, где галогенная толща отсутствует или маломощная (Пермско-Башкирский свод, Юрюзано-Сылвинская депрессия и внутренняя зона Бельской депрессии), воды комплекса безнапорные маломинерализованные гидрокарбонатные, реже сульфатные.

Характеризуемый комплекс содержит преимущественно порово-карстово-пластовые и трещинно-карстово-пластовые скопления подземных вод в известняках и доломитах и трещинно-пластовые — во флишевых формациях нижней перми вдоль восточного борта прогиба. В целом комплекс отличается исключительно невыдержанной водоносностью слагающих пород, характерной для бассейнов карстовых вод.

Химический состав и минерализация вод данного комплекса также разнообразны. С удалением от внутриплатформенных областей питания и погружением комплекса под галогенный кунгур воды становятся напорными, приобретают высокую минерализацию, изменяется химический и газовый состав. В южной части Пермско-Башкирского свода в среднем карбоне обнаружены хлоридные натриевые рассолы с минерализацией 130–233 г/дм³. На Татарском своде в нижней части разреза минерализация достигает 168 г/дм³ при хлоридном натриевом составе. По мере погружения от Пермско-Башкирского свода в сторону Бирской седловины минерализация вод ассельско-артинских отложений постепенно возрастает до 200–250 г/дм³. В отдельных пунктах Бирской седловины и Верхне-Камской впадины встречены высокометаморфизованные (rNa/rCl 0,68, CaCl₂ 38%) рассолы с концентрацией брома 430 мг/дм³, йода — 10 мг/дм³. При погружении комплекса на глубины свыше 1000 м минерализация хлоридных натриевых рассолов достигает 260–272 г/дм³.

Нижнепермский (кунгурский) карбонатно-галогенный гидрогеологический комплекс (IX) распространен в пределах почти всей платформенной части и во внешней зоне Бельской впадины. Комплекс сложен преимущественно галогенными породами (гипсы, ангидриты, соли) с прослоями карбонатных (преимущественно доломитовых) пород. На значительных площадях вдоль юго-западного склона Пермско-Башкирского свода, вдоль юго-восточной окраины платформы, а также на отдельных участках Бельской впадины комплекс залегает с поверхности, в результате чего слагающие его гипсы сильно подвержены современному карстовому процессу. На остальной территории платформы и прогиба комплекс залегает под толщей верхнепермских, неогеновых и четвертичных отложений, и кровля его погружается на глубины до 150–200 м на платформе и до 500 м и более в прогибе. Мощность карбонатно-галогенной толщи кунгура увеличивается в южном направлении от 50–100 м в Верхне-Камской впадине до 1,0–1,6 км в южной части Предуральского прогиба.

Карстовые пустоты и полости широко распространены в гипсах кунгура, водопроницаемость которых связана не только с дренирующим влиянием современных рек Камско-Бельского бассейна, но и с долиной палео-Белой. Они являются аккумуляторами значительных запасов подземных вод. В пределах долины палео-Белой воды обладают высоким напором — до 100 м и более.

Химический состав вод данного комплекса в первую очередь определяется минералогическим составом вмещающих пород. Воды хлоридно-сульфатного, сульфатно-хлоридного и хлоридного классов развиты локально и связаны с наличием солей среди гипсов и ангидритов. Хлоридные натриевые рассолы на платформе встречаются в прослоях доломитов, залегающих среди гипсов на глубинах до 400–500 м. Они обладают высокой минерализацией (до 200 г/дм³ и более), r_{Na}/r_{Cl} около 1, хлорбромный коэффициент равен 500–1000 и более. На глубине 425–1144 м в ангидритах и солях Оренбургского газоконденсатного месторождения установлены хлоридные натриево-магниевые рассолы с минерализацией 308–367 г/дм³ (ρ 1,22–1,28), с высоким содержанием брома (1–5,3 г/дм³), калия (13,1–41,9 г/дм³), бора (0,22–1,22 г/дм³), йода (10–20,5 мг/дм³) и низкими величинами отношений r_{Na}/r_{Cl} (0,2–0,6) и Cl/Br (42–78). Среди газов преобладают N_2 и CH_4 , количество $H_2S^- + HS^-$ невелико (11–59,5 мг/дм³) (Севастьянов, 1983). Подобные же весьма крепкие рассолы хлормagneвиевого типа установлены и в Соликамской депрессии (Бельтюков, 1985). Это захороненная маточная рапа кунгурского палеобассейна, соответствующая карналлитовой стадии сгущения (Попов, 1985).

2.4. ВЕРТИКАЛЬНАЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Известно, что вертикальная (глубинная) зональность подземных вод осадочных бассейнов проявляется в глобальном масштабе и принадлежит к категории фундаментальных свойств гидrolитосферы. Под нею понимается определенная направленность изменения гидрогеодинамических, гидрогео-

химических, геотермических и гидрогеохронологических параметров в подземной гидросфере.

Предуралью, как и ряду других платформенных седиментационных бассейнов, свойственна тесная парагенетическая связь ионно-солевого состава вод и водорастворенных газов, взаимосвязь газогидрогеохимических и гидрогеодинамических параметров. Для исследуемого региона характерно разнообразие подземных вод как по составу растворенных солей, так и по величине минерализации, а также по газовому, микрокомпонентному, микробиологическому составу и др. Градиентно-упорядоченное распределение с глубиной показателей общего ионно-солевого, микрокомпонентного и газового состава вод соответствует прямому типу вертикальной гидрогеологической зональности и позволяет использовать их в качестве критериев региональной гидрогеодинамики.

Наиболее крупными гидрогеологическими подразделениями, выделенными в мощном осадочном чехле Южного и Среднего Предуралья, являются два гидрогеохимических этажа, которые по своему объему в целом соответствуют гидрогеодинамическим этажам. Это — верхний (надкунгурский) с инфильтрогенными водами и нижний (подкунгурский) преимущественно со смешанными (инфильтрогенно-седиментогенными) и седиментационно-эпигенетическими рассолами, разделенные карбонатно-галогенной толщей кунгура. Ниже приведена гидрогеологическая (гидрогеодинамическая, гидрогеохимическая, газовая и геотермическая) зональность нижнего этажа.

2.4.1. Гидрогеодинамическая зональность

Изучением гидрогеодинамики глубоких водоносных горизонтов занимались многие исследователи, в том числе: Н.К. Игнатович (1948), А.И. Силин-Бекчурин (1949), Б.В. Озолин (1967), В.А. Кротова (1969), Г.П. Якобсон (1973), В.Г. Попов (1985) и др. Работы их были использованы при написании этой главы.

В осадочном чехле исследуемой части Волго-Уральского сложного артезианского бассейна, на глубине до 1,0–1,5 км, распространена инфильтрогенная напорная гидрогеодинамическая система, охватывающая гидрогеологические комплексы, находящиеся в обстановке затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Под нею находится седиментогенная напорная гидрогеодинамическая система, соответствующая условиям застойного водного режима. Наконец, можно предположить в нижней части осадочной толщи (на глубинах свыше 10 км) наличие термогидродинамической системы (Попов, 1985). Существуют различные точки зрения относительно выделения гидрогеодинамических зон по гидрогеохимическим данным. По нашему мнению, использование и сопоставление газогидрогеохимических, геотермических и других характеристик при оценке региональной динамики подземных вод необходимо.

В пределах исследуемого региона в соответствии с классической схемой гидрогеодинамической зональности выделяются зоны интенсивного, затрудненного, весьма затрудненного водообмена, а также зона квазизастойного водного режима (табл. 4). Зоны интенсивного и затрудненного водообмена относятся к верхнему (надкунгурскому) гидрогеодинамическому этажу, а зоны весьма затрудненного водообмена и квазизастойного режима — к нижнему (подкунгурскому). Условия формирования подземных вод этих этажей существенно различны. Граница между двумя верхними зонами, находящимися в пределах верхнего гидрогеологического этажа бассейна, находится на уровне днищ долин основных рек (Камы, Белой и их притоков). Нижней границей зоны затрудненного водообмена является поверхность регионального водоупора — кунгурской галогенной толщи. Рассолы не свойственны верхнему гидрогеологическому этажу, мощность которого не превышает 400–600 м. В нем заключены в основном пресные и соленые воды, поэтому названные выше зоны нами не рассматриваются. Ниже освещается гидрогеодинамическая зональность зон весьма затрудненного водообмена и квазизастойного режима в пределах нижнего гидрогеологического этажа.

Таблица 4

**Сопоставление гидрогеодинамической (ГД), гидрогеохимической (ГХ)
и газовой (ГЗ) зональностей (Попов, 1985)**

Этажи	ГД					ГЗ				ГХ					$\frac{T^{\circ}C}{P, ат}$	
	Зоны	H, м	v, м/год	t, 10 ⁶ лет	Генезис вод	Зоны	Газо-содержание, см ³ /дм ³	$\frac{Ar \times 100}{N_2}$	He / Ar	Зоны	Подзоны	M, г/дм ³	pH	Eh, мВ		
Верхний	Интенсивного водообмена	50–250	$n \cdot 10^3 - 10n$	$10^{-5} - 10^{-3}$	Инфильтрационный	O ₂ -N ₂	15–50	> 1,2	< 0,4	HCO ₃	Mg-Ca	0,3–1,0	6,7–8,5	+100 ... +650	$\frac{4-10}{1-50}$	
		Na	0,5–1,7	7,3–8,5							+100 ... +300					
	Затрудненного водообмена	50–350	n	10 ⁻³ –10 ⁻¹							SO ₄	Mg-Ca	1–3	7,3–8,4		+250 ... –150
												Na	1,5–20	7,4–8,8		
Нижний	Весьма затрудненного водообмена	1500–2000	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-3}$		Инфильтрационно-седиментационный	H ₂ S-N ₂	50–800	0,3–1,0	0,4–3	SO ₄ -Cl	Ca-Na	5–36	6,7–7,5	+100 ... –180	$\frac{10-35}{50-180}$	
											Mg	300–390	5,4–7,0	–100 ... –430		
	Na	36–320														
Застойного режима	3000–5000	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5}$	150–500	Седиментационный	N ₂ -CH ₄	250–1500	0,15–0,5	3–15	Cl	Na-Ca	200–330	5,9–7,3	–100 ... –300	$\frac{35-150}{180-500}$		

Зона весьма затрудненного водообмена включает терригенно-карбонатные комплексы нижней перми, карбона и девона (на западном склоне Урала) до глубины 1,5–2 км. Ведущая гидродинамическая роль принадлежит субвертикальной миграции вод по проницаемым зонам литолого-фациального и тектонического происхождения. Латеральный массоперенос осуществляется локально и контролируется местоположением местных (внутриструктурных) областей питания (положительные морфотектонические элементы) и областей разгрузки (отрицательные морфоструктуры). Водообмен затухает с глубиной, продолжительность его периода в верхней части зоны — десятки миллионов лет, а нижней — первые сотни миллионов лет. Ориентировочная средняя скорость движения рассолов $n \cdot (10^{-1} - 10^{-2})$ м/год. Воды смешанные (инфильтрационно-седиментогенные) и инфильтрационные, возраст их от сотен тысяч лет до 100–160 млн. лет.

В зоне квазизастойного режима происходят локальные перемещения седиментогенных рассолов в верхнепротерозойско-девонских отложениях под влиянием геотектонических и геостатических напряжений. Считается, что главную роль при этом играют неотектонические движения, под влиянием которых происходит изменение гипсометрического положения гидрогеологических комплексов. Скорости конвективной миграции рассолов в этой зоне чрезвычайно малы и составляют $n \cdot (10^{-3} - 10^{-5})$ м/год. Возраст рассолов 200–300 млн. лет, иногда более.

Зоны весьма затрудненного и квазизастойного гидрогеодинамического режима нижнего этажа бассейна включают палеозойские и допалеозойские гидрогеологические комплексы общей мощностью от 1,5–2 до 5–6 км и более. Здесь в восстановительной геохимической обстановке (E_h до $-300 \div -430$ мВ, рН 5,4–7,0) распространены рассольные воды, температура, минерализация и метаморфизация которых растут с глубиной. В пределах различных структурно-тектонических зон (платформа, прогиб) границу между зонами весьма затрудненного водообмена и застойного режима нельзя очертить рамками

какого-либо одного гидрогеологического комплекса или литолого-стратиграфического подразделения. Как отмечает В.Г. Попов (1985, стр. 76), в Предуралье положение гидрогеодинамических зон контролируется «... той глубиной, где в современную эпоху еще ощущается движение подземных вод...».

По характеру скопления подземных вод здесь развиты пластово-поровые, пластово-трещинные и пластово-трещинно-карстовые воды. Роль пористости в формировании водопроницаемости пород с глубиной снижается, как снижаются латеральные градиенты напора до $n \cdot (10^{-4} - 10^{-5})$ и скорости движения рассолов от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-5}$ м/год. Соответственно время полного водообмена возрастает от сотен тысяч и первых миллионов лет в верхних частях этажа до 300–500 млн. лет в нижних. При фильтрационной анизотропии пород ($K_{\phi} = n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-5}$ м/сут) в сложных геотектонических и литолого-фациальных условиях региона ведущим гидрогеодинамическим процессом является вертикальная миграция вод, что подтверждается наличием газогидрогеохимических, гидрогеотермических и прочих аномалий в пределах как Предуральского прогиба, так и Волго-Уральской антеклизы (Кротова, 1962; Зайдельсон, 1969; Попов, 1985 и др.). Латеральный массоперенос осуществляется локально и контролируется местоположением местных (внутриструктурных) областей питания и областей разгрузки.

Анализ газогидрохимических и гидрогеодинамических параметров показал, что в Волго-Камском бассейне терригенный девон повсеместно находится в обстановке застойного водного режима, тогда как терригенная толща нижнего карбона — только в его восточной части, где она погружена на глубину 2–3 км. Примерно до таких же глубин (т.е. не более 1,5–2 км) развиты инфильтрационные процессы и в палеозое Предуральского бассейна.

Еще раз указывая на взаимосвязь различных видов прямой вертикальной зональности в осадочной толще Предуралья, отметим, что для рассолов нижних гидрогеодинамических зон их отличительными газогидрогеохимическими чертами являются следующие: зоне весьма затрудненного водообмена

свойственны хлоридные натриевые сероводородные рассолы, в генетическом отношении инфильтрогенные и смешанные (инфильтрогенно-седиментогенные). В зоне квазизастойного водообмена рассолы хлоридные кальциево-натриевые (натриево-кальциевые) седиментогенные, азотно-метанового и метанового (бессульфидного) газового состава с высокими содержаниями брома и гелия (см. главу 3.1).

Общепризнано, что гидрогеодинамика сильно влияет на газогидрогеохимические и гидрогеотермические характеристики. Метаморфизация рассолов, величины бромного градиента (Br/H), коэффициентов Br/M , He/Ar наиболее резко возрастают в стратиграфическом интервале между терригенными комплексами C_1 и D_{2+3} , что отвечает глубине около 1,5 км. Важно отметить, что здесь из газовой фазы исчезает биохимический сероводород, генерация которого связана с подвижными подземными водами (Плотникова, 1981). Этот уровень, судя по всему, и отвечает границе между зонами весьма затрудненного и квазизастойного режима.

Для нефтегазоносных бассейнов скорость движения рассолов на глубине 1,5–2 км в зоне квазизастойного режима оценивается в $n \cdot (10^{-3} - 10^{-4})$ м/год (Колодий, 1983), что в Предуралье близко к скоростям неотектонических движений (Рождественский, 1971).

Основными положениями гидрогеодинамики водонапорной системы в рассматриваемом регионе являются следующие.

1. Совпадение пьезометрических максимумов и минимумов вод трех комплексов (P_{2u} , hC_1 , D_{2-3}) свидетельствует об их гидродинамической взаимосвязи. Анализ соотношения приведенных уровней вод в вертикальном разрезе осадочного чехла Волго-Камского бассейна показал, что их разность вполне обеспечивает нисходящие перетоки пресных вод из верхних водоносных горизонтов в горизонты карбона и девона в пределах водоразделов и восходящие — рассолов из зон замедленного водообмена и застойного гидрогеодинамического режима в долины рек Белой и Камы. В связи с этим

представляют интерес схемы пьезометрических поверхностей вод терригенных отложений нижнего карбона и девона. Градиенты вертикальной фильтрации, обеспечивающие энергетику этих процессов, составляют 0,1–0,3 и более.

2. Пластовые давления в глубоких горизонтах палеозоя контролируются гидростатической нагрузкой, что подтверждает взаимосвязь гидрогеологических комплексов осадочного чехла по вертикали (рис. 4).

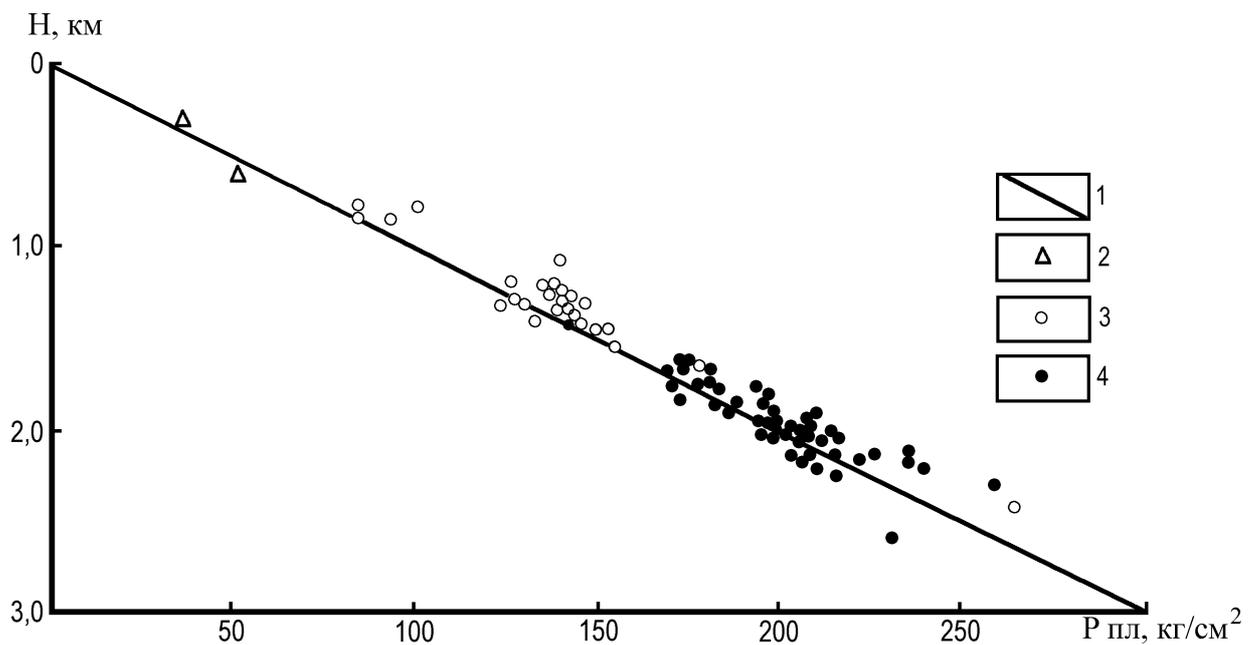


Рис. 4. Связь между величиной пластового давления и глубиной залегания гидрогеологических комплексов

1 — линии нормального гидростатического давления; 2 — воды нижней перми; 3 — воды карбона; 4 — воды девона

3. Основная роль в формировании подземного стока вод глубоких горизонтов принадлежит местным внутриплатформенным областям питания и разгрузки.

4. Ведущим гидрогеодинамическим процессом является вертикальная миграция вод, затухающая с глубиной, но охватывающая все зоны бассейна.

5. Латеральный массоперенос в глубоких горизонтах не носит регионального характера, осуществляется локально по проницаемым пластам, путем

вертикальных перетоков. Превалирующая роль межпластовой фильтрации в нижних гидрогеодинамических зонах подчеркивается высокими вертикальными градиентами напора.

Важную гидродинамическую роль выполняют тектонические нарушения молодого заложения, по которым осуществляется вертикальная миграция подземных вод. Необходимо отметить, что вертикальная миграция флюидов (подземных вод, нефтей и газов) может осуществляться и через галогенную толщу кунгура, разделяющую верхний и нижний гидрогеологические этажи осадочного бассейна и не являющуюся абсолютным региональным флюидоупором. С нею связано формирование геохимических аномалий на различных уровнях осадочного бассейна. Галогенная толща кунгура отличается литологической неоднородностью и непостоянством мощности и может считаться более или менее надежным водоупором только для южных районов Предуралья, где она представлена соленосными породами большой мощности. Мощность ее возрастает в направлении с С-С-З на Ю-Ю-В от 50–70 до 1000–1600 м. В платформенной части рассматриваемой территории она представлена карбонатно-сульфатными осадками мощностью до 200–300 м, а в пределах моноклиналиного склона платформы и в южной части Бельской впадины — соленосными отложениями (каменная соль, ангидриты и доломиты).

В соответствии с гидрогеодинамической зональностью наблюдается градиентно-упорядоченное распределение концентраций компонентов общего ионно-солевого, микроэлементного и газового состава подземных вод.

2.4.2. Зональность химического состава подземных вод

Вопросы, касающиеся изменения химического состава подземных вод с глубиной, рассматриваются во многих трудах отечественных ученых, в том числе В.И. Вернадского, В.А. Жукова, В.А. Сулина, Н.К. Игнатовича, Н.И. Толстихина, Т.П. Афанасьева, А.М. Овчинникова, М.Е. Альтовского, И.К. Зайцева,

С.Р. Крайнова, А.В. Щербакова, В.Г. Попова и многих других. Особенности распределения подземных вод различного ионно-солевого состава в мощной толще Волго-Уральского водонапорного бассейна подчинены его вертикальной гидрогеохимической зональности. В результате анализа распределения различных геохимических и генетических типов подземных вод в осадочном чехле Предуралья выделены два гидрогеохимических этажа, которые по своему объему в целом соответствуют гидрогеодинамическим этажам, охарактеризованным выше.

Верхний гидрогеохимический этаж с пресными и солеными водами мощностью до 300–400 м, редко более, охватывает в основном пермские отложения. Здесь распространены кислородно-азотные и азотные инфильтрационные воды разнообразного состава с минерализацией, не превышающей 10–15 г/дм³.

В пределах нижнего этажа залегают главным образом хлоридные рассолы различного происхождения (инфильтрационные, седиментогенные и смешанные) с концентрацией солей до 250–300 г/дм³ и более (рис. 5). Верхний предел концентрации рассолов в Южном Предуралье не установлен и следует ожидать здесь в нижних частях осадочного чехла, а также в соленосной толще кунгура хлоридные рассолы с минерализацией более 400 г/дм³.

Рассолы связаны главным образом с подсолевыми (подкунгурскими) отложениями нижнего гидрогеохимического этажа (рис. 6). Они распространены повсеместно и связаны с осадочными толщами палеозойского и позднепротерозойского возраста, а также с кристаллическими архей-нижнепротерозойскими породами фундамента и в целом характеризуются ограниченной гидродинамической связью с поверхностью. Солевой состав рассолов представлен преимущественно хлоридами натрия, кальция и магния. Отличительной чертой хлоридной зоны является восстановительная геохимическая обстановка с $Eh -250 \div -430$ мВ, рН 5,4–7,0. В пределах Башкирского Предуралья характер изменения минерализации и солевого состава описываемой зоны в различных геолого-структурных условиях существенно отличается.

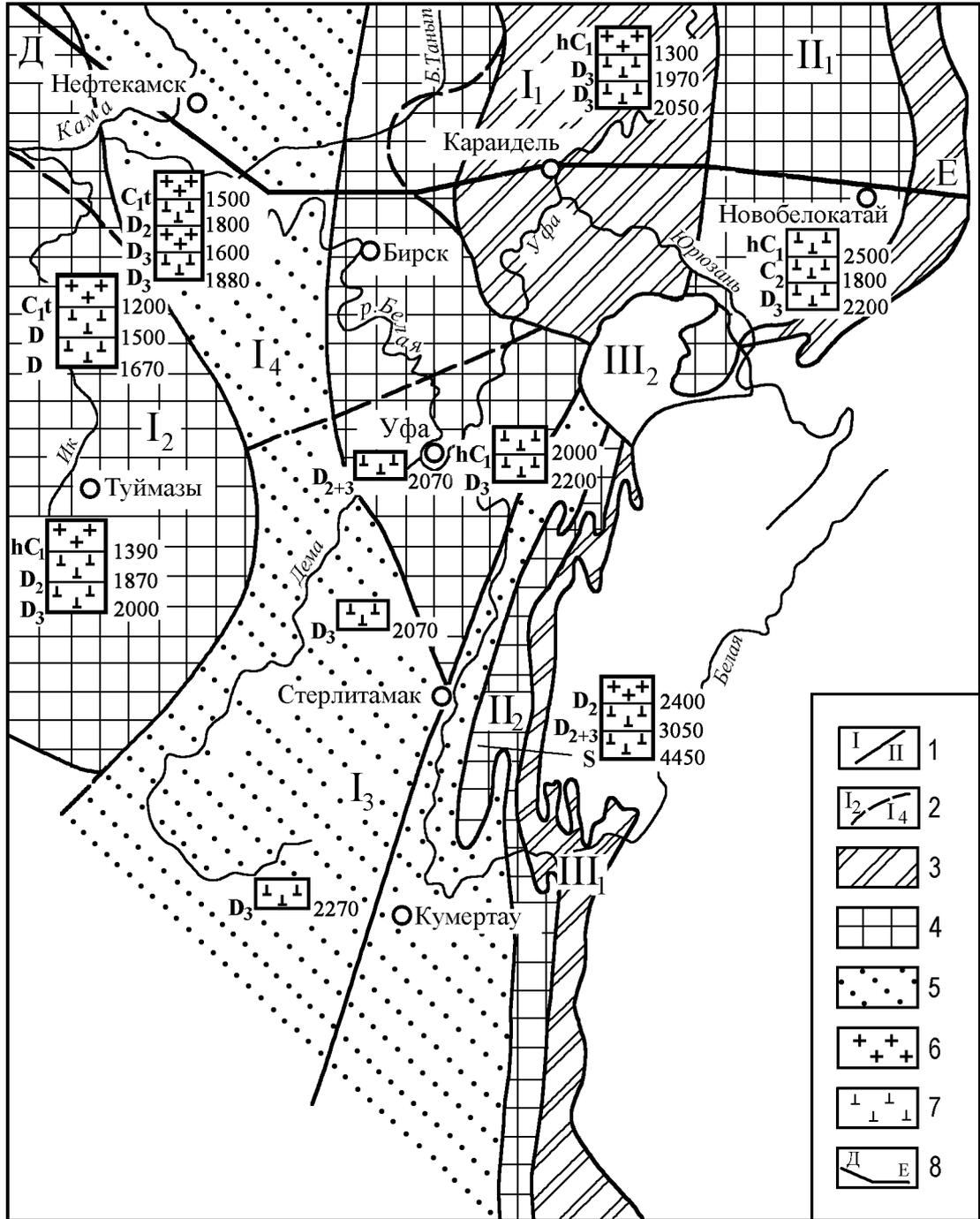


Рис. 5. Карта гидрогеохимической зональности нижнего этапа артезианского бассейна

1–2 — границы тектонических элементов первого и второго порядков (см. рис. 3); гидрогеохимические районы (пояса): 3 — B_{1-10} (S^{Ca} , ClS и Cl^{CaNa}), B_{10-36} (Cl^{CaNa}), B_{36-332} (Cl^{Na} , Cl^{CaNa}); 4 — B_{10-36} , B_{36-332} ; 5 — B_{36-332} ; 6–7 — химический состав и минерализация хлоридных рассолов, г/дм³ (на колонках и разрезах): 6 — натриевые (36–310), 7 — натриево-кальциевые и кальциево-натриевые (250–330) (цифра справа у колонки — глубина распространения вод соответствующего состава, м, слева — индекс водовмещающих пород); 8 — линия гидрогеохимического разреза

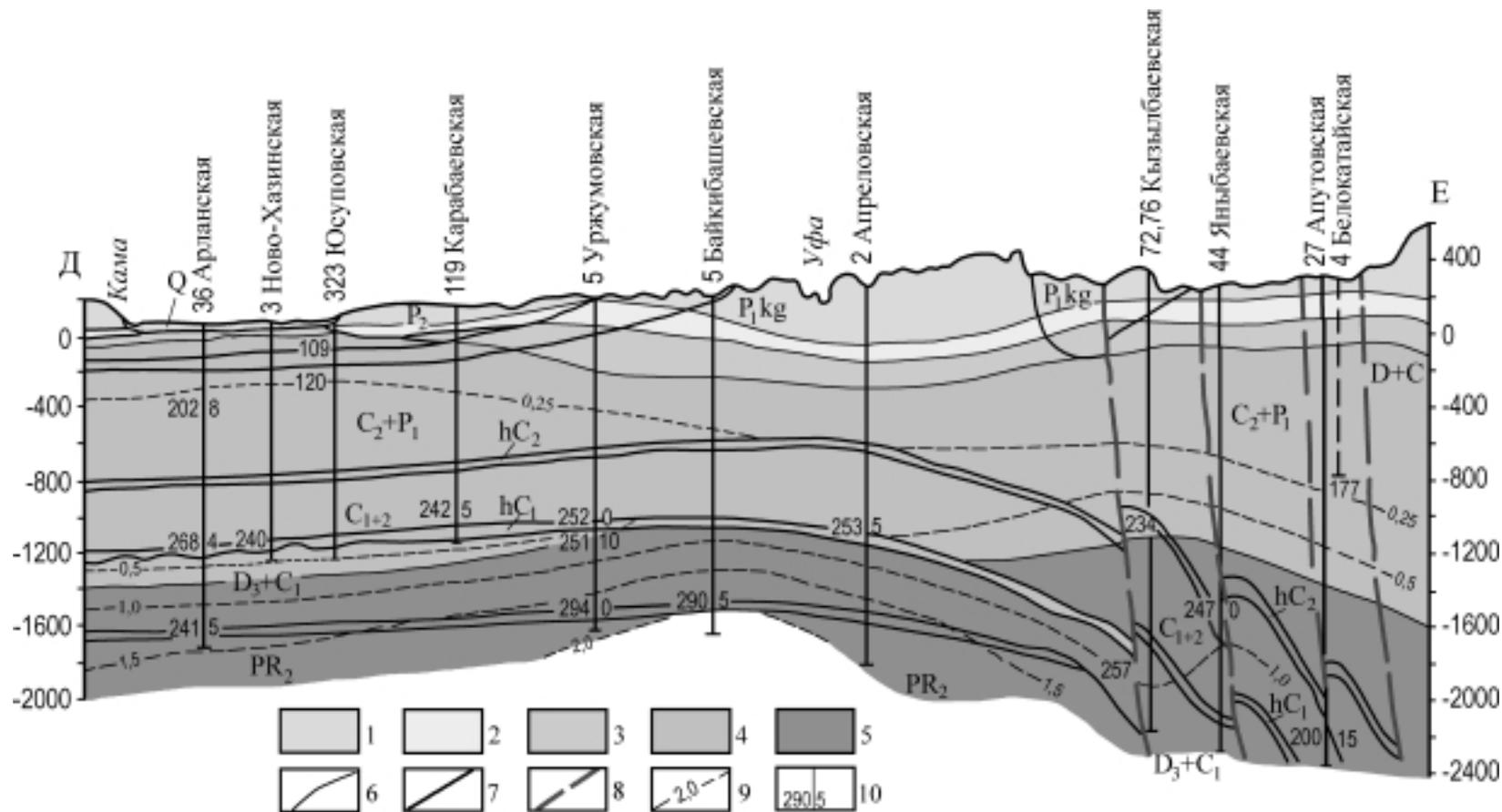


Рис. 6. Гидрогеохимический разрез Башкирского Предуралья. Составила С.П. Носарева с использованием материалов В.Г. попова (1985)

1–5 — химический состав и минерализация подземных вод (г/дм³): 1 — гидрокарбонатные, реже сульфатно-гидрокарбонатные и хлоридно-гидрокарбонатные разнообразного катионного состава (до 1), 2 — сульфатные кальциевые (1–3), натриевые и кальциево-натриевые (3–10, редко более), 3 — сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые (3–10), и хлоридные натриевые (10–36), 4 — хлоридные натриевые (36–310), 5 — хлоридные кальциево-натриевые и натриево-кальциевые (250–330); 6 — гидрогеохимические границы; 7 — стратиграфические границы; 8 — разломы; 9 — изолинии содержания брома (г/дм³); 10 — скважина: цифры слева — минерализация (г/дм³), справа — содержание йода в опробованном интервале (мг/дм³), наверху номер скважины и название нефтегазодобывающей площади

В хлоридной зоне выделены две основные подзоны: натриевых (CaCl_2 менее 20%) и кальциево-натриевых (натриево-кальциевых) (CaCl_2 до 50–70%) рассолов (прил. 1, 2). Мощность верхней подзоны, объединяющей воды хлор-магниевые и слабовыраженного хлоркальциевого типов, на Татарском своде составляет 1,3–1,5 км, а нижней — от 100–300 м в центральной части поднятия до 1,5–2 км на склонах, на Пермско-Башкирском своде мощности их соответственно равны 0,8–1,2 и 4–5 км, в Бирской седловине — 1,5–1,7 и 4–6 км, на юго-восточном склоне платформы — 1,2–1,5 и 1,5–6 км, в Бузулукской впадине — 0,5–1 и 1,5–2 км. В газовом составе нижней подзоны главными компонентами являются азот и метан при отсутствии сероводорода. Последний является обязательной составной частью газового состава верхней (натриевой) подзоны. Газовый состав, а также степень метаморфизации рассолов ($r_{\text{Na}/r_{\text{Cl}}}$), величина бромного градиента (Br/H), He/Ar и некоторые другие коэффициенты дают основание связать верхнюю зону с условиями весьма затрудненного водообмена, а нижнюю — с обстановкой квазизастойного водного режима. Для указанных подзон характерна тесная взаимосвязь общего ионно-солевого, микрокомпонентного, газового состава и гидрогеодинамических условий.

Кроме указанных подзон в соленосных отложениях кунгурского яруса выделяется подзона хлоридных натриево-магниевых (магниевых) реликтовых рассолов (M до 450 г/дм^3 и более), которая связана с пермскими соленосными формациями. Наиболее изучены они на сопредельных территориях Соликамской и Бузулукской впадин (Бельтюков, 1970; Севастьянов, 1983), где вскрыты на глубине 400–1100 м. Рассолы отличаются исключительно высокой минерализацией (до 420 г/дм^3), концентрациями магния (до 74 г/дм^3), брома, калия, бора и других галофильных элементов. В газовом составе преобладают азот и метан. Рассолы этого типа следует ожидать в кунгурской эвапоритовой формации Бельской впадины и примыкающего к ней склона платформы, где мощность солей (гипс, галит, сильвинит, карналлит) достигает 500 м и более.

Подзона хлоридных натриевых рассолов (36–320 г/дм³) в генетическом отношении связана с сульфатизированными и битуминозными карбонатными породами раннепермского и каменноугольного возраста. Геохимически она отвечает умеренной и резко восстановительной обстановке с величиной Eh от –100 до –430 мВ, рН 5,4–7, Т 10–35°С. Газовый состав — сульфидно-углекисло-метаново-азотный. Содержание сероводорода с глубиной снижается до полного исчезновения в нижнекаменноугольных отложениях. Концентрация гелия 0,3–1,6 мл/дм³. Величина He/Ar в нижней части зоны достигает 2–3, что служит свидетельством участия в составе рассолов нижнего карбона седиментогенных вод и хорошей гидрогеологической закрытости. Верхнюю часть этой подзоны занимают хлоридные натриевые рассолы хлормагнезиевого типа — Ша по классификации Алекина–Посохова (Посохов, 1975), а среднюю и нижнюю части — рассолы хлоркальциевого типа (Шб).

Подзона хлоридных кальциево-натриевых (натриево-кальциевых) рассолов (200–330 г/дм³) охватывает нижнепротерозойские, девонские, отчасти нижнекаменноугольные и даже среднекаменноугольные отложения. Им свойственна высокая метаморфизация (r_{Na}/r_{Cl} 0,1–0,7, $CaCl_2$ от 20 до 80%), низкая сульфатность ($r_{SO_4} \cdot 100/r_{Cl}$ 0,02–0,7), обогащенность бромом (до 2,2 г/дм³, Cl/Br 70–160), калием (до 2,4 г/дм³) и редкими элементами, кислая реакция среды (рН 5–7), азотно-метановый (метаново-азотный, метановый) газовый состав с высокими концентрациями гелия He (3–10 см³/дм³). Коэффициент r_{Ca}/r_{Mg} возрастает до 20. Термогеохимическая среда характеризуется параметрами: Eh –100 ÷ –300 мВ, рН 5,9–7,3, Т 35–150°С. Гидрогеодинамически соответствует зоне квазизастойного режима.

На Татарском своде, являющемся областью питания глубоких комплексов палеозоя, мощность хлоридной зоны изменяется от 1,4 км в его центральной части до 3,0–4,0 км на склонах. Минерализация рассолов с глубиной возрастает от 35 до 300 г/дм³. В верхней части разреза (до глубины 400 м), соответствующей раннепермским отложениям, развиты хлоридные натриевые

рассолы III а (хлормagneиевого) типа. Основную часть гидрогеохимического разреза свода занимают рассолы IIIб (хлоркальциевого) типа. С глубиной содержание CaCl_2 увеличивается от нескольких до 30–40%, а $r\text{Na}/r\text{Cl}$ снижается от 0,9 до 0,55. Концентрация кальция, соответствующая хлористому кальцию, достигает 35 г/дм^3 . В терригенном девоне на глубинах свыше 1,5 км развиты исключительно хлоридные натриево-кальциевые (кальциево-натриевые) рассолы с минерализацией 250 г/дм^3 и более (см. прил. 2). С накоплением в рассолах хлорида кальция происходит рост концентрации брома от 0,020 до $1,2 \text{ г/дм}^3$ и соответственно снижение хлорбромного коэффициента от 770 до 150. С глубиной уменьшается содержание сульфат-иона. На обширной территории, включающей южную часть Татарского свода (в пределах Башкортостана) и прилегающий к нему с юго-востока участок моноклиналиного склона платформы, рассолы терригенного девона обладают значительно пониженной метаморфизацией; содержание CaCl_2 составляет 8–10%, $r\text{Na}/r\text{Cl}$ — 0,84–0,87. Особенно контрастна аномалия в северной части, приуроченной к Серафимовско-Балтаевскому валу (см. прил. 2; скв. 5, Каргалинская; 5, Балтаевская). В частности, рассолы угленосной свиты имеют величину $r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,91 (CaCl_2 6,6%) (см. прил. 2; скв. 53, Серафимовская). Видимо, низкая метаморфизация вод карбона и девона связана здесь с поступлением вод верхних горизонтов через кунгурский водоупор, содержащий залежи каменной соли.

В осадочной толще палеозоя мощностью до 7–8 км, выполняющей Бирскую седловину и Верхнекамскую впадину, наблюдается наиболее высокое положение кровли хлоридной зоны — на глубине 100–150 м. Химический состав рассолов в отложениях карбона (комплексы hC_1 , C_{1t} , C_{2v}) хлоридный натриевый (см. прил. 1). Содержание CaCl_2 9–20%, минерализация рассолов $140\text{--}270 \text{ г/дм}^3$. Химический состав рассолов девонских и верхнепротерозойских (бавлинская серия) отложений хлоридный кальциево-натриевый, содержание CaCl_2 варьирует в пределах 30–38%.

Отличительной особенностью вертикальной гидрохимической зональности Бирской седловины является относительная стабильность химического состава рассолов с глубиной. Особенно четко она фиксируется в области современной долины р. Белой. На Арланской площади в примерно 1000-метровом интервале мощности (артинский–турнейский ярусы) концентрация кальция, отвечающая CaCl_2 (11–16%), составляет 5–15 г/дм³ при минерализации рассолов 220–270 г/дм³. Это свидетельствует о взаимосвязи водоносных горизонтов по вертикали и возможной восходящей миграции рассолов из горизонтов карбона и девона.

В пределах Пермско-Башкирского свода мощность хлоридной зоны составляет 2,5–6,5 км. Хлоридные воды вскрываются на глубине до 600–700 м в ассельско-артинских и каменноугольных породах. Здесь рассолы верхнего и среднего карбона по сравнению с Бирской седловиной имеют пониженную минерализацию. Примером могут служить хлоридные натриевые рассолы верейского горизонта (см. прил. 1; скв. 26, Казанчинская, скв. 396, Аскинская). Минерализация рассолов постепенно возрастает с глубиной до 220–250 г/дм³ в угленосной свите и 260–309 — в терригенном девоне. Содержание CaCl_2 увеличивается от 14–15% (Ca 5–15 г/дм³) в среднем карбоне до 20–25% (Ca 15–22 г/дм³) — в угленосной толще нижнего карбона и до 45–51% — в терригенном девоне и бавлинской свите верхнего протерозоя (см. прил. 2, скв. 42, Кушкульская). В связи с этим увеличивается отношение $r\text{Cl}-r\text{Na}/r\text{Mg}$ (от 2 до 12) и снижается коэффициент $r\text{Na}/r\text{Cl}$ (от 0,74 до 0,43). Это одни из наиболее метаморфизованных рассолов в осадочном чехле Волго-Уральской области. Хлорбромный коэффициент уменьшается от 310–327 (угленосная толща) до 84–100 (бавлинская свита).

Закономерный рост минерализации и метаморфизации хлоридных вод с глубиной наблюдается в области моноклиналильного склона платформы. В нижнекаменноугольных отложениях минерализация рассолов достигает 206–270 г/дм³, редко 295 г/дм³ (см. прил. 1; скв. 7, Шакшинская). Степень ме-

таморфизации их зависит от глубины залегания отложений. На глубине 1,5–1,6 км установлены рассолы с содержанием CaCl_2 16–18%, $r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,75–0,85 (см. прил. 1, скв. 16, Каргалинская; 9, Кушнарниковская).

В терригенных девонских отложениях (глубины 1,9–2,8 км) минерализация рассолов достигает 300–330 г/дм³, а содержание CaCl_2 40–43%, $r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,5–0,57, Cl/Br до 90–110, сульфатность низкая (0,05–0,6 мг $\text{CaSO}_4/\text{дм}^3$).

В пределах Бельской впадины мощность зоны хлоридных вод составляет 7000–10000 м и более. На глубинах свыше 1,5–2,0 км в Бельской депрессии рассолы палеозоя и допалеозоя по составу преимущественно хлоридные кальциево-натриевые и натриево-кальциевые. В южной части Бельской депрессии (площади — Белоглинская, Беркутовская, Верхне-Волостновская, Исимовская, Саратовская, Северо-Араслановская) в силуре–среднем карбоне распространены высокометаморфизованные рассолы с минерализацией до 230–275 г/дм³ и содержанием CaCl_2 до 80%.

С увеличением глубины залегания гидрогеологических комплексов метаморфизация рассолов в общем возрастает. В северной части Бельской впадины, на глубине 2–3 км, в девоне (эйфельский ярус) распространены рассолы хлоридного натриевого состава (см. прил. 1; скв. 35, Табынская; 76, Воскресенская; 106, Верхне-Волостновская; 12, Карлинская). Содержание CaCl_2 от 15 до 20%. На глубинах 1,6–3,2 км, в комплексе среднедевонских–нижнекаменноугольных отложений установлены рассолы хлоридного кальциево-натриевого и натриево-кальциевого состава (см. прил. 2; скв. 12, Табынская; 16, Бакракская; 19, Воскресенская; 48, Беркутовская; 18, Мурадымовская). Содержание CaCl_2 от 20 до 80%, $r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,24–0,76, $r\text{Cl}-r\text{Na}/r\text{Mg}$ 6,3–16,8).

Мощность зоны хлоридных вод в Юрюзано-Сылвенской впадине достигает 6000–7000 м. На глубине 1500–1800 м в нижнепермских, верхне- и среднекаменноугольных отложениях распространены хлоридные рассолы натриевого состава с минерализацией до 200 г/дм³ (см. прил. 1; скв. 3, Лаклинская; 14, 32, Яныбаевские и др.). Основную же часть зоны хлоридных вод

Юрюзано-Сылвенской впадины представляют доминирующие на глубинах свыше 1,8 км метаморфизованные хлоридные кальциево-натриевые и натриево-кальциевые рассолы ($r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}}$ 0,33–0,7, CaCl_2 до 40–53% экв) с концентрацией кальция от 25 до 40 г/дм³ и содержанием Br 0,6–1,3 г/дм³ (см. прил. 2; скв. 44, Яныбаевская; 27, Апутовская; 76, 78, Кызылбаевские; 269, Муслюмовская).

Необходимо отметить, что в крайних юго-западных районах Предуралья (Бузулукская впадина) нарушается общая для региона закономерность роста минерализации рассолов с глубиной. Здесь установлены крепкие (M до 370–390 г/дм³) хлоридные натриево-магниевые и магниевые рассолы в пластах доломитов и ангидритов, зажатых в толщах солей верхней и нижней перми, которые содержат высокие концентрации брома, калия и других микроэлементов. Глубина их залегания колеблется от 395 до 1144 м. Ниже по разрезу в кунгурско-артинских породах минерализация этих рассолов уменьшается до 250–100 г/дм³ при хлоридном натриевом составе, но в каменноугольных отложениях минерализация вновь возрастает до 220–280 г/дм³, а на глубине свыше 1500 м до 300 г/дм³ с одновременной метаморфизацией состава (CaCl_2 до 50%).

2.4.3. Зональность водорастворенных газов

Ведущая роль в формировании газовой зональности подземной гидросферы региона принадлежит литолого-гидрогеохимическим, гидрогеодинамическим и термобарическим факторам. По составу водорастворенных газов нижнего гидрогеодинамического этажа выделяется две зоны: зона газов сероводородно-углекисло-метаново-азотного состава и зона газов азотно-метанового (метаново-азотного) и метанового состава. В целом газовая зональность бассейна выражена в смене с глубиной водорастворенных газов

кислородно-азотного состава верхней части зоны гипергенеза сероводородно-углекисло-метаново-азотного состава — средней и нижней частей этой зоны, а последних азотно-метановыми (метаново-азотными, метановыми) — зоны катагенеза (рис. 7).

В гидрогеодинамическом отношении зоны сероводородно-углекисло-метаново-азотных и азотно-метановых рассольных вод соответствуют зонам весьма затрудненного водообмена и квазизастойного режима

Зона газов сероводородно-углекисло-метаново-азотного состава развита повсеместно в Южном и Среднем Предуралье, как и в Волго-Уральском регионе в целом. Здесь, в умеренной и резко восстановительной обстановке (Eh от -100 до -430 мВ, pH 5,4–8,4), распространены преимущественно хлоридные натриевые воды с минерализацией от 36 до 250 г/дм³, иногда более. В составе водорастворенных газов преобладают азот (30–90%) и метан (25–30%). Повышенное содержание метана (до 50–90%) характерно для Бельской депрессии. Зона приурочена к сульфатизированным и битуминозным породам C₁–P₁. В верхней ее части концентрация биохимического H₂S в хлоридных натриевых рассолах достигает $1-1,5$ г/дм³, с глубиной, по мере снижения подвижности рассолов и накопления в них CaCl₂, она снижается до $10-50$ мг/дм³. Общая газонасыщенность вод $200-800$ см³/дм³. Мощность зоны достигает $1,5$ км. Верхней границей рассматриваемой зоны является гипсово-ангидритовая толща кунгура, а нижняя расположена в верхнем девоне–нижнем карбоне. Водообмен сильно затруднен.

С глубиной снижается содержание сероводорода до первых сотен и десятков мг/дм³ в отложениях среднего и нижнего карбона. Наибольшие концентрации H₂S (до $1,0$ г/дм³) связаны с карбонатными ассельско-артинскими породами при экранировании их галогенной толщей. В нижнекаменноугольных терригенных отложениях сероводород встречается редко, а в рассолах терригенного девона его находки еще более редки. Для рассолов нижней перми и верхнего девона Предуралья Eh составляет $-235 \div -380$ мВ, а pH 5,8–6,9.

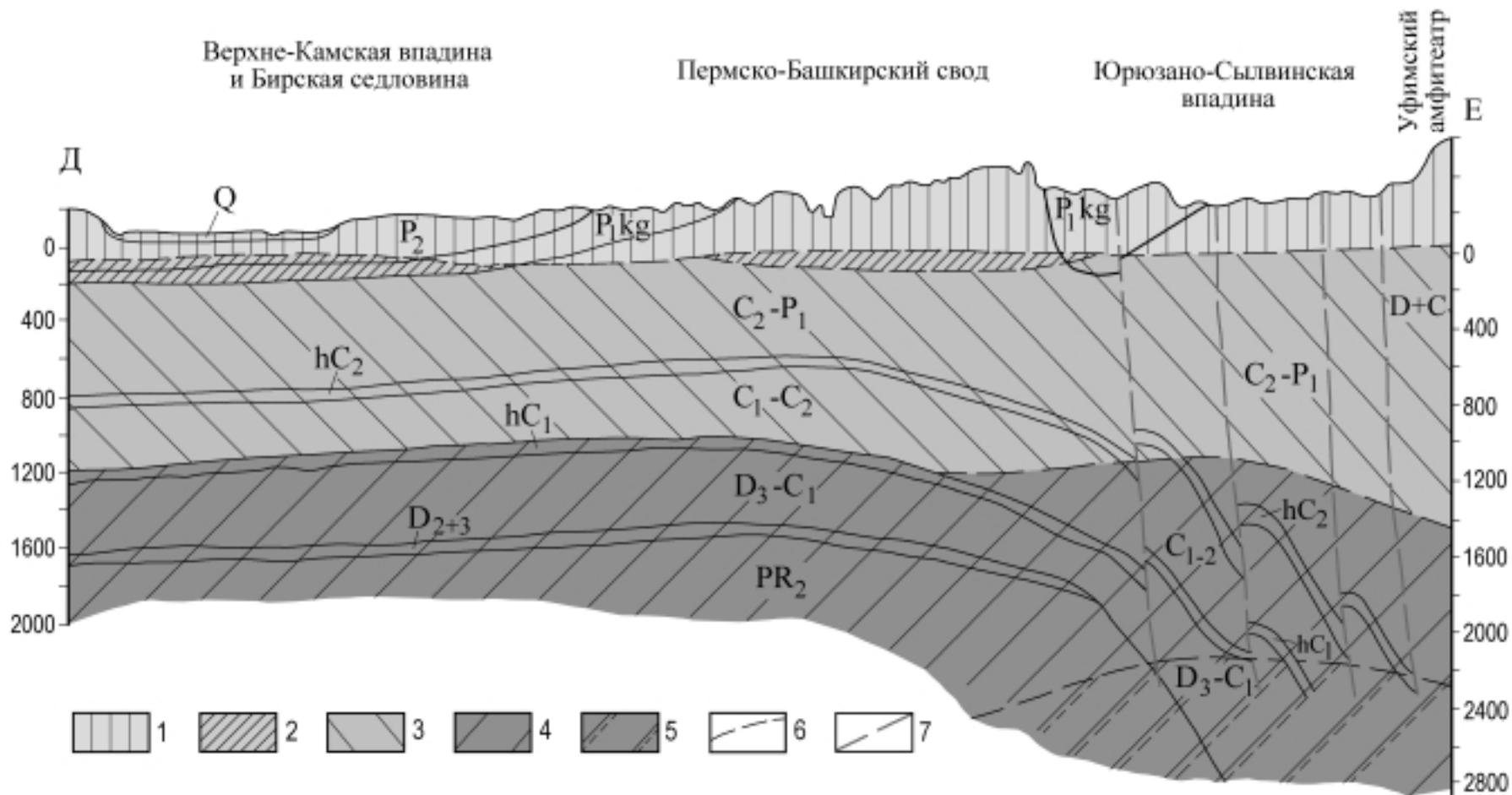


Рис. 7. Газогидрохимический разрез Башкирского Предуралья по линии Д–Е. Составила С.П. Носарева с использованием материалов В.Г. попова (1985)

1–5 — зоны газового состава подземных вод: 1 — кислородно-азотная, 2 — сероводородно-азотная, 3 — сероводородно-углекисло-азотная, 4 — азотно-метановая (метано-азотная), 5 — метановая; 6 — границы зон газового состава; 7 — линии разрывных нарушений

Зона газов азотно-метанового (метаново-азотного и метанового) состава прослеживается до кристаллического фундамента и продолжается в нем (скв. 20000, Миннибаево). Мощность ее в осадочном чехле от 0,2 до 6 км и более. Содержание $\text{CH}_4 + \text{TU}$ в рассолах нефтяных месторождений (Шкапово, Туймазы и др.) достигает 80–92% при величине газового фактора 600–1000 $\text{см}^3/\text{дм}^3$. Гидрогеодинамически зона N_2 – CH_4 -газов отвечает условиям застойного режима, а гидрогеохимически — зоне высокометаморфизованных ($r\text{Na}/r\text{Cl}$ 0,2–0,7) хлоридных кальциево-натриевых (натриево-кальциевых) рассолов (250–330 $\text{г}/\text{дм}^3$), формирующихся в обстановке нормально восстановительной, стерильной, по А.В. Щербакову (1968), среды. В составе водорастворенных газов преобладает азот (53–73%); содержание метана не превышает 30–40%, тяжелых углеводородов — 6,2–7,8%, углекислоты — 0,2–2%. Величина Eh составляет $-100 \div -300$ мВ, рН 5,9–7,3, T 35–150°C.

В зоне сочленения Восточно-Европейской платформы с Предуральским прогибом в отложениях верхнего девона на глубине 2170 м установлены рассолы с высоким содержанием CO_2 (77,3%). Отношение He/Ar составляет 3–15, что указывает на гидрогеодинамическую закрытость недр. Рассолы описываемой зоны повсеместно содержат гелий (He). Концентрация гелия в рассолах девона–верхнего протерозоя достигает 5–8 $\text{см}^3/\text{дм}^3$, а архея–нижнего протерозоя — 32 $\text{см}^3/\text{дм}^3$.

2.4.4. Геотермический режим

Влияние гидрогеодинамики, а также тектонических особенностей региона и литолого-фациального состава пород сказывается и на геотермическом режиме недр. Наиболее полно геотермический режим недр характеризуется величиной теплового потока. В нижней гидродинамической зоне, охватывающей комплексы нижнекаменноугольных, девонских и более древних пород, воды в настоящее время практически не участвуют в региональном лате-

ральном массопереносе. В связи с весьма малыми модулями вертикальной составляющей подземного стока в этой зоне предполагается, что конвективный перенос тепла на несколько порядков меньше и искажения теплового поля пренебрежимо малы (Голованова, 2003). В зоне затрудненного водообмена и застойного режима величина теплового потока практически постоянна по всему исследованному интервалу при довольно значительном изменении геотермического градиента (Сальников, Попов, 1982). То есть надо полагать, что при чрезвычайно слабых вертикальных перетоках вод по разрезу изменение теплового потока происходит за счет его более мощной кондуктивной составляющей. В пределах Предуральского прогиба величина теплового потока изменяется от 23,7 до 37 мВт/м², а на юго-востоке платформы — 31,4–37,1 мВт/м². На геотермические условия района существенно влияют тектонические особенности, литолого-фациальный состав пород и гидрогеодинамика.

Основные тектонические элементы Волго-Уральской антеклизы обладают практически равными значениями теплового потока 35–46 мВт/м². Наблюдается некоторое его увеличение в направлении с севера на юг, в сторону Прикаспийской впадины. В зоне примыкания Волго-Уральской антеклизы к Уральской складчатой области выделяются участки резко дифференцированного теплового поля. Эта зона характеризуется активным проявлением новейших и современных тектонических движений с одной стороны, а с другой — здесь в осадочном чехле Волго-Уральской антеклизы выявлены резкие структурные и литолого-фациальные неоднородности, которые могут служить причиной появления локальных аномалий теплового потока (Сальников, Голованова, 1990). При анализе вертикальных геотермических параметров на Южном Урале выявлено, что распределение теплового потока в скважинах искажено влиянием палеоклимата до глубин 2000–3000 м и более (Голованова, 2001). Однако объяснить характер вертикальных вариаций теплового потока влиянием палеоклимата представляется корректным только для верхней части разреза, где возможно влияние движения флюидов. Как отмечает И.В. Голованова

(2003), при региональных оценках геотермического режима могут быть использованы значения теплопроводности горных пород. Полученные данные свидетельствуют о широком диапазоне изменений теплопроводности осадочных пород. Анализ полученных материалов показывает, что теплопроводность осадочных пород рассматриваемого региона не зависит от их возраста, а определяется в основном только их составом. Среди карбонатных отложений среднее значение теплопроводности (в Вт/(м×К)) для доломитов выше ($2,36 \pm 0,35$ — пермь, $3,63 \pm 0,16$ — карбон, $3,50 \pm 0,13$ — девон, $3,73 \pm 0,17$ — рифей), чем для известняков ($2,25 \pm 0,07$ — пермь, $2,43 \pm 0,04$ — карбон, $2,49 \pm 0,04$ — девон, $2,11 \pm 0,13$ — рифей). Пониженные значения теплопроводности наблюдаются у глинистых и нефтенасыщенных известняков, повышенные — у кремнистых и доломитизированных. В целом, среди терригенных отложений, более низкими значениями теплопроводности характеризуются песчаники кварцевые, полевошпатово-кварцевые и аркозовые (в основном рифейские).

На геотермический режим рассматриваемой территории оказывают влияние нефтяные месторождения, в пределах которых тепловой поток изменяется от 23 до 37 мВт/м². Залежи нефти и газа могут искажать тепловой поток на 20–30%, что связывается с возможностью конвективного переноса тепла флюидов в самой залежи.

Региональное тепловое поле осложнено также гидрогеотермическими аномалиями, связанными с вертикальными перетоками подземных вод между гидрогеологическими комплексами верхнего и нижнего этажей бассейна. К числу наиболее крупных и контрастных положительных гидрогеотермических аномалий относится аномалия в Бирской и Верхне-Камской впадине, протягивающаяся на расстояние свыше 300 км и фиксирующаяся на разных уровнях осадочной толщи палеозоя. В ее пределах температура на глубине 500–1500 м (P₁–D₂) превышает фоновую на 5–10°C. Она сочетается с гидрогеохимической и газовой аномалиями в верхнем этаже, что свидетельствует о глубинном тепломасоопереносе.

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ И ГЕНЕЗИС РАССОЛОВ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО БАССЕЙНА

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАССОЛОВ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ОСОБЕННОСТЯМ И УСЛОВИЯМ ЗАЛЕГАНИЯ

В раннепермскую эпоху на востоке Русской плиты располагался крупнейший в истории Земли Восточно-Европейский эвапоритовый бассейн, площадь которого превышала 1 млн. км² (Мерзляков, 1979). Он протягивался с севера на юг более чем на 2500 км. Благодаря ему сформировались Печорский, Волго-Уральский и Прикаспийский солеродные бассейны.

Южное Предуралье расположено в юго-восточной части Волго-Уральского бассейна. Пространственно и генетически связанные с пермской галогенной формацией хлоридные рассолы в нем подразделяются на подсолевые, внутрисолевые, межсолевые и надсолевые, а в геохимическом отношении представлены тремя основными типами: 1) натриевыми, 2) магниевыми (натриево-магниевыми) и 3) натриево-кальциевыми (кальциево-натриевыми, магниево-кальциевыми).

Хлоридные натриевые рассолы относятся к над- и подсолевым, заключены в пермских и каменноугольных преимущественно карбонатных отложениях, залегающих на глубине от 250 до 1200 м, редко более.

Для рассолов этого типа растворитель (H₂O) и содержащееся в нем вещество имеют различную природу. Вода имеет в основном метеогенное (инфильтрационное) происхождение, а источником растворенных веществ являются породы, слагающие карбонатно-галогенные лагунно-морские формации. Перенос вещества из соленосной толщи в подземные воды осуществляется по механизму вынужденной конвекции (фильтрации) и молекулярной диффузии. Роль диффузионной миграции вещества наиболее значима для подсолевого палеозоя, находящегося в условиях весьма затрудненного водообмена.

Мощность зоны надсолевых хлоридных натриевых рассолов растворения в общем случае не превышает нескольких десятков метров. Это связано с тем, что при выщелачивании и растворении солей на поверхности их образуется слой предельно насыщенных NaCl рассолов, который предохраняет соленосную толщу от дальнейшего растворения инфильтрационными водами. Расстояние, на которое может быть перенесено вещество с помощью концентрационной диффузии, может быть оценено (см. 1.2.2) по формуле У. Файфа, Н. Прайса и А. Томпсона (1981). При коэффициенте диффузии водонасыщенных пористо-трещиноватых пород карбона, равном 10^{-7} – 10^{-6} см²/с, соли от нижнепермской галогенной толщи за все время ее существования (250 млн. лет) могут мигрировать на расстояние 400–1300 м.

Это означает, что в Южном Предуралье, где мощность осадочного чехла до 5000–8000 м и более, молекулярно-диффузионные процессы способны обеспечить массоперенос от кунгурской соленосной толщи в довольно локальном масштабе. Выполненные оценки в целом хорошо согласуются с мощностью зоны подсолевых Cl–Na-рассолов, в формировании которых принимают участие процессы концентрационной диффузии.

По классификации О.А. Алекина–Е.В. Посохова, Cl–Na-рассолы обычно относятся к типам: IIIa (хлормagneиевому) и слабовыраженному IIIб (хлоркальциевому), иногда — II (сульфатно-натриевому). Отличительными геохимическими чертами этих типичных инфильтрационно-диффузионных рассолов являются высокие значения коэффициентов r_{Na}/r_{Cl} (0,9–1,0) и Cl/Br (> 300), обедненность бромом (< 0,2 г/дм³), стронцием (< 0,016 г/дм³) и редкими щелочными металлами (литием, рубидием и цезием), высокая сульфатность (до 3–8 г/дм³ SO₄²⁻). Содержание йода обычно невысокое (менее 3–5 мг/дм³), но в Cl–Na-рассолах типа IIIб, обнаруженных в рифогенных нижнепермских массивах Бельской впадины, оно достигает 30–90 мг/дм³. Также обычно низкое и содержание калия (менее 0,1 г/дм³); оно резко возрастает (до 2–4 г/дм³) в случае взаимодействия инфильтрационных вод с калиеносными породами.

Газовый состав рассолов: $\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$ и $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$; величина pH 5,4–7,0, Eh –100 ÷ –430 мВ.

Минерализация Cl–Na-рассолов изменяется в широких пределах — от первых десятков до 320 г/дм³, плотность 1,003–1,18 г/см³. Нижний предел минерализации зависит от степени засоленности пород и гидрогеодинамических условий, а верхний определяется величиной растворимости галита: $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Хлоридные магниевые (натриево-магниевые) рассолы типа Ша (хлор-магниевые) принадлежат к категории внутрисолевых. В Соликамской и Прикаспийской впадинах, а также, вероятно, в Бельской депрессии и на юго-восточном склоне платформы они приурочены к нижнепермским (кунгурским) солям. В Бузулукской впадине Cl–Mg-рассолы, кроме того, встречаются и в верхнеказанской соленосной толще. Рассолы этого типа вскрываются скважинами и горными выработками на глубине от 200 до 1200 м. Они заполняют весьма ограниченное межкристалльное пространство в солях (обычно в галите и сильвините). Поэтому запасы их крайне малы.

Cl–Mg-рассолы имеют очень высокую минерализацию (до 450–510 г/дм³) и плотность (ρ до 1,28–1,32 г/см³; табл. 5), кислую реакцию среды (pH 4,5–6,0). Им свойственны очень высокие концентрации магния (до 70–120 г/дм³), брома (до 10–17,5 г/дм³, Cl/Br 40–60), калия (до 40–50 г/дм³), бора (0,22–1,22 г/дм³ В₂O₃), стронция (до 3,5 г/дм³), рубидия (до 0,1 г/дм³), лития (до 0,05 г/дм³), цезия (до 0,001 г/дм³) и относительно невысокие концентрации йода (0,005–0,0034 г/дм³). Рассолы отличаются также очень низкими значениями коэффициента rNa/rCl (0,03–0,3).

Изначально, на стадии существования лагунно-морского седиментационного бассейна, они были обеднены кальцием, генетически связанным с сульфатным ионом. Поэтому величина отношения rMg/rCa, отражающего обменные взаимодействия в системе «рассол–терригенное и карбонатное вещество» непосредственно в солях, варьирует в пределах 1,8–82,0.

Таблица 5

**Химический состав межсолевых и внутрисолевых рассолов,
по данным Г.В. Бельтюкова (1970), О.М. Севастьянова и С.К. Севастьяновой (1979)**

№№ проб	$\frac{M, \text{ г/дм}^3}{\rho, \text{ г/см}^3}$	Компоненты, г/дм ³ , %-экв								Генетические коэффициенты					
		HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	rNa/rCl	RCl-rNa/rMg	Cl/Br	rMg/rCa	rMg/rCl	rSO ₄ ·100/rCl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Прикаспийская впадина															
1	473	2,288	4,848	330	12,32	-	109,14	14,36		0,067	0,968	26,8	-	0,964	1,2
	1,32	0,3	1,1	97	1,6		93,5	6,5							
2	386	1,446	0,2305	271,8	6,5	13,77	70,61	27,58		0,157	1,114	41,8	8,447	0,757	0,06
	1,29	0,3	0,1	99,5	0,1	8,9	75,5	15,6							
3	332	2,392	2,435	230,3	3,936	1,076	53,55	38,05		0,255	1,099	58,5	81,97	0,678	0,8
	1,2	0,6	0,8	97,9	0,7	0,9	72	27,1							
Соликамская впадина (Верхнекамское месторождение солей)															
4	396,52	-	0,19	248,56	16,84	41,09	41,98	18,76	29,09	0,114	1,771	14,8	1,75	0,5	0,06
	1,276		0	97,2	2,8	28,6	50	11,4	10						
5	418,54	-	0,19	269,54	17,47	37,79	53,83	15,27	24,46	0,092	1,568	15,4	2,32	0,58	0,05
	1,294		0	97,4	2,6	25	57,9	9,2	7,9						

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	$\frac{391,63}{1,294}$	–	0,19 0	249,87 97,3	14,23 2,7	31,96 22,5	46,97 54,9	19,28 11,3	29,12 11,3	0,113	1,615	17,6	2,44	0,55	0,06
7	$\frac{411,32}{1,288}$	–	0,19 0	275,5 98,7	10,18 1,3	25,76 16,7	67,88 71,8	5,15 2,5	26,66 9	0,026	1,357	27,1	4,31	0,72	0,05
8	$\frac{401,50}{1,280}$	–	0,09 0	260,35 97,3	12,54 2,7	36,61 24,7	51,2 57,5	14,72 8,2	25,98 9,6	0,082	1,595	20,8	2,33	0,58	0,05
9	$\frac{391,03}{1,278}$	–	0,09 0	256,37 97,3	12,65 2,7	35,78 25	51,12 58,3	18,66 11,1	16,36 5,6	0,058	1,524	20,3	2,33	0,58	0,05
10	$\frac{394,57}{1,275}$	–	0,09 0	257,3 97,3	12,62 2,7	36,34 24,7	50,49 57,5	15,94 9,6	21,8 8,2	0,099	2,571	20,4	2,33	0,58	0,05
11	$\frac{384,91}{1,272}$	–	0,25 0	247,4 97,2	12,72 2,8	32,44 22,9	44,9 52,9	25,19 15,7	22,01 8,5	0,16	1,595	19,5	2,31	0,53	0,06
12	$\frac{407,26}{1,278}$	–	0,09 0	270,68 98,7	6,13 1,3	31,7 20,8	54,19 58,4	25,18 14,3	19,3 6,5	0,15	1,444	44,2	2,81	0,59	0,05
13	$\frac{383,73}{1,273}$	–	0,08 0	249,85 98,6	9,84 1,4	42,05 30	44,99 52,9	17,12 10	19,81 7,1	0,10	1,73	25,4	1,76	0,52	0,06

Химический состав рассолов отражен в следующих формулах:
межкристальная рапа в кунгурских солях Илецкого месторождения:

$$M 460 \frac{Cl 197,3 \ SO_4 1,4 \ Br 0,8}{Mg 70,1 \ Na 25,4 \ K 4,5}, \frac{rNa}{rCl} = 0,31, \frac{Cl}{Br} = 51;$$

маточный рассол в кунгурских солях Соликамской впадины:

$$M 419 \frac{Cl 197,4 \ Br 2,6}{Mg 57,9 \ Ca 25,0 \ K 7,9 \ Na 9,2}, \frac{rNa}{rCl} = 0,09, \frac{Cl}{Br} = 15,4;$$

маточный рассол в солях казанского яруса Бузулукской впадины:

$$M 329-368 \frac{Cl 98-99 \ SO_4 1,4 \ Br 0,8}{Mg 75-83 \ Na 12-24 \ Ca 0,8-56}, \frac{rNa}{rCl} = 0,12-0,25, \frac{Cl}{Br} = 52-62;$$

маточный рассол в солях кунгурского яруса Южного Предуралья:

$$M 308-367 \frac{Cl 95-99 \ SO_4 1-4,5 \ Br 0,2}{Mg 37-77 \ Na 15-54 \ K 7-17 \ Ca 0,4-3}, \frac{rNa}{rCl} = 0,2-0,6, \frac{Cl}{Br} = 42-78.$$

Концентрация сульфатов в Cl–Mg-рассолах изменяется в широких пределах — от 0,1 до 4,8 г/дм³, а коэффициент сульфатности $rSO_4 \cdot 100/rCl$ — от 0,05 до 1,5. Наиболее бедны сульфатами внутри- и межсолевые рассолы Соликамской впадины, что объясняется процессами десульфатизации, протекавшими на стадии существования нижнепермского морского бассейна седиментации: смешением сульфатсодержащих талассогенных вод с водами материкового стока, транспортирующими растворенный бикарбонат кальция и взвесь терригенного материала (Попов, 2003).

Водорастворенные газы представлены преимущественно N₂ и CH₄, в качестве небольшой примеси в отдельных пробах присутствуют H₂S и CO₂. Общее газосодержание 200–350 мл/дм³.

Характер залегания, геохимические особенности рассолов и вмещающих солей, а также результаты экспериментальных исследований по испарительному сгущению морской воды (Галаховская, 1964; Жеребцова, Волкова, 1966) указывают на то, что Cl–Mg (Na–Mg)-рассолы — это захороненная маточная рапа пермских эвапоритовых палеобассейнов, подвергшаяся испари-

тельному концентрированию до стадии кристаллизации калийных солей. Находясь до настоящего времени в захороненном, изолированном от влияния поверхностных факторов, состоянии, она не претерпела существенных геохимических изменений и сохранила свою очень высокую минерализацию. Растворитель и растворенное вещество Cl–Mg-рассолов сингенетичны, изначально они имеют морское (талассогенное) происхождение. Обе фазы пермского галогенеза — рассолы и вмещающие их соли — одновозрастны (250–260 млн. лет).

Под толщами солей хлоридные магниевые рассолы сменяются хлоридными натриевыми. Таким образом, зона реликтовых внутрисолевых рассолов распространена внутри зоны рассолов хлоридного натриевого состава — надсолевых инфильтрогенных и подсолевых диффузионного выщелачивания. Наиболее отчетливо это проявляется в Бузулукской впадине, где на глубине 395–1144 м в соленосных толщах казанского и кунгурского возраста залегают Cl–Mg-рассолы с минерализацией до 400 г/дм³. С глубиной они сменяются Cl–Na-рассолами с минерализацией 100–250 г/дм³ в артинских отложениях, до 220–280 г/дм³ — в каменноугольных. И только на глубине свыше 1500 м вскрываются высокометаморфизованные Cl–Na–Ca-рассолы с минерализацией до 300 г/дм³ (rNa/rCl 0,4–0,7, CaCl₂ до 50%).

Хлоридные натриево-кальциевые (кальциево-натриевые) рассолы хорошо выраженного типа ШБ (хлоркальциевого) являются основным геохимическим типом вод подсолевых глубокозалегающих комплексов Южного Предуралья. Они насыщают порово-каверново-трещинное пространство в карбонатных и терригенных коллекторах каменноугольного, девонского и позднепротерозойского возраста, образуя выдержанную в пространстве гидрогеохимическую зону, мощность которой во впадинах фундамента, судя по всему, достигает 5–7 км (до 10 км в Бельской впадине Предуральского прогиба). В гидрогеодинамическом отношении зона Cl–Ca-рассолов отвечают обстановке квазизастойного гидрогеодинамического режима.

Региональные гидрогеологические исследования свидетельствуют, что рассолы хлоркальциевого типа повсеместно развиты в средних и нижних частях разреза эпикарельских бассейнов, выполненных палеозойскими породами (Восточно-Европейская, Сибирская, Северо-Американская платформы), но встречаются также и в более молодых эпигерцинских (мезозойских) структурах, в строении которых принимают участие галогенные формации (бассейны Туранской и Скифской плит).

Cl–Na–Ca-рассолам Южного Предуралья свойственны высокая метаморфизация (r_{Na}/r_{Cl} 0,1–0,7, $CaCl_2$ до 50–80%), низкая сульфатность ($r_{SO_4 \cdot 100}/r_{Cl}$ 0,02–0,7), обогащенность бромом (до 2,2 г/дм³), стронцием (до 1,2 г/дм³), рубидием (до 0,02 г/дм³), литием (до 0,035 г/дм³), цезием (до 0,001 г/дм³) и, напротив, обедненность бором (менее 0,002 г/дм³), слабокислая и околонейтральная реакция среды (pH 5,9–7,0), отрицательные значения Eh (до –300 мВ), N₂–CH₄ газовый состав с высокими концентрациями гелия (до 10 мл/дм³), а на нефтяных месторождениях — тяжелых углеводородов. Концентрация йода обычно не превышает 0,02 г/дм³. Коэффициент Cl/Br в них снижается до 160–75, а rMg/rCa до 0,05.

Иногда Cl–Na–Ca-рассолы обнаруживаются и в соленосных формациях, где они связаны с прослоями и линзами известняков и глин (Соликамская впадина, Оренбургское Предуралье). В Оренбургском Предуралье при вскрытии полостей, заполненных рассолами, скважины часто самоизливали с дебитом от 10 до 24000 м³/сут. Со временем пластовые давления, напоры вод и, как следствие, дебиты скважин сильно снижались.

Подсолевые Cl–Na–Ca-рассолы в своей основной массе вторичны по отношению к вмещающим их карбонатным и терригенным отложениям. Возраст растворителя их (200–260 млн. лет) меньше возраста вмещающих рассолы пород карбона, девона и позднего протерозоя (350–400 млн. лет и более).

Формирование хлоркальциевых рассолов — этих своеобразных жидких руд, обогащенных целым рядом галофильных элементов и редких щелочных

металлов,— является одной из наиболее важных проблем современной генетической гидрогеохимии. Для осадочных бассейнов с эвапоритовыми формациями совокупности природных фактов наиболее полно удовлетворяет седиментационно-эпигенетическая (литогенетическая) концепция, связывающая образование подсолевых и внутрисолевых хлоркальциевых рассолов с геохимической эволюцией талассогенных вод в ходе галогенеза и последующих процессов метаморфизации солеродной рапы в осадочных породах в постседиментационную стадию их преобразования.

3.2. ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ РАННЕПЕРМСКОГО ГАЛОГЕНЕЗА

Современные гидрогеохимические условия нижнего этажа Волго-Уральского бассейна являются результатом его длительной (свыше 1,5 млрд. лет) естественно-исторической эволюции. Континентальные и морские терригенно-карбонатные отложения протерозоя выполняют глубокие (до 8500 м) авлакогены на востоке бассейна. Судя по присутствию хемогенных доломитов и красноцветных осадков, рифейские и вендские палеоводоемы периодически испытывали слабое осолонение. Вместе с тем в позднем протерозое и раннем палеозое наблюдались три длительных перерыва в осадконакоплении, когда произошло осушение территории и внедрение инфильтрационных вод в верхнюю часть вышедших на поверхность древнейших образований.

Осадконакопление в течение большей части палеозойской эры в Южном Предуралье протекало в условиях морских бассейнов с нормальной и повышенной соленостью, с которыми связаны мощные толщи каменноугольных и девонских карбонатных пород, занимающих до 80–90% всего разреза. По данным А.З. Сюдюкова (1975), здесь выделяются два крупных этапа карбонатообразования — позднедевонско-турнейский и каменноугольно-

раннепермский, разделенные временем накопления относительно маломощных терригенных континентальных отложений нижнего карбона.

Эвапориты (доломиты, реже гипсы), как показатели существования слабосольных палеоводоемов, встречаются в различных стратиграфических подразделениях палеозоя (франский и фаменский ярусы верхнего девона, визейский ярус нижнего карбона, московский ярус среднего карбона, гжельский ярус верхнего карбона) и в разных частях территории (Жарков, 1974).

Инфильтрационные этапы, соответствующие континентальным перерывам, в дораннепермской истории развития региона по сравнению с седиментационными этапами играли резко подчиненную роль, причем глубина проникновения инфильтрационных вод не превышала первых сотен метров. В целом палеотектонические условия и палеогидрогеологическая обстановка на протяжении позднего протерозоя, раннего и среднего палеозоя была благоприятна для накопления и захоронения в породах нормальных морских и слабо рассольных вод, испытавших некоторое смешение с метеогенными водами.

В конце раннекаменноугольной эпохи (намюрский век) в условиях периодически повышающейся солености бассейна (до 80–140 г/дм³) происходит накопление мощной толщи (50–130 м) хемогенных (сахаровидных) доломитов (Сюндюков, 1975). В среднекаменноугольную эпоху (башкирский век) в пределах всей Волго-Уральской области оставались морские мелководные условия осадконакопления, унаследованные от турнейского времени. В связи с общим подъемом Русской платформы и обмелением бассейна увеличилось поступление терригенного материала.

На границе башкирского и московского веков существовал континентальный перерыв, соответствующий инфильтрационному этапу гидрогеологического развития, и в верейское время сформировалась толща чередующихся карбонатных и терригенных осадков.

Морской режим осадконакопления в общих чертах сохранился и в позднекаменноугольную эпоху. Большая часть Южного Предуралья была

представлена породами морского бассейна нормальной и повышенной солености (M 36–140 г/дм³, ρ 1,02–1,13 г/см³). На крайнем западе территории в условиях приподнятого дна бассейна и повышенной солености морских вод (более 140 г/дм³) происходила садка доломитов и гипсов. Усиление в конце карбона тектонической деятельности в области современного Урала вызвало начало формирования Предуральского краевого прогиба, где осуществлялся прибрежно-морской терригенный седиментогенез.

В ассельское время интенсивно разрушавшийся Уральский горный массив служил источником терригенного материала, который накапливался в прибрежной полосе ассельско-сакмарского моря, вблизи восточного (уральского) берега. Здесь, в мелководных условиях седиментации (M до 36 г/дм³, ρ 1,0–1,02 г/см³), образовались мощные толщи осадков, представленные аргиллитами, алевролитами, песчаниками, реже конгломератами (рис. 8). Западнее этой зоны, в условиях неравномерно формирующегося глубоководного бассейна, медленно развивались маломощные известняковые фации (M 36 г/дм³, ρ 1,02 г/см³). По мере удаления от восточной области повышается роль сульфатов в составе осадков. В платформенной части Башкирского Предуралья в условиях мелководного бассейна в это время развивалась *нормально морская и слабонерассольная известняково-доломитовая фация* (M 36–140 г/дм³, ρ 1,02–1,13 г/см³).

В сакмарское время осадконакопление было подобно ассельскому — преобладали в основном сульфатные породы (ангидриты), а в сторону Предуральского прогиба в разрезе появились, а затем и стали преобладать доломиты и известняки. Одновременно с формированием Предуральского прогиба началось зарождение большинства нижнепермских рифовых массивов. На крайнем западе, в условиях мелководного шельфа, происходило энергичное доломитообразование и осаждение сульфатов. Здесь преимущественно развита *доломитово-гипсово-ангидритовая фация* (M 140–320 г/дм³, ρ 1,13–1,23 г/см³).

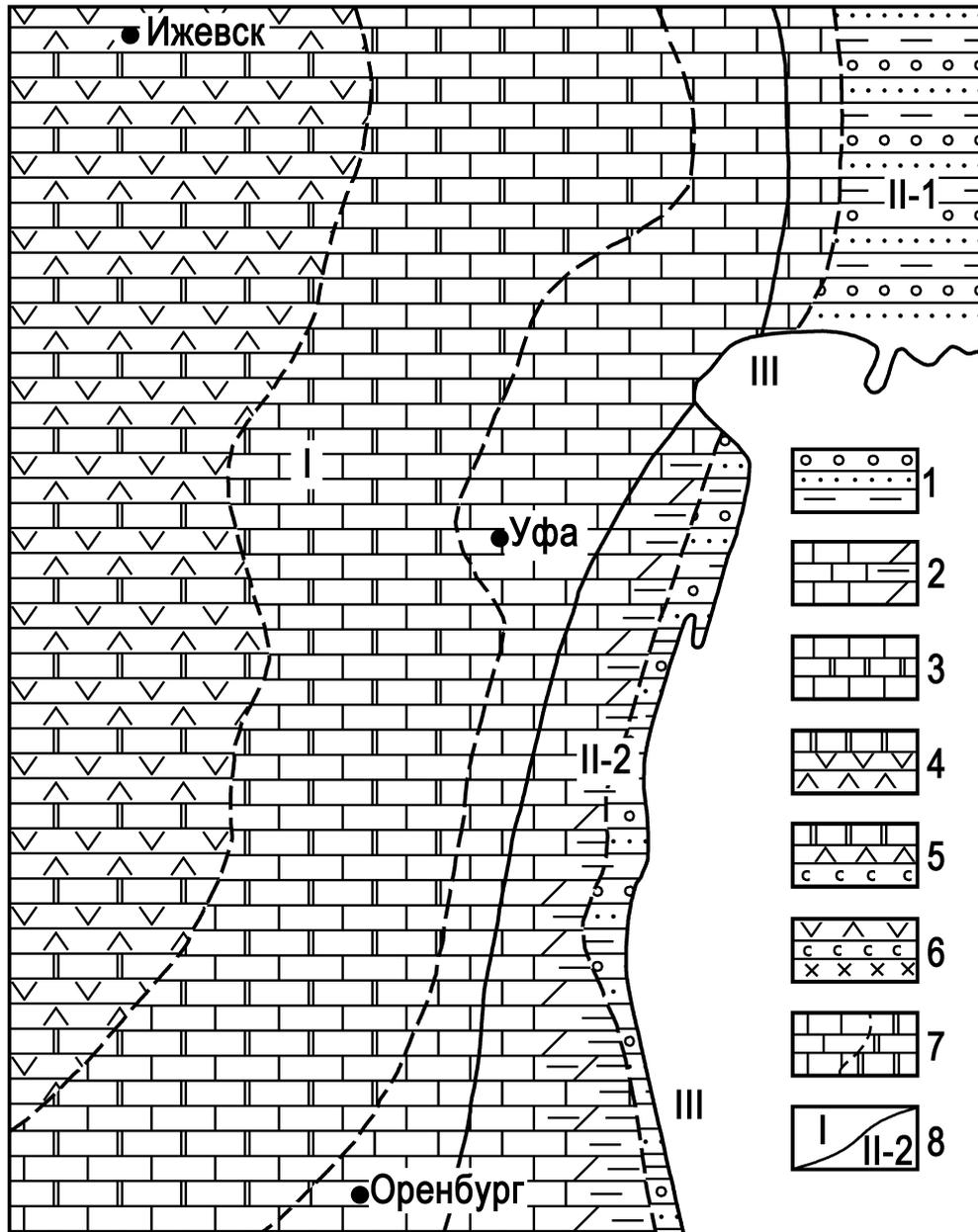


Рис. 8. Литолого-гидрохимическая схема ассельско-артинского эвапоритового бассейна. Составила С.П. Носарева с использованием материалов А.З. Сюдюкова (1975)

Литолого-гидрохимические зоны (в скобках в числителе — $(M, \text{г/дм}^3$, в знаменателе $\rho, \text{г/см}^3$): 1 — солонатоводная молассовая (1–36/1,0–1,02), 2 — нормальной морской солености известняковая (36/1,02), 3 — слабо рассольная известняково-доломитовая (36–140/1,02–1,13), 4 — рассольная доломитово-гипсово-ангидритовая (140–320/1,13–1,23), 5 — рассольная доломитово-ангидритово-галитовая (320–470/1,23–1,29), 6 — рассольная ангидритово-галитово-карналлитовая (470–510/1,29–1,36); границы: 7 — литолого-гидрохимических зон, 8 — тектонических элементов: I — Восточно-Европейская платформа, II — Предуральский прогиб (II-1 — Юрюзано-Айская впадина, II-2 — Бельская впадина), III — горно-складчатый Урал

В артинский век осадконакопление было унаследовано от сакмарского. В условиях интенсивно углубляющегося Предуральского прогиба шло накопление осадков депрессионного типа. В этих разрезах преобладают мергели и глинистые известняки. Восточная глубоководная часть бассейна характеризуется нормальной соленостью и нормальным газовым режимом. В центральной части, в условиях мелководного бассейна увеличивается роль ангидритов, свидетельствующих о повышенной солености вод. Здесь развита *доломитово-сульфатная фация* ($M\ 140\text{--}320\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1.13\text{--}1.23\ \text{г/см}^3$). На западе, в условиях наиболее мелководного моря, наряду с преобладанием доломитов над известняками значительное развитие получили ангидриты, свидетельствующие о *повышенной солености бассейна* ($M\ 36\text{--}140\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1.02\text{--}1.13\ \text{г/см}^3$). К концу артинского века увеличивается роль ангидритов и по существу завершается карбонатообразование в Предуральском прогибе и в Уральской горной области.

Кунгурский век ознаменовался дальнейшим подъемом платформы и значительным обмелением морского бассейна даже в области Предуральского прогиба. В условиях господствующего в это время аридного климата и постоянного прогибания солеродного бассейна под влиянием нисходящих тектонических движений в нем отлагались гипсы, каменная, калийные и магниевые соли, знаменующие соответствующие стадии галогенеза. Наиболее широкое распространение получила доломитово-гипсово-ангидритовая фация, занимающая около 50% исследуемой территории. На юго-востоке бассейна, в Бельской впадине Предуральского прогиба, в условиях накопления мощных толщ каменной соли получила развитие *галитово-сильвинитово-карналлитовая фация* ($M\ 470\text{--}510\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1.29\text{--}1.36\ \text{г/см}^3$) (рис. 9). Между этими двумя литолого-фациальными (и гидрохимическими) зонами находится промежуточная по минерализации и плотности солеродных рассолов *доломитово-ангидритово-галитовая фация* ($M\ 320\text{--}470\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1.36\text{--}1.38\ \text{г/см}^3$).

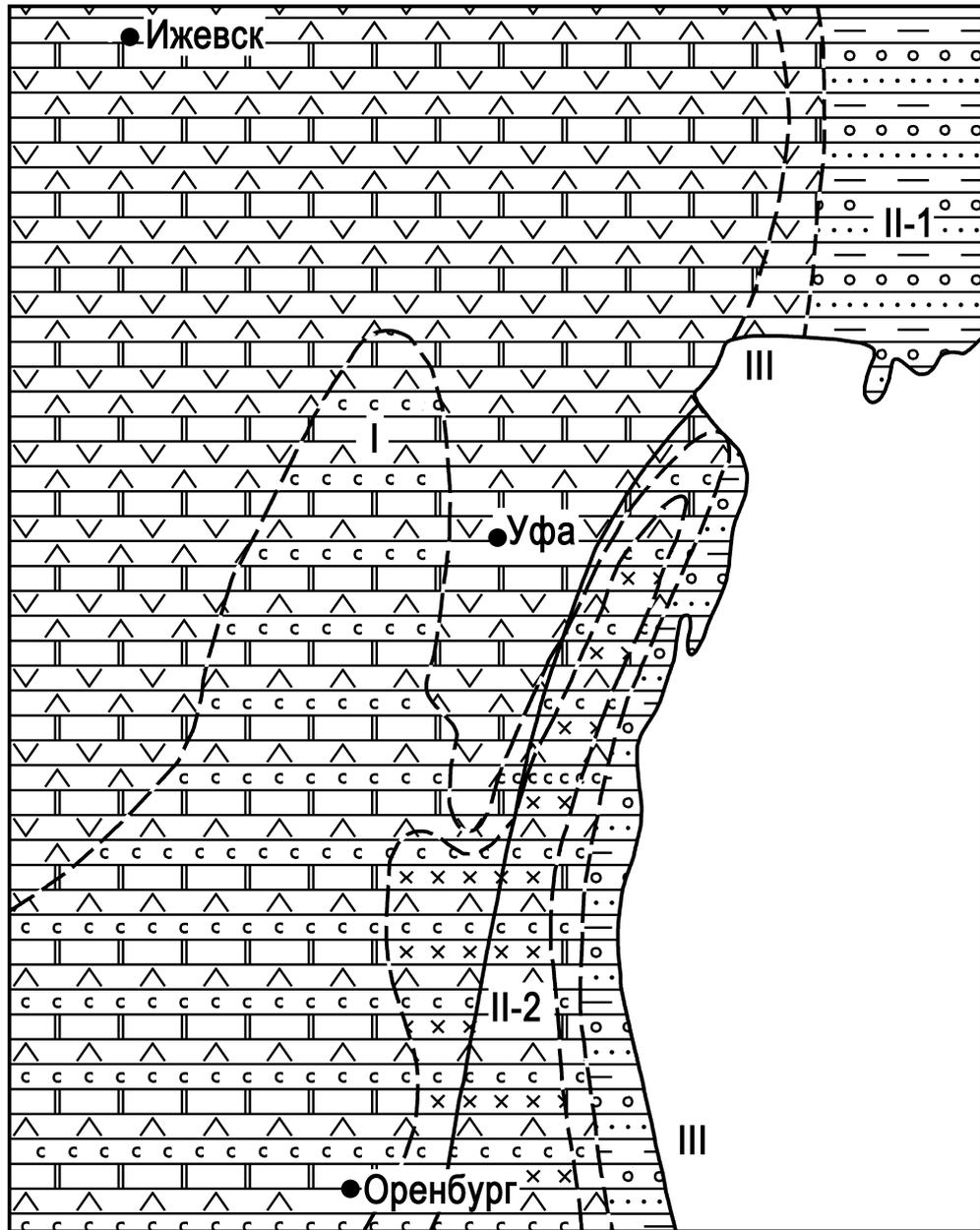


Рис. 9. Литолого-гидрохимическая схема кунгурского эвапоритового бассейна. Составила С.П.Носарева с использованием материалов А.З.Сюндюкова (1975) и Г.А.Мерзлякова (1979)

Усл. обозначения см. на рис. 8.

В расположенных к северу Соликамской депрессии и к югу — в Прикаспийской впадине, благодаря глубокому сгущению рапы до *эвтонической стадии* ($M 510-550 \text{ г/дм}^3$, $\rho 1,36-1,38 \text{ г/см}^3$), произошла садка не только галита, сильвинита и карналлита, но и бишофита.

В филипповское время в мелководном морском бассейне с повышенной соленостью воды повсеместно были развиты доломиты и осаждались сульфаты. В иренское время накапливались большие толщи ангидритов и каменной соли, указывающие на прогрессирующее засоление бассейна. Галит-карналлитовая седиментация распространилась на Бузулукскую впадину. В моменты связи бассейна с открытым морем происходило карбонатонакопление и в это время в бассейне устанавливался солевой режим, близкий к нормальному. По-прежнему Урал оставался источником сноса терригенного материала, который отлагался в виде прослоев среди сульфатно-галогенных и карбонатных пород.

К кунгурскому ярусу приурочены наиболее мощные и широко развитые по площади соленосные серии, которые занимают южные районы Волго-Уральской антеклизы, южную и среднюю часть Предуральского прогиба. В южных и юго-восточных районах Волго-Уральской антеклизы и прилегающих участках Предуральского прогиба соленосность кунгурских отложений увеличивается в направлении с севера на юг. В погруженных зонах Предуральского прогиба по всему разрезу кунгурского яруса распределена каменная соль, а также пласты калийных солей. Суммарная мощность пластов и пачек каменной соли достигает в южной части Предуральского прогиба 1,5–2,0 км. Калийные соли представлены полигалитом, реже сильвином. Таким образом, гидрогеохимический режим кунгурского палеобассейна не отличался постоянством ни во времени, ни в пространстве и имел разнообразный вещественный состав накапливающихся галогенных осадков. К трем основным типам ассельско-артинских литолого-фациальных (гидрохимических) обстановок в кунгурском веке добавились еще два типа: *гипсово-галитовая обстановка* ($M\ 320\text{--}470\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1,27\text{--}1,29\ \text{г/см}^3$), занимающая юго-восточный склон платформы и *гипсово-галитово-карналлитовая* ($M\ 470\text{--}510\ \text{г/дм}^3$, $\rho\ 1,29\text{--}1,36\ \text{г/см}^3$) в области Предуральского прогиба. Концентрация маточной рапы, судя по всему хлоридного магниевого и натриево-магниевого состава, достигала 400–

470 г/дм³ в южной части Волго-Уральской антеклизы, 470–510 г/дм³ на юге Бельской впадины и 510–550 г/дм³ на северо-западе Прикаспийской впадины.

Палеогидрохимические выводы, касающиеся состава, минерализации и плотности вод кунгурского эвапоритового бассейна, подтверждаются современными геохимическими данными по внутрисолевым рассолам, сохранившимся до настоящего времени в соленосных толщах (см. табл. 5).

В верхнепермском разрезе соленосные отложения в виде ангидритов и гипсов развиты на территории Волго-Уральской антеклизы. Казанский век характеризуется развитием соленосных отложений в южных районах Волго-Уральской антеклизы (Бузулукская впадина). Соленосная толща в Бузулукской впадине достигает 220 м, увеличиваясь в сторону Прикаспия. Здесь казанский ярус характеризуется наличием мощных (200–300 м) толщ ангидритов и солей. На остальной части региона он представлен сульфатно-карбонатными, сульфатно-карбонатно-терригенными и сульфатно-терригенными комплексами (Мерзляков, 1979). В начале уфимского века (соликамское время) в Предуралье происходило осаждение карбонатов и сульфатов, а в связи с дальнейшим поднятием горной области и в процессе усиления эрозионной деятельности в сильно обмелевшем лагунно-морском бассейне происходило накопление терригенного материала в его восточной части. При дальнейшем усилении эрозии в континентальных бассейнах лагунно-морского и озерного типов отлагался в основном песчано-глинистый материал, сносимый с Урала. В условиях жаркого климата сократилось накопление сульфата кальция.

3.3. ПРОЦЕССЫ ПЛОТНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ МАТОЧНОЙ РАПЫ НИЖНЕПЕРМСКОГО СОЛЕРОДНОГО БАССЕЙНА В ПОДСТИЛАЮЩУЮ ТОЛЩУ ПАЛЕОЗОЯ

Результаты литолого-гидрогеохимических исследований свидетельствуют, что в позднем палеозое на востоке Русской плиты существовала гравитационно-неустойчивая гидрогеодинамическая и гидрогеохимическая система, поверхностная часть которой была представлена эвапоритовым бассейном с высокоминерализованной (M до 400 г/дм³ и более) тяжелой (ρ до 1,3–1,37 г/см³) хлоридной магниевой маточной рапой, а подземная — карбонатными, в меньшей степени терригенными породами карбона, девона, венда и рифея, насыщенными менее минерализованными (M 30–150 г/дм³), а следовательно более легкими (ρ 1,02–1,13 г/см³) водами. К этому времени за предшествующий длительный (более 1,3 млрд. лет) этап гидрогеологического развития подземная гидросфера палеозоя и позднего протерозоя претерпела конвективно-диффузионную дифференциацию растворенного вещества, приведшую к обособлению гидрогеохимических зон весьма слабых (до 75 г/дм³) и слабых (до 150 г/дм³) рассолов.

Величина вертикального градиента концентрационной конвекции I_ρ , в зависимости от соотношения плотностей поверхностных рассолов эвапоритовых бассейнов перми и залегающих под ними подземных рассолов в отложениях палеозоя и протерозоя, изменялась в широких пределах. Судя по литолого-гидрогеохимическим данным, наиболее характерной для пермского периода была ситуация, при которой гравитационное погружение испытывала рапа бассейна, находящегося на гипсовой стадии галогенеза (ρ 1,13–1,23 г/см³), в среду слабых рассолов (ρ 1,05–1,13 г/см³). В этом случае плотностной градиент I_ρ составит 0,08–0,17. Если же плотность «верхнего» рассола принять равной 1,29–1,37 г/см³, что отвечает наиболее жестким условиям галогенеза, соответствующим галит-карналлитовой стадии, то градиент I_ρ возрастет до 0,21–0,30.

Принимая в расчет верхний и нижний пределы значений градиента (0,08 и 0,3), коэффициент фильтрации в вертикальном направлении K_z очень слабо-трещиноватых карбонатных пород — 10^{-4} м/сут, их пористость n_o — 0,05, получаем величину скорости нисходящей конвективной миграции рассолов из солеродных бассейнов V_p равную 5,8 и 21,6 см/год соответственно. Из этих данных следует, что даже при минимальной скорости конвекции 5 см/год подсолевая толща мощностью 2000 м будет заполнена пермскими рассолами за 40 тыс. лет (рис. 10). Эта величина хорошо согласуется с продолжительностью накопления соленосных толщ (временем существования эвапоритовых бассейнов), которая оценивается в десятки – первые сотни тысяч лет (Фивег, 1954).

Обогащенные магнием, бромом и другими галофильными элементами и щелочными металлами (K^+ , B , Li^+ , Rb^+ , Cs^+) крепкие рассолы из раннепермских бассейнов путем свободной конвекции перемещались в нижележащие комплексы палеозоя еще до начала формирования соленосной толщи. В дальнейшем накопление солей сопровождалось их уплотнением, уменьшением пористости (от 50 до 5% и меньше) и, как следствие, отжимом межкристальной хлормагниевой рапы, которая, как и маточные рассолы, гравитационно погружалась в глубокие части формирующегося артезианского бассейна. Наиболее интенсивно этот процесс протекал на глубине менее 1000 м, когда соли теряли до 80% объема содержащейся в них маточной рапы (рис. 11).

Считается, что конвекция рассолов из солеродных бассейнов может протекать при мощности накопившихся солей менее 300 м, после чего гидродинамическая связь между ними, солевой толщей и подсолевыми комплексами прерывается (Поливанова, 1982; Сонненфельд, 1989). Процесс конвективного массообмена постепенно замедляется и в конечном итоге прекращается. Так как толщи нижнепермских солей мощностью более 300 м в Волго-Уральском бассейне накапливались только в Соликамской и Бельской депрессиях Предуральяского прогиба, следует полагать, что на большей его части связь солеродного бассейна с подсолевыми комплексами существовала на протяжении всей раннепермской эпохи.

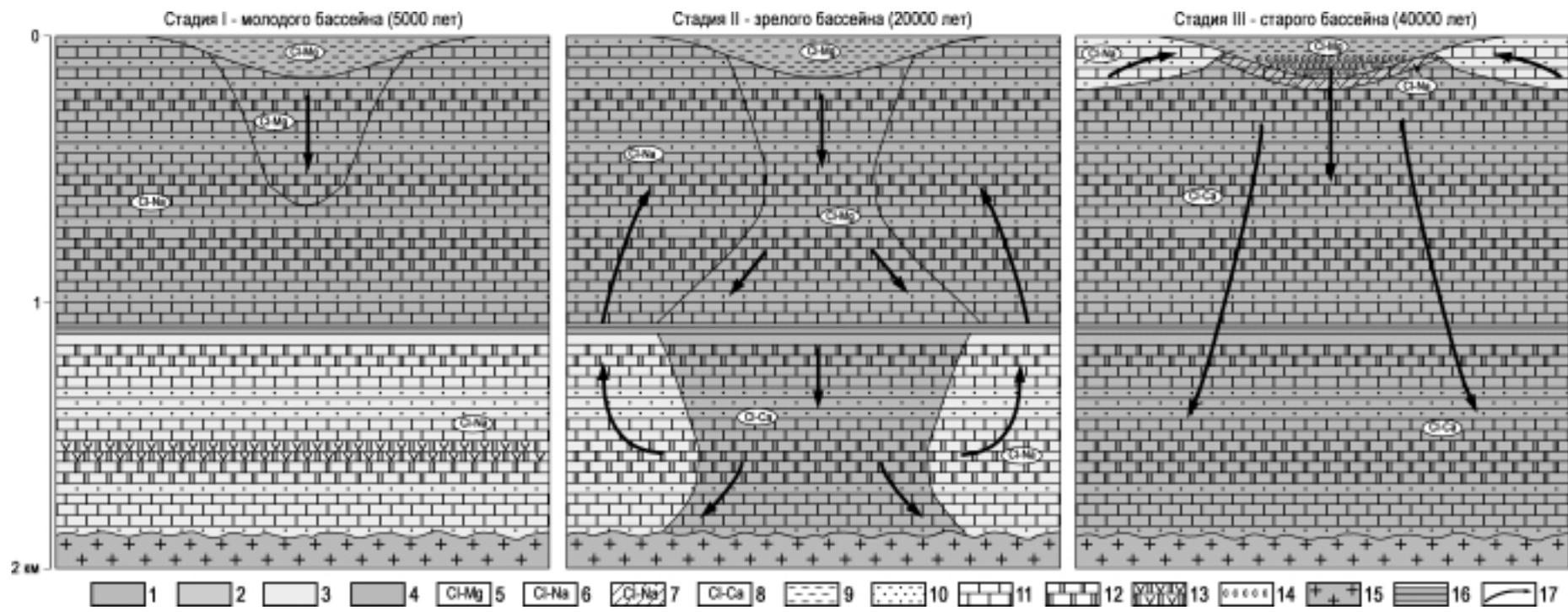


Рис. 10. Механизм плотностной конвекции рассолов из раннепермского эвапоритового бассейна. Составила С.П. Носарева с использованием материалов В.Г. Попова (2000)

1–4 — минерализация (M , г/дм³) и плотность рассолов (ρ , г/см³): 1 — M до 400, ρ до 1,36; 2 — M до 330, ρ до 1,30; 3 — M до 150, ρ до 1,13; 4 — M до 36, ρ до 1,02; 5–8 — состав рассолов: 5 — хлоридные магниевые, натриево-магниевые (солеродная рапа); 6 — хлоридные натриевые (морская вода); 7 — хлоридные натриевые (диффузионного выщелачивания), 8 — хлоридные натриево-кальциевые (седиментационно-эпигенетические); 9–17 — прочие обозначения: 9 — солеродный бассейн с хлоридными магниевыми рассолами с M до 400 г/дм³ и более; 10 — песчаники; 11 — известняки; 12 — доломиты; 13 — доломиты с включениями гипсов и ангидритов; 14 — соли; 15 — фундамент; 16 — водоупорная толща; 17 — направление движения конвективных потоков

Процесс погружения рассолов пермского солеродного бассейна и межкристальной рапы, отжатой из галогенных пород, и сквозьпластовая миграция их через относительные флюидоупоры карбона и девона не ограничивались гидрогеологическими «окнами» тектонического и литолого-фациального происхождения, а в геоисторическом отношении имели региональный характер и протекали на всей площади бассейна. При оценке их масштабов следует учитывать небольшую мощность глинистых пород в указанных стратиграфических подразделениях (единицы – первые десятки метров). В процессе фильтрации рассолов через глины проницаемость последних не снижается, так как рассолы не вызывают набухания коллоидных частиц. Следует учитывать, что проницаемость глинистых пород усиливается по мере роста температуры с глубиной, а карбонатных — в результате процессов взаимодействия их с рассолами.

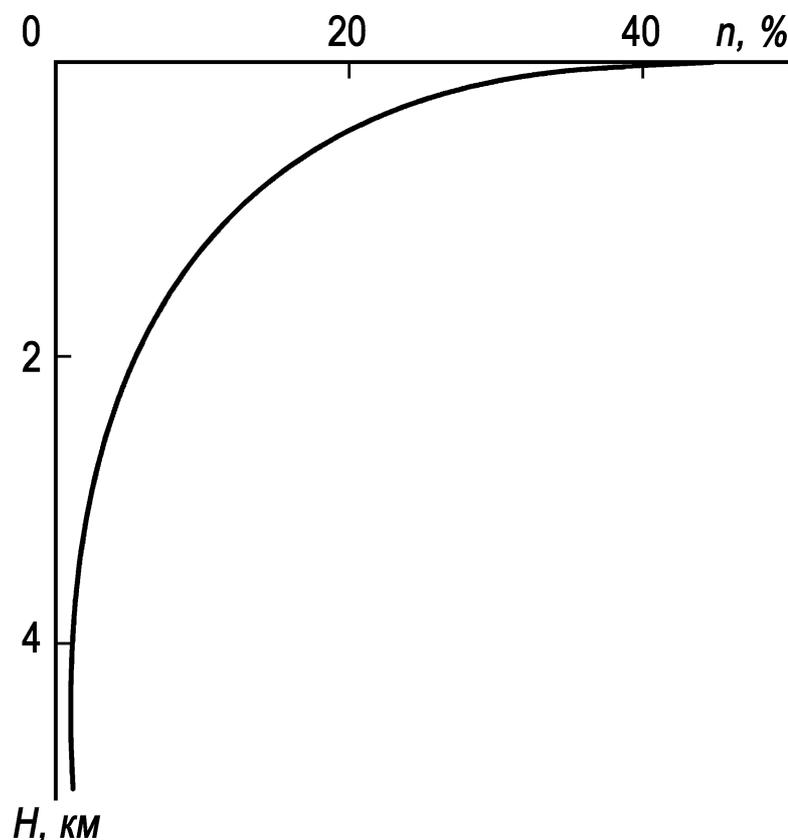


Рис. 11. Уменьшение пористости галита с глубиной

Повсеместное нахождение в артезианских структурах с галогенными формациями под глинистыми толщами метаморфизованных рассолов солеродных бассейнов свидетельствует о том, что глины не являются непреодолимым препятствием для нисходящей миграции через них высококонцентрированных жидких флюидов.

Подсолевые терригенно-карбонатные среды Волго-Уральского бассейна изначально обладали слабой водопроницаемостью: $K_z = n \cdot (10^{-5} - 10^{-4})$ м/сут. В подобных условиях при низких скоростях вертикальной конвекции массоперенос протекал не только по относительно крупным каналам; со временем в него вовлекались субкапиллярные трещины и поры, что должно привести к некоторому увеличению активной пористости пород. Это определяет концентрационную конвекцию как нестационарный во времени процесс (Попов, 2000).

В связи с обсуждаемым вопросом представляет интерес определение количества маточной рапы раннепермского бассейна. По оценке М.Г. Валяшко (1962), основанной на опытных данных, объем солеродной рапы превышает объем выделившихся солей в 1,9 раз на галитовой стадии галогенеза) и в 185 раз на гипсовой. Как показали расчеты, только в кунгурском веке, когда процессы галогенеза приобрели наибольшие масштабы, общий объем маточной рапы эвапоритового бассейна измерялся многими сотнями тысяч кубических километров. Даже небольшой части этого количества (десятков тысяч кубических километров) вполне достаточно для заполнения порово-трещинного пространства терригенно-карбонатных коллекторов палеозоя и протерозоя.

Плотностная конвекция — сложный в гидрогеодинамическом и гидрогеохимическом отношениях природный процесс, включающий в себя собственно формирование гравитационно нестабильной гидрогеологической системы, обладающей положительным градиентом плотности вод, субвертикальное погружение рассолов из солеродных бассейнов, проникновение их через глинистые (карбонатно-глинистые) слои, латеральное растекание на

местных и региональных флюидоупорах (включая кристаллический фундамент бассейна).

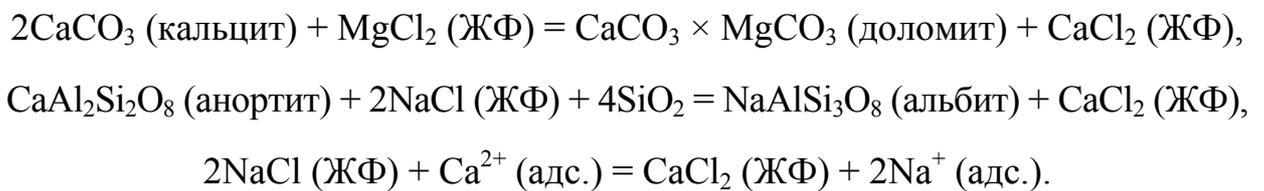
Одновременно происходит вытеснение с помощью восходящей миграции из подсолевых толщ палеозоя и верхнего протерозоя сингенетичных и менее минерализованных вод. Судьба этих вод в конечном итоге была связана с поверхностным эвапоритовым бассейном, где они участвовали в дальнейшем галогенезе. Таким образом, плотностную конвекцию следует рассматривать как одно из звеньев геологического круговорота воды между подземной и поверхностной гидросферами. Вполне вероятно, что какие-то количества восходящих вод могли скапливаться под солями, слагающими ложе эвапоритового бассейна, вступать с ними в геохимическое взаимодействие, ведущее к образованию крепких хлоридных натриевых рассолов за счет процессов выщелачивания и молекулярной диффузии NaCl из соленосных пород.

Процесс плотностной конвекции, как указывалось, реализуется в довольно узком интервале геологического времени (десятки – сотни тысяч лет), несоизмеримо малом по сравнению с продолжительностью предшествующих этапов развития бассейна (сотни миллионов лет), и завершается при исчезновении положительного градиента плотности растворов. В конечном итоге жидкая фаза позднепермского галогенеза заняла гравитационно-устойчивое положение в подсолевых толщах Волго-Уральского бассейна, что ознаменовало завершение главного (седиментационного) этапа формирования вертикальной гидрогеохимической зональности нижнего его этажа.

В позднепермскую эпоху масштабы галогенеза резко сократились. Эвапоритовые бассейны в уфимском веке существовали в Соликамской впадине и прилегающих к ней районах, а в казанском — в Бузулукской впадине. Однако процессы плотностной конвекции не получили здесь сколько-нибудь значительного развития вследствие того, что каменноугольные и более древние комплексы были к этому времени экранированы мощными толщами кунгурских солей.

3.4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «РАССОЛ – ПОРОДА» В ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ ОСАДОЧНОГО БАССЕЙНА

Конвективное погружение хлоридных магниевых рассолов — жидкой фазы (ЖФ) раннепермского солеродного бассейна — сопровождалось их метаморфизацией при взаимодействии с породами и изменением состава самих пород в результате доломитизации, альбитизации, обменной адсорбции и других процессов:



Экспериментальные исследования обменно-адсорбционных свойств терригенных пород палеозоя и протерозоя (Попов, 2004) показали, что с погружением осадков в нижнюю часть зоны гипергенеза и зону катагенеза (глубина более 1000–1500 м), сопровождающимся их уплотнением и литификацией, емкость поглощенного комплекса закономерно уменьшается (рис. 12).

Если для верхнепермских отложений она достигает 70–100 ммоль/100 г, то для среднекаменноугольных не превышает 20–25, нижнекаменноугольных — 10–15, девонских, силурийских и позднепротерозойских — 5–10 ммоль/100 г. Емкость обмена аргиллитов всегда выше, чем песчаников. Особенно велики различия в их поглотительных свойствах в зоне гипергенеза, в зоне катагенеза они менее существенны. Низкие емкостные свойства пород обусловлены как упрощением структуры глинистых минералов в ряду монтмориллонит–хлорит, так и физико-химическими особенностями зоны катагенеза. Большая роль при этом принадлежит РТ-параметрам и, видимо, геологическому времени, под влиянием которых происходит старение коллоидов и переход их из обменного состояния в необменное.

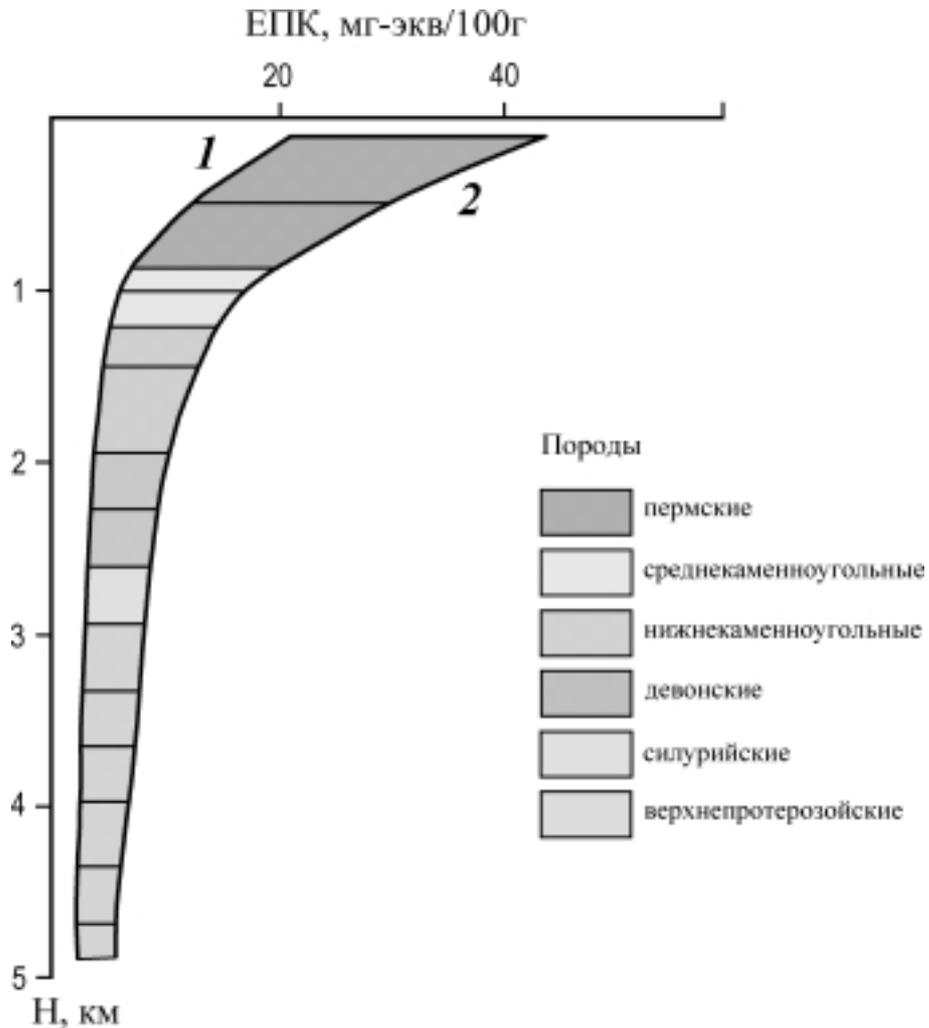


Рис. 12. Зависимость емкости поглощенного комплекса (ЕПК) песчаников (кривая 1) и аргиллитов (кривая 2) от глубины их залегания. Составила С.П. Носарева по материалам В.Г. Попова, Р.Ф. Абдрахманова, И.Н. Тугуши (1992)

В обменном комплексе аргиллитов палеозоя, как правило, преобладают кальций и магний (видимо, сингенетичные породе). Песчаники имеют более пестрый состав обменных оснований (кальциево-натриевый, магниевый, калиево-натриевый и др.), что вызвано как гидрогеохимией седиментогенеза, так и последующими процессами катионного обмена с рассолами. Поглощенный комплекс позднепротерозойских образований, залегающих на глубине 1600–4700 м в обстановках позднего катагенеза и метагенеза, специфичен. Аргиллиты и сланцы совсем не содержат обменный магний, но в них много (до 64%) калия. В ПК песчаников преобладают кальций и магний.

Важно подчеркнуть отсутствие какой-либо определенной связи между катионами ПК пород и контактирующих с ними рассолов. Адсорбированные глинистыми породами основания по составу значительно более разнообразны, чем главные катионы рассолов. Не наблюдается четкой зависимости степени их метаморфизации от концентрации поглощенного кальция и общей емкости обмена. Среди подсолевых рассолов нет аналогов магниевому типу поглощенного комплекса.

Вместе с тем совершенно очевидно, что с глубиной гидрогеохимическая роль ионообменных явлений неизбежно снижается, поскольку происходит не только десятикратное падение адсорбционной активности пород, но и одновременное увеличение (в 10–20 раз) минерализации вод. В этих условиях из ПК в рассолы может перейти катионов не более 0,2–0,5 моль/дм³, что несравнимо меньше их концентрации в гидратированном состоянии — 3–5 моль/дм³. Поэтому, если на глубине до 2000 м 5–10% гидратированных катионов может иметь адсорбционную природу, то на глубине 3000–5000 м доля обменных ионов в катионном составе рассолов не превысит 1–3%.

На рис. 13 показана типичная для осадочного бассейна с соленосной формацией литолого-гидрогеохимическая ситуация, при которой концентрация катионов в подземных водах растет от долей до 5 моль/дм³. Параллельно происходит уменьшение пористости n и емкости ПК пород соответственно от 0,3 и 30 моль/100 г у поверхности до 0,1 и 1 моль/100 г на глубине 5 км.

Как видно, на глубине 800 м находится узловая точка, в которой пересекаются кривые поведения гидратированных и адсорбированных катионов. Учитывая некоторые вариации величин n и емкости ПК, узловая точка не имеет жестко фиксированного положения и может располагаться в интервале 700–1000 м. В вышележащих горизонтах емкости ПК пород вполне достаточно для полной метаморфизации слабых рассолов (M менее 50 г/дм³). На больших глубинах масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить

формирование катионного состава не только рассолов, но и соленых вод. Следовательно, обменно-адсорбционные процессы терригенных пород не могут оказать существенного метаморфизирующего воздействия на состав глубоко залегающих рассольных вод, тем более, если учесть крайне ограниченное распространение этих пород в палеозое и ничтожно малые емкостные свойства кавернозно-трещинных карбонатных сред, которые, как указывалось, составляют до 90% палеозойского разреза.

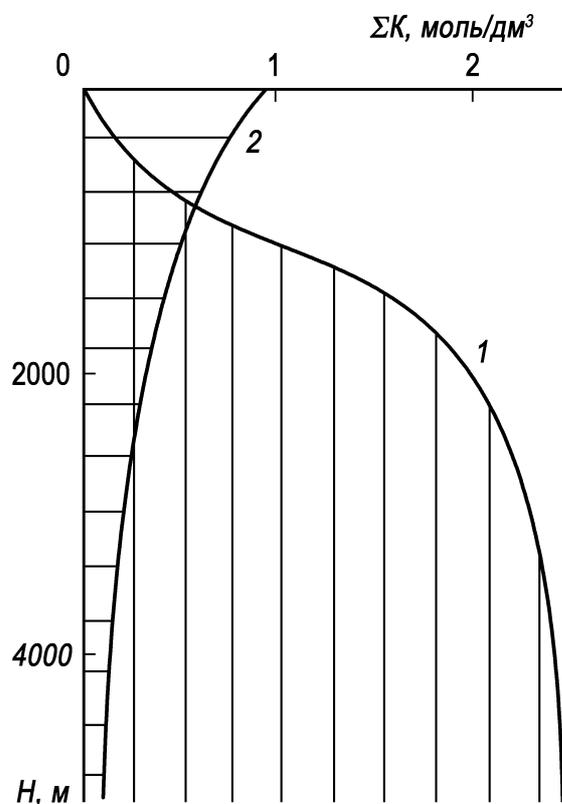


Рис. 13. Изменение с глубиной концентрации гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2)

Большое влияние на состав захороненной маточной рапы могут оказать процессы ее гидролитического взаимодействия с терригенными алюмосиликатными породами (альбитизация плагиоклазов, анальцимизация цеолитов и др.). Изучение вещественного состава алюмосиликатов палеозоя и докембрия Волго-Уральского бассейна показало, что в ходе геологической истории под

воздействием рассолов они действительно претерпели определенные постседиментационные преобразования и в первую очередь разложение эндогенных алюмосиликатов с образованием ряда аутигенных минералов (альбита, каолинита и др.). Однако в связи с ограниченным развитием терригенных пород в нижнем этаже бассейна нет оснований придавать этим процессам ведущее значение в формировании хлоркальциевых рассолов.

В существующих литолого-минералогических условиях Волго-Уральского бассейна главная роль в формировании Cl–Na–Ca-рассолов принадлежит не ад- и абсорбционным процессам в терригенных породах, а метасоматической доломитизации известняков палеозоя и верхнего протерозоя. Она осуществлялась под влиянием плотностной конвекции тяжелых (ρ 1,29–1,37 г/см³) Cl–Mg-маточных рассолов преимущественно из пермских эвапоритовых палеоводоемов в среду более легких (ρ 1,02–1,13 г/см³) талассогенных Cl–Na-рассолов. Этот процесс, протекающий по принципу конвективной ячейки, сопровождался частичным смешением вод различного состава и вытеснением формационных флюидов в бассейн седиментации (Попов, 2000).

Способность рассолов к доломитизации известняков оценивается полученным из закона действующих масс уравнением:

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}}/\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = r_{\text{Mg}}/r_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{Mg}^{2+}}/\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \text{ПРд}/\text{ПРк},$$

где $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}$ — активность ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ; r_{Ca} и r_{Mg} — концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , моль/дм³; $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ — коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ; ПРк и ПРд — произведения растворимости кальцита и доломита.

Если отношение активностей Mg^{2+} и Ca^{2+} ($\xi = \alpha_{\text{Mg}^{2+}}/\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$) больше отношения произведения растворимости доломита и кальцита ($\xi > \text{ПРд}/\text{ПРк}$), наиболее вероятным процессом является образование доломита за счет замещения Ca^{2+} в кристаллической решетке известняков на Mg^{2+} рассола. В противном случае раствор недонасыщен по $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ и возможно растворение твердой фазы — доломита (или снижение степени доломитизации карбонатной породы).

Термодинамический анализ способности различных геохимических типов рассолов региона к доломитизации известняков дал следующие результаты (Попов, 2004). Максимальную величину ξ ($> 100\text{--}400$) имеют Cl–Mg-рассолы на стадии садки гипса и галита (для нормальной морской воды $\xi = 5,6$). Она тем больше, чем выше концентрация Mg^{2+} в растворе и коэффициент $r\text{Mg}/r\text{Ca}$. Величина отношения ПРд/ПРк для рассолов этого типа составляет 13,4–13,7 и ξ более чем на порядок выше отношения ПРд/ПРк. Следовательно, Cl–Mg-рассолы обладают высокой способностью к образованию метасоматических доломитов.

Седиментационно-эпигенетические подсолевые Cl–Na–Ca-рассолы имеют очень низкую величину коэффициента метаморфизации $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ (0,05–0,2). Величина отношения активностей щелочноземельных компонентов ξ для них составляет 0,16–0,33, что на 1–2 порядка меньше величины ПРд/ПРк. Это указывает на теоретическую возможность протекания процесса раздоломичивания (снижения содержания Mg^{2+} в доломитизированных известняках и доломитах). Однако, судя по всему, этот процесс в гидрогеодинамически пассивной среде не получил сколько-нибудь существенного развития и система «карбонатные породы — Cl–Na–Ca-рассолы» в современную геологическую эпоху находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию.

Не способны к образованию метасоматических доломитов и инфильтрогенные Cl–Na-рассолы выщелачивания, которым свойственны также довольно низкие значения ξ (0,56–0,83).

Геоисторически длительные метасоматические процессы вызвали кардинальные изменения подсолевых карбонатных толщ Волго-Уральского бассейна. Количественная литолого-гидрогеохимическая оценка процессов доломитизации выполнена для юго-восточной части бассейна площадью 100 тыс. км². В ее пределах вторичные (диа- и эпигенетические) доломиты развиты по всему разрезу палеозоя и позднего протерозоя. Наиболее широко они представлены в нижнерифейском и верхнедевонско-турнейском комплексах, визейском и мос-

ковском ярусах карбона, сакмарском ярусе нижней перми. В них установлены явные черты вторичных изменений: метасоматоз кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации, ее селективный характер в зависимости от структурных и генетических особенностей известняков.

Мощность доломитизированных пород ($h_{дп}$) в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя колеблется от нескольких до 140 м, а в рифее достигает нескольких сотен метров. В палеозое суммарная мощность их $\Sigma h_{дп}$ изменяется от 160 до 400 м, т.е. на них приходится 5–27% от общей мощности палеозойской толщи. Содержание Mg^{2+} в породах, по данным А.Б. Ронова (1956), составляет 1–10% (в среднем 5%). В чистом (хемогенном) доломите оно равно 13,2%.

Масса блока доломитизированных пород $m_{дп}$ мощностью $\Sigma h_{дп} = 300$ м, площадью $s = 100$ тыс. км² при плотности пород $\rho = 2,8$ т/м³ равна $300 \text{ м} \times 10^{11} \text{ м}^2 \times 2,8 \text{ т/м}^3 = 8,4 \times 10^{13}$ т, а количество Mg^{2+} в них $m_{Mg} = 8,4 \times 10^{13} \text{ т} \times 0,05 = 4,2 \times 10^{12}$ т.

Поскольку метасоматоз кальцита доломитом происходит в эквивалентных количествах, а атомная масса Ca^{2+} выше, чем Mg^{2+} , количество перешедшего в жидкую фазу Ca^{2+} будет несколько больше указанной величины. Сопоставим ее с фактической массой Ca^{2+} в Cl–Na–Ca-рассолах палеозоя и протерозоя.

Средняя мощность зоны Cl–Na–Ca-рассолов в палеозойской толще $h_{PZ} = 2000$ м, концентрация Ca^{2+} в них в среднем $C_{CaPZ} = 25$ г/дм³, а в протерозойской — $h_{PR} = 4000$ м, $C_{CaPR} = 40$ г/дм³.

Объем Cl–Na–Ca-рассолов в палеозойских породах с пористостью $n = 0,05$ при $h_{PZ} = 2000$ м и $s = 100000$ км² оценивается величиной $V_{PZ} = 2 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times 0,05 = 10^4 \text{ км}^3$, а масса кальция в них $m_{CaPZ} = 10^{13} \text{ м}^3 \times 25 \text{ кг/м}^3 = 2,5 \times 10^{11}$ т. Для протерозойских отложений: $V_{PR} = 4 \text{ км} \times 100000 \text{ км}^2 \times 0,05 = 2 \times 10^4 \text{ км}^3$, $m_{CaPR} = 2 \times 10^{13} \text{ м}^3 \times 40 \text{ кг/м}^3 = 8 \times 10^{11}$ т. Общее количество Ca^{2+} в рассолах осадочной толщи составляет $\Sigma m_{Ca} \sim 10^{12}$ т.

Таким образом, количества Ca^{2+} , высвобождающегося из известняков в результате процессов доломитизации, вполне достаточно для образования Cl–Na–Ca-рассолов соответствующего геохимического облика в осадочном чехле.

Примечательно, что наиболее метаморфизованные Cl–Na–Ca-рассолы Волго-Уральского бассейна в настоящее время имеют очень высокую величину коэффициента $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ (4–20), свидетельствующую о давно завершившемся процессе замещения кальция известняков магнием рассолов (рис. 14).

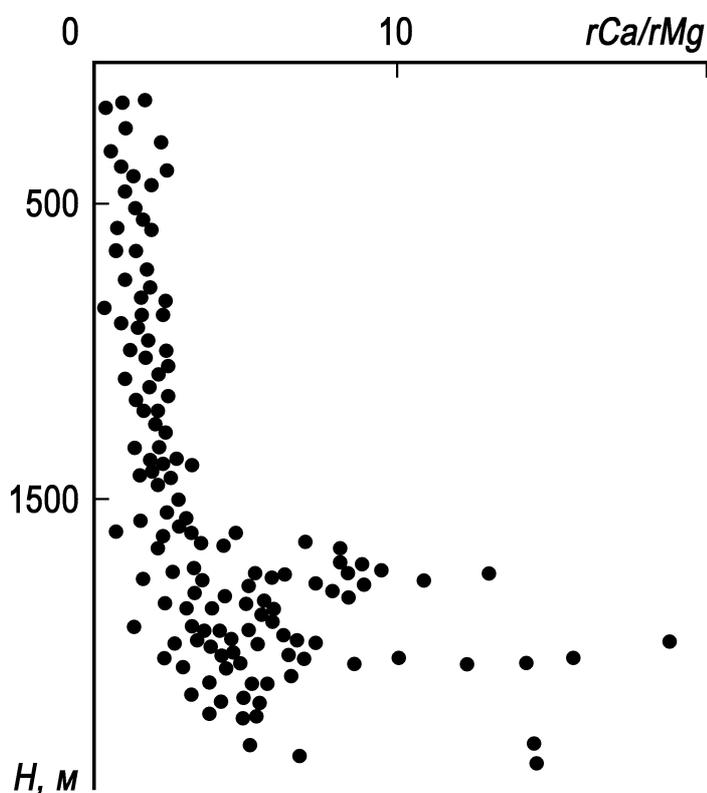


Рис. 14. Изменение величины отношения $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ с глубиной

Глава 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАССОЛАХ

Изучение геохимии микроэлементов в рассолах представляет интерес как в теоретическом отношении, так и при решении практических вопросов, связанных с их использованием для промышленных и бальнеологических целей.

Как уже отмечалось, процессы формирования хлоридных рассолов, распределения и накопления в них микроэлементов теснейшим образом взаимосвязаны. Для Волго-Уральского артезианского бассейна с широким развитием нижнепермской галогенной формации наиболее полное представление о происхождении бромных, калиевых, йодных, борных и других вод дает седиментационно-эпигенетическая концепция, обосновывающая формирование трех основных генетических типов хлоридных рассолов: погребенных реликтовых (маточных), метаморфизованных седиментогенных рассолов и инфильтрогенных рассолов выщелачивания. Изучению гидрогеохимии микроэлементов посвящены многочисленные теоретические исследования М.Г. Валяшко (1962), И.К. Зайцева и Н.И. Толстихина (1972), А.В. Кудельского (1976), В.К. Кирюхина и В.М. Швеца (1979), С.Р. Крайнова и др. (1979, 2004), В.Г. Попова (1985) и др.

Выполненные в Южном Предуралье региональные гидрогеологические исследования свидетельствуют о повсеместном развитии в отложениях протерозоя и палеозоя крепких рассолов (M до 350 г/дм^3 и более), обогащенных рядом галофильных (бром, калий, йод, бор) и редких (литий, рубидий, цезий и стронций) микроэлементов. Основная роль в их формировании, как указывалось, принадлежит сульфатно-хлоридному галогенезу в самосадочных внутриконтинентальных водоемах раннепермского времени, из маточной рапы которых образовались седиментационно-эпигенетические рассолы, заполнившие наиболее глубокие части осадочного бассейна Предуралья (Попов, 1985).

Ранее было установлено, что Предуралье обладает значительными ресурсами поликомпонентных йодо-бромных, калиевых, борных вод. Вместе с тем широкое развитие в отложениях девона, карбона и перми рассолов, содержащих указанные выше редкие элементы, позволяет прогнозировать для промышленного использования и другие типы подземных рассолов, такие как литиевые, стронциевые и др. (табл. 6).

Таблица 6

**Химический состав рассолов основных нефтегазоносных комплексов
Башкирского Предуралья**

Химические компоненты (мг/дм ³) и соотноше- ния	Наратово (<i>hC₁</i>) (1340- 1356)	Манчарово (<i>D₃-C₁</i>) 1420	Наратово (<i>D₃-C₁</i>) (1474- 1488)	Знаменка (<i>D₃-C₁</i>) (1653- 1655)	Куш-Куль (<i>D₂₊₃</i>) (1627-1634)
pH	6,6	6,7	6,5	5,5	3,1
HCO ₃ ⁻	67,1	159	146	42,7	-
SO ₄ ²⁻	7,4	428	482	16,5	48,6
Cl ⁻	170200	137000	170200	168435	159800
Na ⁺ +K ⁺	94700	59800	91500	62354	41000
Ca ²⁺	9220	16700	10800	34760	43800
Mg ²⁺	2680	5350	3530	3709	6810
Li ⁻	3,5	9,5	5,5	8,0	21,5
Rb ⁻	1,0	1,5	1,0	1,0	1,5
Cs ⁻	0,25	0,05	0,25	0,2	0,1
Sr ⁻	470	370	399	820	510
B ₂ O ₃	8,5	26,0	17,8	2,0	12,5
Br ⁻	346	598	399	1405	2287
J ⁻	18,9	21,0	25,2	21,0	34,6
Cl/Br	492	229	426	44	85,9
rNa/rCl	0,86	0,67	0,83	0,37	0,40
Ca/Sr	19,6	45,1	26,3	42,4	85,9
Сумма ионов	278	221	278	276	261

С помощью математико-статистического анализа по выборочной совокупности множества проб подземных рассолов, отобранных из нефтяных скважин, вскрывших гидрогеологические комплексы hC_1 , D_3-C_1 , D_{2+3} , изучалось содержание I, Br, B, K, Li, Rb, Cs, Sr (табл. 7).

Таблица 7

**Результаты математико-статистического анализа
микрокомпонентного состава рассолов**

Микроэлемент	Среднее значение, мг/дм ³	Стандартное отклонение, S	Коэффициент вариации, %	Доверительный интервал, мг/дм ³
hC_1				
J	17,45	16,56	53,40	15,77–19,14
Br	578,60	236,13	40,81	540,29–616,92
B	16,98	7,15	42,08	15,73–18,23
Li	6,18	3,37	54,56	5,62–6,74
Sr	396,46	92,61	23,36	380,82–412,10
Rb	1,52	0,69	45,18	1,41–1,64
Cs	0,14	0,09	60,75	0,13–0,16
D_3-C_1				
J	18,54	9,21	49,68	17,10–19,98
Br	716,13	460,20	64,26	646,62–785,64
B	13,79	8,61	62,47	12,64–14,94
Li	7,33	3,41	46,58	6,72–7,94
Sr	355,0	136,03	38,32	331,27–378,72
Rb	1,27	0,61	48,29	1,16–1,38
Cs	0,15	0,12	78,09	0,13–0,17
D_{2+3}				
J	19,59	12,70	64,84	18,09–21,09
Br	1399,69	339,86	24,28	1361,39–1437,98
B	12,18	6,26	51,36	11,32–13,04
Li	9,03	3,15	34,82	8,58–9,48
Sr	405,03	85,13	21,02	393,22–416,83
Rb	1,75	0,37	21,33	1,69–1,82
Cs	0,12	0,1	79,33	0,10–0,14

Нередко в одних и тех же рассолах в высоких концентрациях встречаются бром и калий, йод и бор, бор и бром и др. Однако, несмотря на совместное присутствие этих элементов в рассолах, условия миграции и аккумуляции брома, калия, йода, бора, стронция и редких щелочных элементов в подземной гидросфере существенно различны.

В результате поисково-разведочных работ на нефть и газ в Башкирском Предуралье, исследований Института геологии УНЦ РАН, а также производственных организаций, в том числе ОАО «Башкиргеология», получен обширный аналитический материал по распределению выше указанных микроэлементов в рассолах различных гидрогеологических комплексов осадочного чехла. Эти данные положены в основу настоящей главы.

Бром. Кондиционные концентрации брома в промышленных водах составляют 250–500 мг/дм³, в минеральных питьевых и бальнеологических — 25 мг/дм³. Результаты проведенных исследований поведения брома при испарительном концентрировании морских вод и галогенезе показали, что параллельно с накоплением хлористого магния содержание брома неуклонно возрастает: от 0,25 г/кг при садке гипса ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) до 0,59 г/кг — галита (NaCl), 3,9 г/кг — карналлита ($\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и 6 г/кг — в эвтоническую фазу, когда начинается садка бишофита ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Полное удаление брома из раствора наблюдается только на последней стадии кристаллизации солей путем вхождения его в кристаллическую решетку карналлита и бишофита (Валяшко, 1962). Содержание же NaCl растет до концентрации маточной рапы, г/кг: 275 (садка галита), MgSO_4 — 325,8 (садка эпсомита), KCl — до 327,6 (садка карналлита) (см. табл. 2). В ходе кристаллизации этих солей с ними в виде изоморфной примеси увлекается и некоторая часть брома: она менее значительна в галите (0,005–0,025%) и более существенна в карналлите (0,24–0,06%). По данным И.К. Зайцева, Н.И. Толстихина (1972), в Предуралье (Верхне-Камское и Илецкое месторождения солей) содержание брома в галите составляет 0,0111, сильвините — 0,0507–0,0623, а в карналлите — 0,155–0,175%.

По данным С.Р. Крайнова и др. (2004), максимальные концентрации брома имеют рассолы Cl–Mg, Cl–Mg–Ca, Cl–Ca–Na состава. Первичной основой таких рассолов является морская вода, испытавшая испарительное концентрирование. Максимальное увеличение содержания брома в маточных рассолах происходит при минерализации свыше 270–320 г/дм³, соответствующей началу кристаллизации галита и изменению геохимического типа подземных вод от Cl–Mg–Na к Cl–Na–Mg и Cl–Mg.

Однако не всегда данные, полученные при экспериментальном концентрировании морских вод, соответствуют динамике изменения концентраций брома во внутри- и подсолевых высокометаморфизованных рассолах на тех же стадиях концентрирования морских вод. Наличие избыточных концентраций брома в этих рассолах может быть связано с постседиментационным преобразованием солей (с диагенетическими процессами, перекристаллизацией и т.д.), способствующим эмиграции микроэлемента из пород. Дополнительным источником брома в седиментогенных рассолах служит также органическое вещество.

В рассолах и соленых водах амплитуда содержания брома от $10 \cdot n$ до $n \cdot 10^3$) мг/дм³. Геохимия брома в рассолах Предуралья тесно связана с эволюцией их состава в эпоху позднепалеозойского галогенеза и в последующие периоды, когда, с одной стороны, происходила метаморфизация погружающихся в подстилающие породы маточных рассолов, а с другой — внедрение инфильтрогенных вод в верхнюю часть подсолевой осадочной толщи. Отсюда ясна причина обогащенности бромом крепких хлоридных натриево-магниевых и магниевых седиментогенных маточных рассолов Предуралья (3,1–5,3 г/дм³ и более) и Соликамской впадины (до 17,5 г/дм³). Напротив, бедны бромом преимущественно инфильтрогенные хлоридные натриевые рассолы нижнепермских и каменноугольных пород зоны весьма затрудненного водообмена (менее 0,3–0,1 г/дм³; Cl/Br до 1000–8000).

В геохимическом отношении бром весьма близок к хлору. Как указывают многие исследователи (Бойко, 1969; Розен, 1990 и др.), общей закономерностью является увеличение содержания брома по мере роста минерализации и увеличения концентрации хлора. Имеющийся в нашем распоряжении материал по гидрогеохимии Предуралья позволяет выявить некоторые специфические особенности распространения брома в подземных водах различного химического состава и минерализации.

С увеличением глубины залегания, минерализации и метаморфизации рассолов происходит закономерное накопление брома (рис. 15). В инфильтрогенных и смешанных рассолах нижней перми и нижнего карбона, развитых на глубинах до 1500 м, накопление брома происходит медленно: бромный градиент — отношение B_r (мг/дм³) к глубине H (м) — здесь составляет всего 0,4, а величина отношения B_r (мг/дм³)/ M (г/дм³) — 1,5. В интервале глубин 400–1500 м с увеличением минерализации от 13 до 260 г/дм³ содержание брома возрастает от 30 до 450 мг/дм³. В рассолах нижнего карбона и особенно среднего – верхнего девона, залегающих на глубине 1300–1800 м, с увеличением их метаморфизации (r_{Na}/r_{Cl} 0,43–0,60) концентрация брома резко возрастает до 2,0–2,2 г/дм³.

На гидрогеохимическом разрезе показаны изолинии концентрации брома (см. рис. 6). В табл. 8 приведен микрокомпонентный состав рассолов терригенного девона. В рассолах девонского комплекса максимальные концентрации брома (2,0–2,1 г/дм³) связаны с Пермско-Башкирским сводом и юго-восточным склоном Русской плиты. Наиболее бромоносные рассолы (0,8–0,9 г B_r /дм³) нижнекаменноугольного терригенного комплекса распространены в пределах Пермско-Башкирского свода и Бирской седловины.

Особое место в отношении бромоносности занимают рассолы нижепермских рифовых массивов Предуральяского прогиба (Бельская впадина), которые, как считается, являются относительно изолированными гидрогеологическими структурами. От рассолов одновозрастных отложений сопре-

дельного склона платформы они отличаются более высокой минерализацией (250–320 г/дм³), метаморфизацией (CaCl₂ до 25%) и, главное, повышенными концентрациями брома (до 700–830 мг/дм³).

Общей чертой рассолов Предуралья является корреляционная связь между бромом и кальцием, близкая к функциональной (рис. 16). Бром и кальций в рассолах не сингенетичны: источник первого — маточная рапа, а второго —

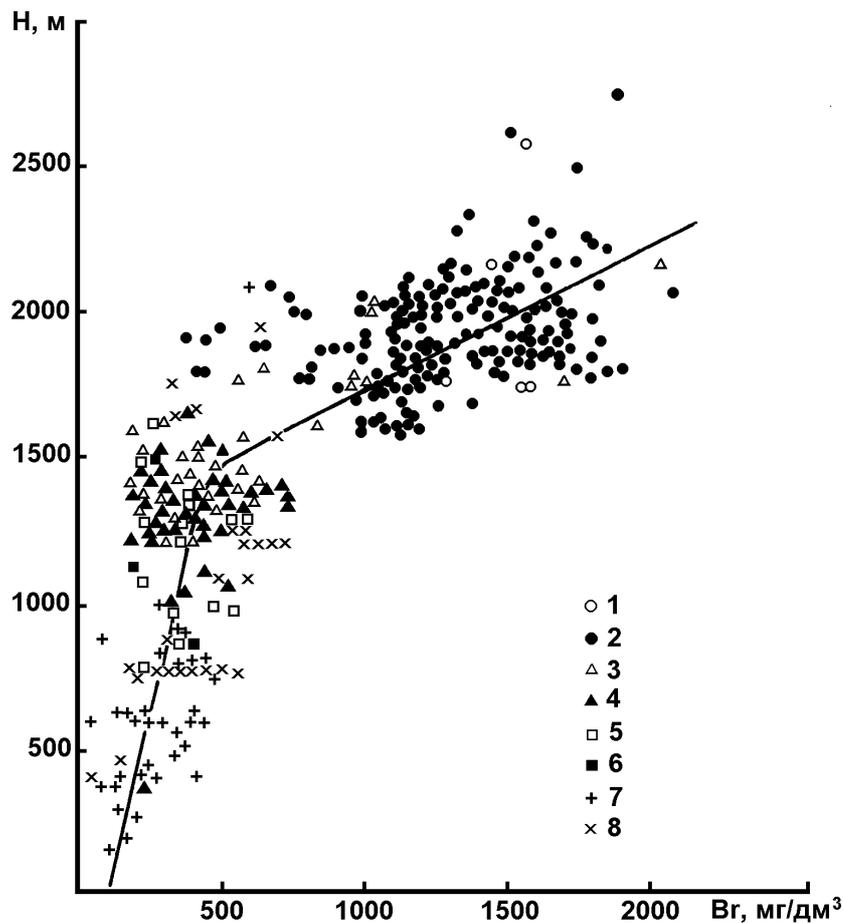


Рис. 15. Зависимость содержания брома от глубины залегания гидрогеологических комплексов

1–8 — воды комплексов: 1 — верхнепротерозойского карбонатно-терригенного, 2 — средне-верхнедевонского карбонатно-терригенного, 3 — верхнедевонско-турнейского карбонатного, 4 — нижнекаменноугольного (визейского) терригенного, 5 — нижне-среднекаменноугольного карбонатного, 6 — среднекаменноугольного (верейского) терригенно-карбонатного, 7 — средне-, верхнекаменноугольного и нижнепермского (карбонатного — на платформе, терригенного — в прогибе), 8 — нижнепермского карбонатного (рифовые массивы Бельской впадины)

Таблица 8

Микрокомпонентный состав рассолов средне-верхнедевонского карбонатно-терригенного комплекса

№№ п/п	Номер скважины, нефтеразведочная площадь	Интервал опробования	Индекс горизонта	Минерали- зация, г/дм ³	рН	Микроэлементы, мг/дм ³						
						I	Br	B	Li	Rb	Cs	Sr
1	18, Орьбашская	1928–1938	D ₃	281	–	4,0	1510	10,9	–	2,8	–	618
2	3, Байкибашевская	1804–1810	D ₃ psh	261	–	2,0	1350	24,9	–	–	–	522
3	5, Уржумовская	1758–1760	D ₃ kn	294	–	11,5	2121	4,2	12,0	1,3	0,05	570
4	100, Куш-Кульская	1687–1692	D ₃ psh	254	3,7	26,1	2307	3,5	12,0	1,3	0,15	550
5	36, Куш-Кульская	1627–1634	D ₃ psh	261	3,1	34,6	2287	12,5	21,5	1,5	0,05	510
6	10, Дюртюлинская	1828–1830	D ₃ psh	276	–	1,0	1780	9,3	–	–	–	718
7	1370, Имянликуловская	1790–1805	D ₃ kn	234	3,1	52,5	1520	9,1	11,3	2,0	0,05	350
8	177, Чекмагушская	1833–1835	D ₃ kn	239	2,7	31,5	1530	6,0	11,3	1,5	0,05	420
9	127, Сайтговская	1862–1880	D ₃ kn	237	2,6	31,5	1640	7,5	9,3	2,0	0,05	270
10	31, Албаевская	1957–1958	D ₃ psh	280	3,0	33,6	1720	–	10,1	–	–	400
11	53, Албаевская	1969–1972	D ₂	268	3,6	16,8	1610	–	10,0	–	–	360
12	65, Чермасанская	1829–1833	D ₃ psh	247	3,5	21,0	1660	8,8	8,3	1,5	0,05	300
13	98, Чекмагушевская	1862–1868	D ₃ psh	236	2,9	42,0	1600	12,0	11,3	2,2	0,05	400
14	57, Подымаловская	1996–2020	D ₃	252	6,3	12,6	791	20,0	7,5	0,3	0,4	300
15	1276, Михайловская	1775–1831	D ₂ m+ D ₃ psh	274	3,8	32,1	1240	7,0	8,8	1,9	0,05	290
16	134, Туймазинская	1677–1679	D ₂ gv	276	3,6	33,6	1190	11,8	5,5	–	–	420
17	539, Субханкуловская	1900–1903	D ₂	219	2,9	27,3	1160	5,0	6,3	2,0	0,1	350
18	537, Серафимовская	1819–1821	D ₂ st	220	3,2	18,9	1180	6,2	6,5	1,6	0,05	340
19	67, Илькинская	1990–1993	D ₃ kn	217	3,8	29,4	971	11,8	11,0	1,5	0,05	300
20	607, Троицкая	1774–1777	D ₃ psh	229	3,0	27,3	1300	3,2	7,6	2,0	0,05	450
21	1087, Суллинская	1911–1952	D ₃ psh	276	4,5	25,2	1310	12,8	8,3	1,8	0,2	370
22	3, Суллинская	1814–1815	D ₃ psh	222	2,8	27,3	1110	9,6	7,8	1,7	0,05	340
23	92, Рятамакская	1859–1861	D ₃ psh	263	3,5	14,7	1140	12,0	5,5	–	–	350
24	357, Знаменская	2169–2187	D ₂ kl	235	2,8	52,5	1460	11,8	13,0	–	–	450

карбонатные породы. Причина связи между ними заключается в том, что: а) в ходе галогенеза бром накапливается параллельно магнию, б) при доломитизации известняков происходит эквивалентный межфазовый обмен кальция породы на магний раствора. В результате этого кальций наследует ранее принадлежавшую магнию связь с бромом. С помощью уравнения регрессии $y=ax+b$ можно с достаточно высокой точностью оценить содержание брома без прямого определения его аналитическим путем.

Гидрогеологические комплексы											
VII-P ₁ риф		VII-C ₂ -P ₁		V-C ₁₊₂		IV-C ₁		III-D ₂ -C ₁		II-D ₂₊₃	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
36,3	68	36,3	19	46,1	-69	36,0	26	38,5	13	45,8	-31

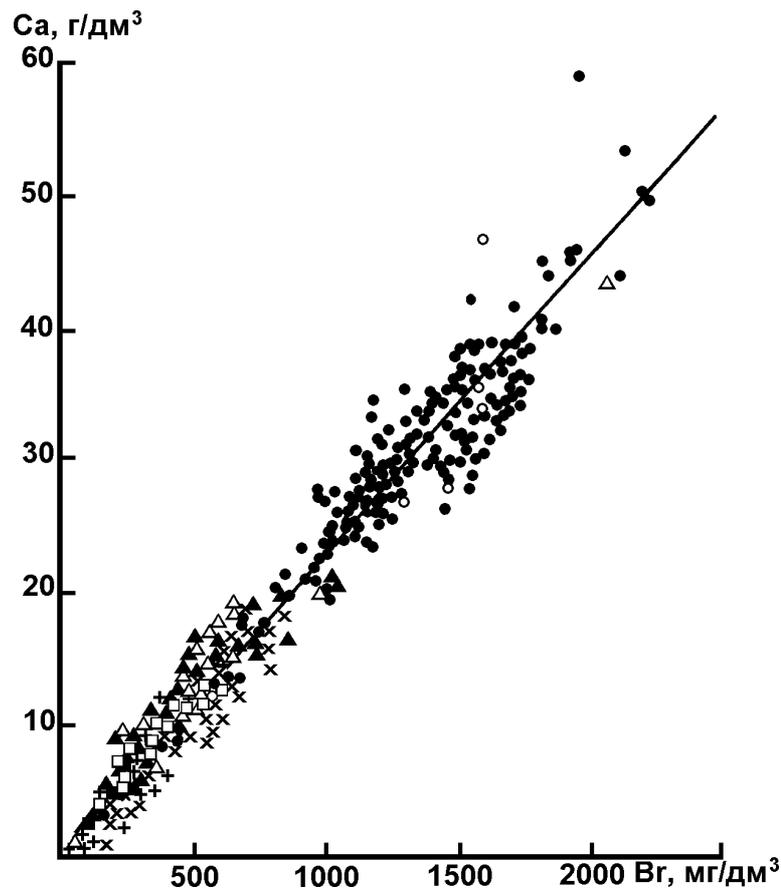


Рис. 16. Связь между содержанием брома и кальция
Условные обозначения см. на рис. 15

В табл. 9 приведены средние концентрации брома и йода (в мг/дм³) в рассолах и разбавленных водах различных комплексов Волго-Камского бассейна. Для бальнеологических целей (приготовления лечебных ванн) допускается использование йодо-бромных рассолов с концентрацией солей до 100–150 г/дм³, однако наиболее приемлемой минерализацией их является 20–40 г/дм³.

Таблица 9

Средние концентрации брома и йода в подземных рассолах и разбавленных водах Башкирского Предуралья, по данным В.Г. Попова (1985)

Гидрогеологический комплекс	Средняя минерализация, г/дм ³	Рассолы, мг/дм ³		Разбавленные воды (10 г/дм ³)	
		Br	I	Br	I
VIII — нижнепермский карбонатный (рифовые массивы Предуральского прогиба)	275	481	25	17	0,9
VII — среднекаменноугольный – нижнепермский карбонатный	152	240	5,5	16	0,4
VI — среднекаменноугольный терригенно-карбонатный (верейский)	181	235	4,4	13	0,3
V — ниже-среднекаменноугольный карбонатный	178	271	3,8	15	0,2
IV — нижекаменноугольный терригенный	251	425	5,5	17	0,2
III — верхнедевонско-турнейский карбонатный	246	446	7,4	18	0,3
II — средне-верхнедевонский карбонатно-терригенный	226	1281	5,0	48	0,2
I — верхнепротерозойский карбонатно-терригенный	227	1172	5,2	52	0,2

Калий. Содержание калия в рассолах Предуралья изменяется в пределах $10 \cdot n - n \cdot 10^4$ мг/дм³. Как известно, калий по геохимическим особенностям и характеру накопления в природных рассолах близок к бромю. Так же, как и бром, калий обладает довольно отчетливой тенденцией к накоплению в рассолах по мере увеличения их минерализации. Однако, в отличие от брома, содержание которого в процессе испарительного концентрирования морской воды растет вплоть до эвтоники, концентрация калия (KCl) увеличивается только до начала

кристаллизации сильвина (49,2 г/кг), после чего уменьшается до садки карналлита — 31,62 г KCl/кг (Валяшко, 1962). Таким образом, калий накапливается как в твердой, так и в жидкой фазах галогенеза, тогда как бром самостоятельных минеральных скоплений не образует. Поэтому надсолевые инфильтрационные рассолы выщелачивания в случае взаимодействия с калийными солями содержат больше калия (до 2 г/дм³), чем брома (< 0,3 г/дм³). Однако наиболее высокой калиеносностью отличаются межсолевые маточные и подсолевые седиментационно-эпигенетические рассолы. Концентрации в них калия, вместе с тем, могут испытывать значительные вариации в соответствии с принадлежностью к той или иной стадии галогенеза, регламентирующей распределение элемента между его твердой и жидкой фазами. В подсолевых рассолах рифовых массивов южной части Предуральского краевого прогиба (Бельская впадина), перекрытых соленосными (калиеносными) породами отмечены наибольшие концентрации калия (до 3,4–8,7 г/дм³). В платформенной части рассматриваемой территории содержание калия с глубиной увеличивается.

Корреляционная зависимость, близкая к линейной, наблюдается между калием и бромом для рассолов верхних гидрогеологических комплексов (карбон–нижняя пермь) (рис. 17). Не прослеживается какой-либо определенной зависимости концентрации калия от содержания брома в рассолах основного нефтегазоносного комплекса Предуралья — терригенного девона. Как было отмечено выше, именно с рассолами этого комплекса связаны максимальные концентрации брома. В рассолах девонских и верхнепротерозойских отложений содержание калия достигает 1,5–2,0 г/дм³. Верхняя граница рассолов с промышленными концентрациями брома (> 0,5 г/дм³) и калия (> 1 г/дм³) проходит на глубине 1,0–1,2 км в каменноугольных отложениях.

Все изложенное выше позволяет констатировать, что главными источниками поступления калия в подземные рассолы Предуралья являются маточные растворы галитово-карналлитовой стадии галогенеза и их твердая фаза — соли, в различной степени обогащенные калием.

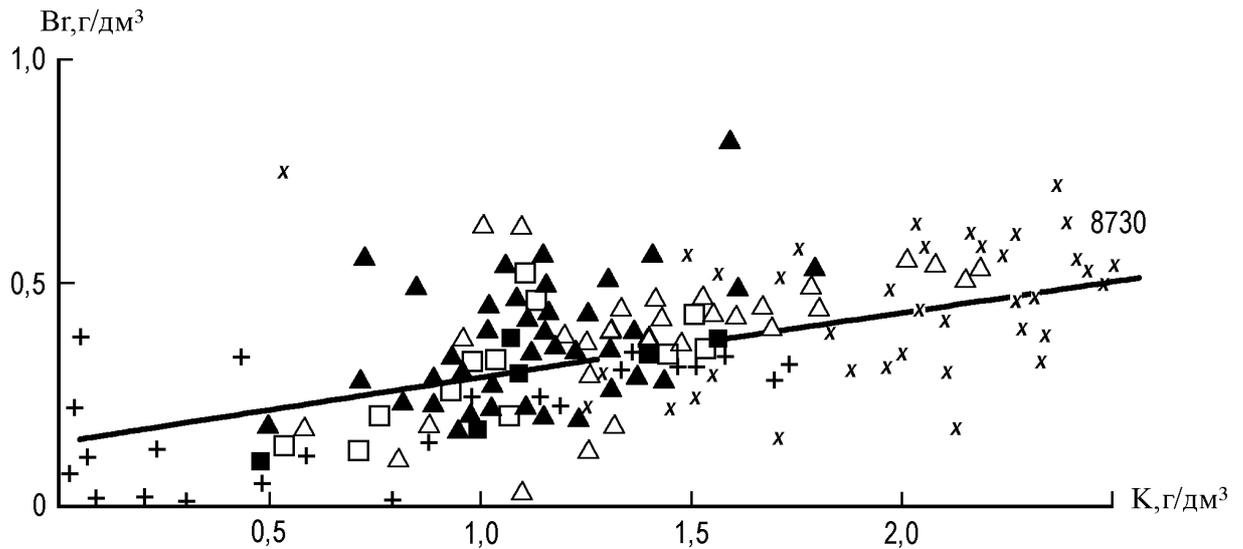


Рис. 17. Зависимость между содержаниями калия и брома в рассолах
Условные обозначения см. на рис. 15

Йод. Кондиции на йод в промышленных водах составляют > 10 мг/дм³. В рассолах палеозойских и верхнепротерозойских отложений Предуралья, залегающих в обстановке весьма затрудненного водообмена и квазизастойного режима, концентрации йода от долей до 5–7, иногда 20–25 мг/дм³ и более. Высокими концентрациями йода (30–90 мг/дм³) характеризуются относительно слабометаморфизованные (r_{Na}/r_{Cl} 0,7–0,97) хлоридные натриевые рассолы (50–300 г/дм³) ассельско-артинских рифовых построек, развитых вдоль западного борта Предуральского прогиба, залегающие на глубинах менее 1000 м и, кроме йода, содержащие бром. По данным И.Н. Шестова (1975), аномальные концентрации йода (до 250 мг/дм³) встречены в рассолах среднекаменноугольно-верхнедевонских отложений, развитых на севере Соликамской впадины.

В отличие от рассмотренного выше брома при испарительном концентрировании морской воды не происходит накопление йода ни в жидкой, ни в твердой фазе галогенеза. Следовательно ни соли, ни маточные рассолы не могут явиться существенным источником поступления йода в подземные воды (Попов, 1985). Корреляционная зависимость, близкая к прямой, между

йодом и бромом наблюдается в рассолах верхних гидрогеологических комплексов (карбон–нижняя пермь). Как показывает рассмотрение регионального материала, не наблюдается какая-либо определенная связь йода с минерализацией рассолов и главными компонентами их состава. Отсутствует зависимость содержания йода и от глубины залегания рассолов.

Как известно, основными факторами, контролирующими накопление йода в подземных водах, являются условия седиментации и процессы массопереноса йода в системе «вода–порода–органическое вещество». Необходимо выделить две основные стадии формирования йодных вод: сингенетическую и эпигенетическую. На первой стадии происходит поглощение йода из морской воды органическим веществом растительного (водоросли) и животного происхождения, а также сорбция его глинистыми и карбонатными илами. На стадии эпигенеза морских фаций йод эмигрирует из них в подземные воды, чему способствуют повышенные температура и давление, наличие водорастворенных ОВ, восстановительная геохимическая среда и пр. Среди них главным является геотермический фактор, определяющий степень деструкции йодсодержащего ОВ.

Экспериментальные исследования В.К. Кирюхина и М.В. Швеца (1980) показали, что наиболее интенсивная эмиграция йода из органического вещества происходит при относительно мягких температурных условиях (100–150°C), когда высвобождается до 93–100% элемента. Такая температура достаточна для эмиграции йода и аммония из пород. Следует подчеркнуть, что при термолизе вместе с йодом и органическим углеродом в растворе резко возрастает и концентрация аммония, генетически связанного с йодом в азотсодержащих органических соединениях. При этом дальнейшее увеличение температуры (до 170°C) не влияет на выход йода и аммония. В полном соответствии с изложенным находятся аналитические данные по распределению в рассолах йода и аммония. Тесная связь между ними характеризуется коэффициентом корреляции 0,4–0,84 для разных комплексов. Особенно четко она

прослеживается в наиболее йодоносных рассолах нижнепермских рифовых массивов Предуральяского прогиба (рис. 18).

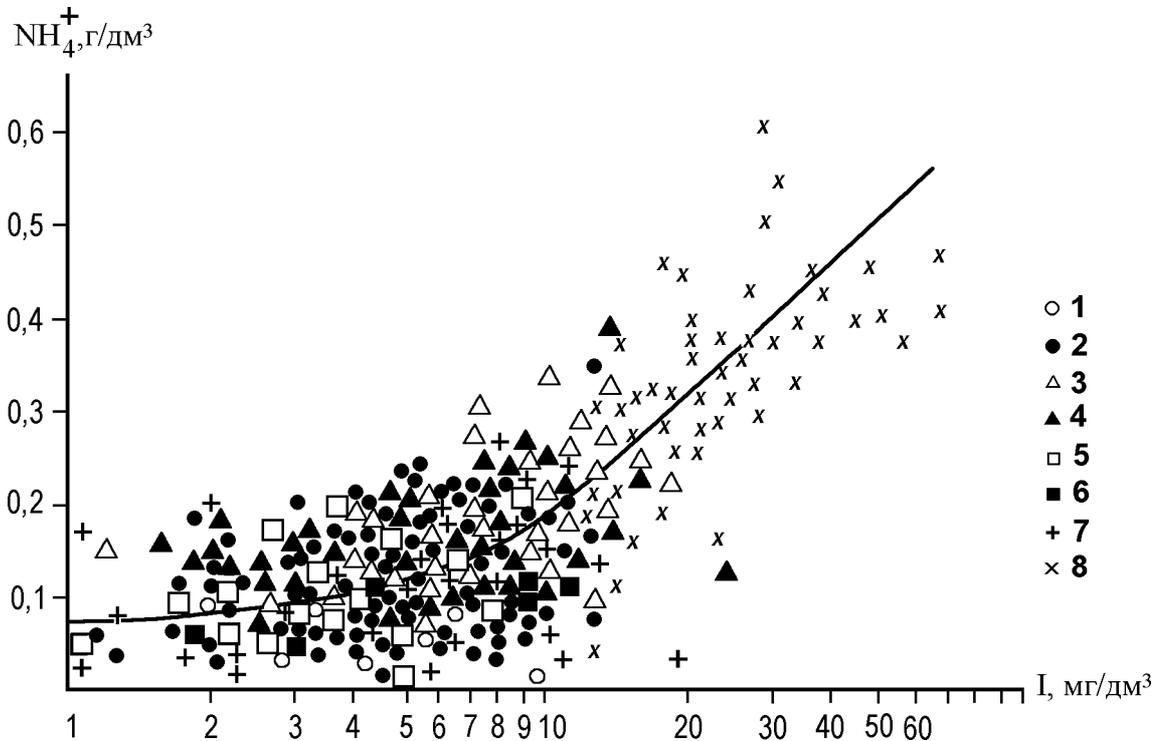


Рис. 18. Связь между содержанием йода и аммония

Условные обозначения см. на рис. 15

Ряд исследователей (В.А. Сулин, Т.Н. Казмина, А.Б. Ронов) относят к источникам поступления йода нефтяные залежи. Однако механизм перехода йода из нефтей в пластовые рассолы и масштабы развития этого процесса в Предуралье пока не изучены. Можно заключить, что сложный характер распределения йода в подземных водах Предуралья обусловлен совокупностью литолого-геохимических, гидрогеодинамических и термобарических условий в подземной гидросфере на всех этапах ее эволюции.

Бор. Как известно, бор — это типичный анионогенный элемент, который способен накапливаться в подземных водах в очень высоких концентрациях. Основные состояния бора в подземных водах — борокислородные соединения (борные кислоты и анионы). Ортоборная кислота (H_3BO_3) — это

труднодиссоциирующее соединение, степень диссоциации которого возрастает при увеличении хлоридности подземных вод и их кислотнo-щелочных свойств. В соленых и рассольных водах концентрация бора (B_2O_3) изменяется в весьма широких пределах — от n до $n \cdot 10^3$ мг/дм³ и более. Высокие концентрации бора в подземных водах определяются его геохимическими и физико-химическими свойствами. Значительная растворимость соединений бора определяет его способность накапливаться в природных водах при их испарительном концентрировании. В условиях древних платформ, содержащих галогенные формации, максимальные концентрации бора ($n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3$ мг/дм³) приурочены к внутрисолевым и подсолевым рассолам.

Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями за поведением бора в процессе искусственного концентрирования морской воды (Галаховская, 1964) и изучением его распределения в водоемах различной степени осолонения, вплоть до эвтонической стадии сгущения (Горбов, 1976). Так, до садки галита бор накапливается наравне с хлором (и бромом) до 50–80 мг/дм³, коэффициент $B/Cl \cdot 10^4$ до 4–4,5. В ходе осаждения галита содержание B_2O_3 резко возрастает (с 66,9 до 274 мг/кг), что вызывает скачкообразное увеличение коэффициента $B/Cl \cdot 10^4$ до 10. С галитом бор не осаждается, поэтому каменная соль содержит минимальные концентрации бора. После садки галита содержание бора возрастает и достигает 400–900 мг/дм³, а отношение $B/Cl \cdot 10^4$ увеличивается до 20 и более (Валяшко, 1965). Некоторая часть бора в процессе сульфатно-хлоридного галогенеза из раствора переходит в твердую фазу солей в виде борных минералов, а также сорбируется коллоидной фракцией пород. По данным О.М. Севастьянова (1983), поведение бора в процессе искусственного концентрирования морской воды согласуется с высокими содержаниями бора в маточной рапе кунгурского солеродного бассейна Южного Предуралья.

В условиях древних платформ, содержащих галогенные формации, высокими концентрациями бора, по мнению С.Р. Крайнова (2004), характеризуются высокоминерализованные первичные седиментогенные рассолы Cl –

Mg–Na и Cl–Mg состава, а также их производные — седиментационно-эпигенетические Cl–Ca–Na и Cl–Na–Ca рассолы. Наиболее высокие средние содержания бора имеют Cl–Mg–Na, Cl–Mg–Ca и Cl–Mg рассолы с минерализацией 320 г/дм³. Это означает, что наиболее вероятной первопричиной высоких концентраций бора в вышеуказанных внутри- и подсолевых рассолах является испарительное концентрирование морских вод.

Диапазон изменения содержания бора (B₂O₃) в подземных водах Предуралья составляет $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^3$ мг/дм³. В меж- и подсолевых рассолах нижней перми максимальные концентрации элемента достигают 1 г/дм³ и более. По мере увеличения глубины залегания рассолов, сопровождающейся ростом их метаморфизации, содержание бора постепенно снижается до 50–5 мг/дм³ в рассолах нижнего карбона, девона и силура, до 28–8 мг/дм³ — в рассолах протерозоя.

В рассматриваемом регионе близкий характер изменений концентраций бора и брома при сгущении морской рапы, казалось бы, дает основание предполагать наличие тесной корреляционной связи между ними и в производных седиментационно-эпигенетических рассолах и обогащенность последних бором. Однако наиболее бромоносные глубокозалегающие рассолы нижнего карбона, девона и верхнего протерозоя Предуралья сильно обеднены бором и, напротив, обогащены им хлоридные натриевые рассолы выщелачивания. Так, в хлоридных натриевых инфильтрогенных рассолах выщелачивания нижнепермских и верхнекаменноугольных пород концентрация бора обычно составляет 300–700 мг/дм³. В рассолах среднего карбона она постепенно снижается до 165–80 мг/дм³, нижнего карбона и девона — до 97–9 мг/дм³. В хлоридных натриево-кальциевых рассолах девона и верхнего протерозоя она снижается до 14,0–0,5 мг/дм³. По нашему мнению, обедненность бором седиментогенных рассолов Предуралья связана с изменениями в геохимическом состоянии «рассол–порода» при процессах метасоматической доломитизации. В результате замены магния рассола на кальций породы бор осаждался кальцием, вытесняемым из карбонатных пород, в виде слаборастворимых кальциевых боратов. Избыток каль-

ция поступал в раствор, а магний и бор накапливались в породе. Благодаря этому в Предуралье метасоматические доломиты оказались до 10 раз богаче бором по сравнению со слабоизмененными разностями карбонатных пород (Поделько, 1982). Эти данные подтверждают выводы, сделанные А.Н. Козиным (1965) о том, что накопление и распределение бора в рассолах Волго-Уральского бассейна регламентируются соотношением в них хлоридов кальция и магния.

Литий, рубидий, цезий. Содержание редких щелочных элементов в океанической воде составляет (мг/дм³): Li 0,15–0,2, Rb 0,12–0,2, Cs 0,0005. В подземных соленых и рассольных водах они накапливаются в значительно больших количествах: литий и рубидий — до $n \cdot 10^2$ мг/дм³, цезий — до $n \cdot 10$ мг/дм³.

К геохимическим типам подземных вод, содержащих максимальные концентрации редких щелочных элементов, относятся: внутрисолевые и надсолевые рассолы галогенных формаций, а также рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин (Крайнов и др., 2004).

В надсолевых хлоридных натриевых рассолах галогенных формаций содержания лития, рубидия и цезия минимальны. Детальные исследования геохимии надсолевых инфильтрационных рассолов самых различных структур показали, что содержание в них не превышает (мг/дм³): лития — 5, рубидия — 2,5, цезия — 0,5. Таких концентраций редких щелочных элементов в рассолах недостаточно для использования в качестве промышленных.

Известны два основных источника поступления щелочных элементов в подземные воды — морские воды и горные породы. При испарительном концентрировании морской воды щелочные элементы могут длительное время сохраняться в растворе. Рубидий и цезий соосаждаются с калийными солями, особенно с карналлитом, литий же способен концентрироваться в рассолах до эвтоники. Экспериментальными исследованиями по испарительному концентрированию морской воды были установлены максимальные концентрации редких щелочных элементов в продуктах ее сгущения (мг/дм³): Li 30, Rb 10, Cs 1. В рассолах природного происхождения и особенно хлоридного каль-

циевого состава содержание редких щелочных элементов гораздо больше. Максимальные концентрации редких щелочных элементов во внутри- и под-солевых метаморфизованных рассолах галогенных формаций очень велики и приближаются (мг/дм^3): Li — к 700, Rb — к 100, Cs — к 10.

В свете современных представлений о формировании седиментационных рассолов считается, что образование в них избыточных концентраций редких щелочных элементов — это результат геохимических взаимодействий с вмещающими породами первичных хлормагниевого рассолов, вследствие чего происходит их метаморфизация в хлоркальциевые рассолы (М.Г. Валяшко, С.И. Смирнов, И.К. Зайцев, С.Р. Крайнов и др.). Примеры таких рассолов известны в Ангаро-Ленском, Припятском, Северо-Каспийском бассейнах и др.

Эти положения подтверждены экспериментальными исследованиями. Именно с процессами взаимодействия седиментогенных рассолов с вмещающими породами связывают и высокие концентрации в этих рассолах лития и рубидия, которые невозможно получить при испарительном концентрировании морской воды.

Известно, что во внутрисолевых рассолах содержание редких щелочных элементов возрастает с ростом их минерализации и концентрации в них калия, кальция и магния. Поэтому максимальные концентрации редких щелочных элементов приурочены к наиболее метаморфизованным рассолам, обладающим максимальными содержаниями Са ($\text{более } 100 \text{ г/дм}^3$) и К ($\text{более } 10 \text{ г/дм}^3$).

Установлено, что основными концентраторами рассматриваемых элементов в земной коре являются терригенные породы. Это связано в первую очередь с тем, что литий, рубидий и цезий являясь типичными катионогенными элементами, сильно подвержены сорбции глинистыми частицами терригенных осадков, несущими отрицательный заряд. Особенно легко они входят в межпакетные пространства минералов гидрослюдисто-монтмориллоновой группы, обладающих наиболее высокими адсорбционными свойствами. По способности к ионообменной сорбции щелочные элементы образуют сле-

дующий ряд: $Cs > Rb > Li$ (Крайнов и др., 2004). Поскольку адсорбционная активность катионов растёт с их валентностью, эти элементы могут вытесняться из поглощенного комплекса в раствор гидратированными двухвалентными катионами (кальцием и магнием).

В результате математико-статистического анализа данных получены средние концентрации редких щелочных элементов в пределах основных нефтегазоносных комплексов рассматриваемого региона (см. табл. 7). Среднее содержание лития в средне-верхнедевонском карбонатно-терригенном комплексе достигает $9,5 \text{ мг/дм}^3$. Из рис. 19 видно, что содержание лития повышается вместе с изменением глубины залегания водоносного комплекса и степени минерализации рассолов, а также в зависимости от состава водовмещающих пород. Высокие концентрации лития отмечены в рассолах артинской рифовой толщи Ишимбаевского Предуралья (Славянова, Голицын, 1970).

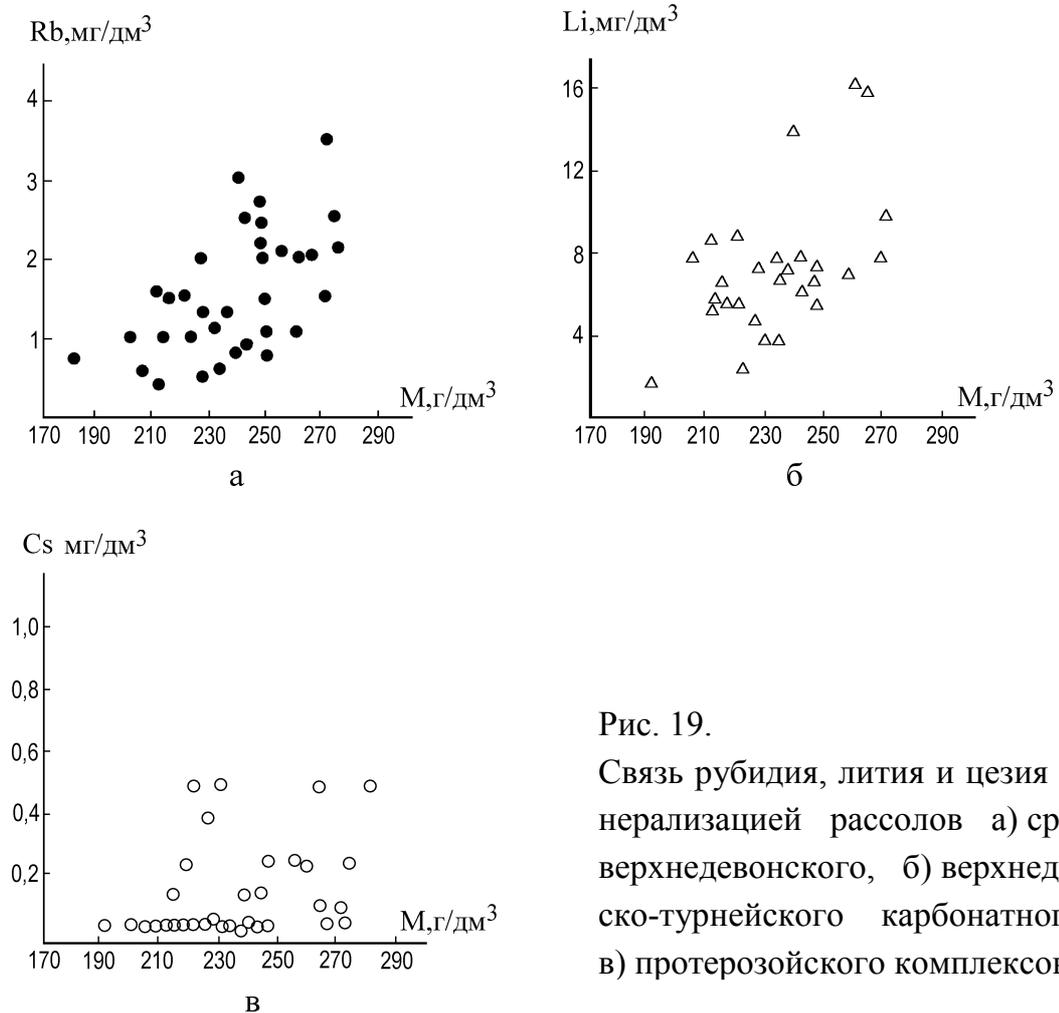


Рис. 19.

Связь рубидия, лития и цезия с минерализацией рассолов а) средне-верхнедевонского, б) верхнедевонско-турнейского карбонатного и в) протерозойского комплексов

Установлено, что обогащенность рассолов редкими щелочными элементами возрастает по мере увеличения глубины залегания вод, сопровождающегося усилением их минерализации и метаморфизации (рис. 20 А).

Подобно литию ведет себя в рассолах и рубидий (рис. 20 Б). К рубидиевым подземным водам можно отнести воды с содержанием $Rb > 3 \text{ мг/дм}^3$. Самые высокие концентрации этого элемента приурочены к рассолам верхнедевонских отложений и составляют в среднем $1,8 \text{ мг/дм}^3$. В отличие от лития и рубидия, наибольшие концентрации цезия обнаружены в рассолах, приуроченных к турнейским и визейским отложениям нижнего карбона, в которых они в среднем составляют $0,1-0,2 \text{ мг/дм}^3$.

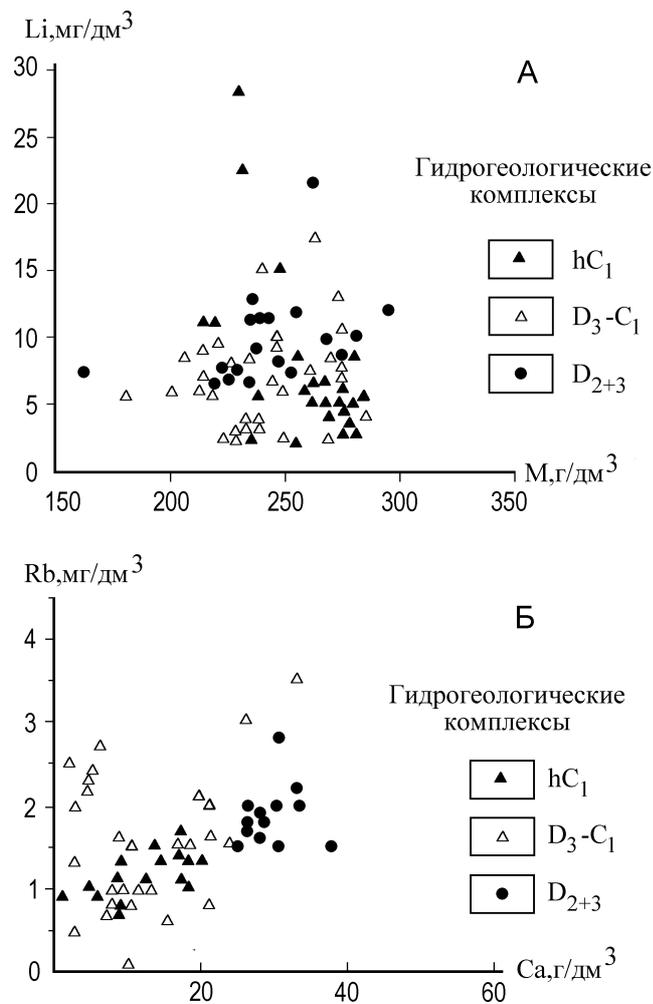


Рис. 20. Связь между содержанием: А — лития и минерализацией рассолов, Б — рубидия и кальция

Вертикальная гидрогеохимическая зональность Южного Предуралья заключается в увеличении с глубиной минерализации подземных рассолов и их метаморфизации в прямом направлении (накоплении кальция). Одновременно происходит увеличение концентраций ряда микроэлементов, достигающих максимальных величин в глубоких метаморфизованных рассолах хлоркальциевого типа. Как было отмечено ранее, мощность подзоны высокометаморфизованных хлоркальциевых рассолов в Предуральском прогибе составляет 5–7 км, а содержание CaCl_2 достигает 40–50% и более.

Стронций. Геохимия стронция в седиментогенных рассолах подобна геохимии кальция. Происхождение высоких содержаний этого элемента нельзя связать с испарительным концентрированием морской воды. Как и кальций, стронций осаждается и сорбционно соосаждается уже на первых стадиях испарительного концентрирования морской воды, поэтому в ходе такого концентрирования не происходит увеличения его содержания. С процессами массопередачи «рассол–порода» связана и геохимия стронция. Таким образом, высокие концентрации стронция необходимо связывать с процессами взаимодействия в этой системе. То есть первичные седиментогенные маточные рассолы (Cl-Na-Mg , Cl-Mg-Na , Cl-Mg), не испытавшие метаморфизации в породах, содержат минимальные концентрации стронция и, напротив, наиболее метаморфизованные седиментационно-эпигенетические рассолы обогащены стронцием. В соответствии с увеличением глубины залегания и степени метаморфизации рассолов изменяется и концентрация Sr. В исследуемом регионе стронций, благодаря близким с кальцием физико-химическим свойствам, накапливается в подземных рассолах. Максимальные концентрации стронция характерны для наиболее высокометаморфизованных глубокозалегающих хлоркальциевых рассолов терригенного девона платформенной части Башкирского Предуралья (Туймазинская, Шкаповская, Знаменская площади и др.) — 780–880 мг/дм³ и терригенного карбона (Арланская группа месторождений) — 350–400 мг/дм³. Корреляционная связь стронция с кальцием и бромом весьма тесная ($r > 0,9$) (рис. 21 А, Б).

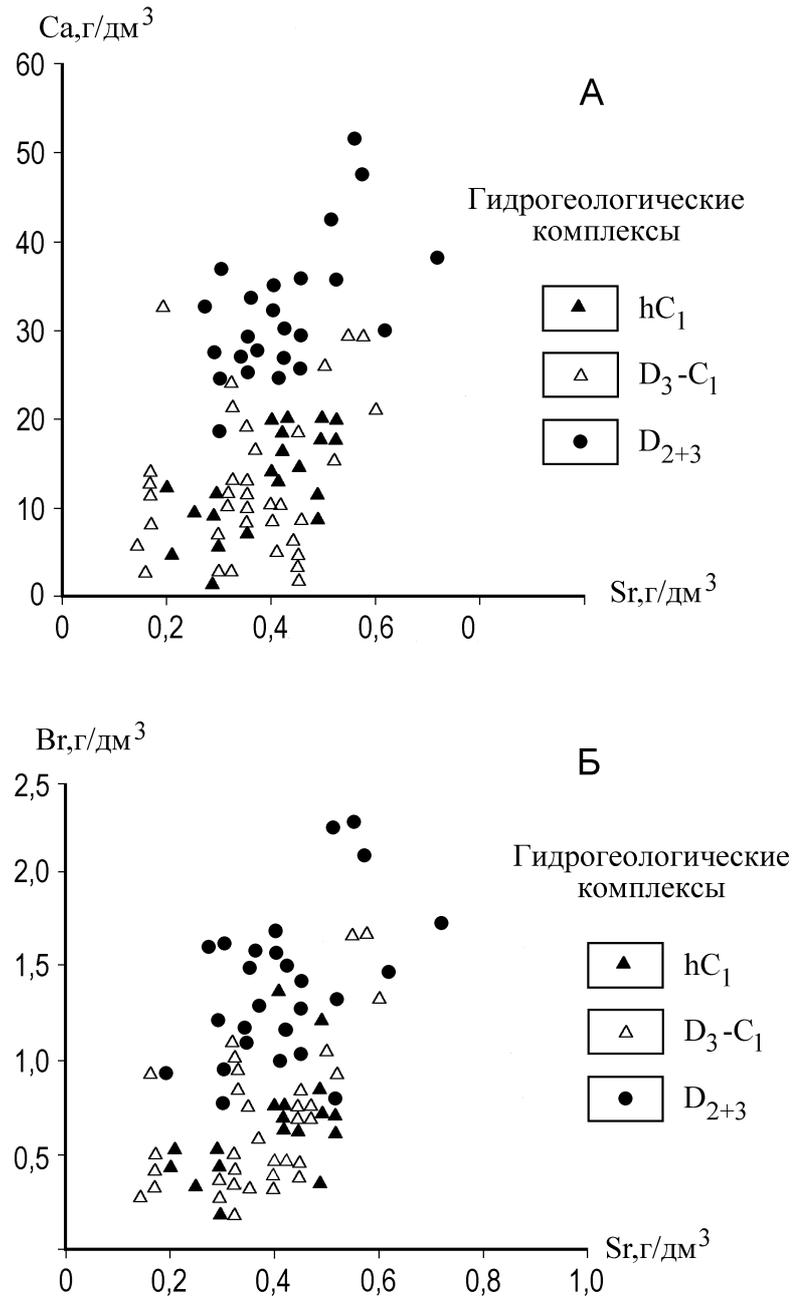


Рис. 21. Связь между содержанием: А — кальция и стронция, Б — брома и стронция

Изучение геохимических особенностей поведения редких щелочных элементов в рассолах Башкирского Предуралья расширяет возможности использования некоторых их типов в качестве комплексного минерального сырья. Таким геохимическим типом подземных вод являются хлоркальциевые рассолы, приуроченные к каменноугольным, девонским и верхнепротерозойским отложениям, мощностью до 3 км и более.

Исследователи по-разному оценивают эксплуатационные возможности того или иного гидрогеологического комплекса Волго-Уральского региона как источника промышленных вод. Нам представляется, что в благоприятных гидрогеологических условиях на месторождении промышленных вод возможна эксплуатация нескольких комплексов (C_{1v} , D_3-C_{1t} , D_{2+3}), залегающих на различной глубине (как это делается на Краснокамском месторождении промышленных вод). На концентрацию микроэлементов негативное воздействие оказывает закачка пресных и различного рода сточных вод для поддержания пластового давления при разработке нефтяных месторождений.

Глава 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССОЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЯХ И БАЛЬНЕОЛОГИИ

Исследование и использование гидроминеральных ресурсов является составной частью основных направлений современной гидрогеологической науки и практики, в связи с все возрастающей потребностью в этих ресурсах в различных областях и сферах промышленности, медицины и народного хозяйства.

В разработку учения о промышленных водах как источника гидроминерального сырья большой вклад внесли такие исследователи как Б.Н. Архангельский, Л.С. Балашов, Е.А. Басков, С.С. Бондаренко, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, А.В. Кудельский, С.Р. Крайнов, Г.В. Куликов, Е.В. Пиннекер, Е.В. Посохов, Н.И. Толстихин и другие. Вопросам распространения, геохимии и формирования промышленных вод в пределах Предуралья и сопредельных регионов Русской платформы посвятили свои исследования в различные годы Р.Ф. Абдрахманов, С.С. Бондаренко, М.И. Зайдельсон, В.А. Кирюхин, В.А. Кротова, Б.В. Озолин, К.Е. Питьева, Н.А. Плотников, А.Я. Гаев, И.Н. Шестов, В.Г. Попов, Г.П. Якобсон и др.

В недрах Башкирского Предуралья заключены значительные запасы минеральных промышленных вод различного ионно-солевого состава, содержащих кондиционные количества Br, I, K, B, Sr, Li, Rb и Cs. Соответственно различаются воды — бромные, йодные, йодобромные, стронциевые, литиевые и т.д. Нередко в рассолах промышленно ценные компоненты присутствуют совместно, что позволяет рассматривать их как поликомпонентное гидроминеральное сырье.

Исследуемая территория в гидрогеологическом отношении, как указывалось выше, отвечает восточной части Волго-Уральского артезианского бассейна. Основными резервуарами промышленных рассолов служат нефте-

газоносные терригенные и карбонатные породы девона и карбона. Они имеют широкое развитие в пределах рассматриваемой территории, нередко достаточную и устойчивую водообильность. В качестве перспективных на промышленные воды можно рассматривать и верхнепротерозойские (бавлинские) терригенные отложения платформенной части территории.

Проблема использования промышленных вод носит многогранный комплексный характер. Основными аспектами ее являются следующие: распределение промышленно ценных компонентов в рассолах; производительность продуктивных гидрогеологических комплексов осадочной толщи (эксплуатационные ресурсы рассолов); геоэкологические условия разработки месторождений (в т.ч. условия утилизации отработанных вод).

Особенности распределения и накопления промышленно ценных компонентов региона подчинены вертикальной гидрогеохимической зональности. Большинство микроэлементов, исключая бор и йод, накапливается в крепких хлоркальциевых рассолах, образующих выдержанную в пространстве зону мощностью до 2–3 км и более. Гидрогеохимическая зональность Южно-Уральского бассейна заключается в увеличении с глубиной минерализации подземных рассолов и их метаморфизации в прямом направлении (накоплении кальция). Одновременно происходит увеличение концентраций ряда микроэлементов, достигающих максимальных величин в глубокометаморфизованных седиментогенных рассолах хлоркальциевого типа. Так, максимальные концентрации брома (до 2,2 г/дм³) и стронция (500–800 мг/дм³) приурочены к весьма крепким и сверхкрепким азотно-метановым и метановым хлоридным кальциево-натриевым рассолам, а йода (50–80 мг/дм³) — к хлоридным натриевым рассолам. Мощность подзоны высокометаморфизованных хлоркальциевых рассолов составляет 5–7 км и более (Бельская впадина), а содержание CaCl₂ 40–50% экв и более. Источником промышленных вод в Башкирском Предуралье служат подкунгурские гидрогеологические комплексы мощностью свыше 1–2 км, входящие в состав нижнего гидрогео-

логического этажа. Выделены следующие перспективные гидрогеологические комплексы: D_{2+3} , D_3-C_{1t} и C_{1v} .

Средне-верхнедевонский карбонатно-терригенный гидрогеологический комплекс (D_{2+3}) общей мощностью до 150–200 м залегает на глубине 1,5–1,9 км. В составе комплекса выделяется до 5 пластов водоносных песчаников и алевролитов, разделенных относительно водоупорными глинистыми породами. Мощность отдельных песчаниковых пластов изменяется от нескольких до 20–30 м, а в сумме достигает 50–60 м. Пористость их от 10 до 25%, проницаемость 0,1–1 Д и более. Величина пластового давления составляет 200–220 атм. Статические уровни рассолов находятся на отметках от +15 ÷ –105 м. Наиболее высокой водообильностью комплекс обладает в пределах Татарского свода (пл. Шкаповская и Туймазинская). Комплекс содержит рассолы хлоридного кальциево-натриевого (натриево-кальциевого) состава с минерализацией до 280–330 г/дм³ (рис. 22). Газовый состав рассолов азотно-метановый. Термогеохимическая среда имеет следующие показатели: Eh от –100 до –300 мВ, pH 5,9–7,0, T 30–40°C. Средние содержания редких элементов в пределах указанных выше водоносных комплексов составляют (мг/дм³): Вг и К — 1200–1300, I — 5–6, Li — 6–10, Cs — 0,1–0,2, Rb — 1,3–1,8, Sr — 320–360 (Носарева, 2000).

Верхнедевонско-нижнекаменноугольный карбонатный гидрогеологический комплекс (D_3-C_{1t}). Общая мощность комплекса в платформенной части — 300–500 м, в Юрюзано-Сылвенской депрессии — 300–950 м, в Бельской депрессии — 250–500 м. Глубина залегания кровли на платформе 1,0–1,7 км. Статические уровни напорных рассолов устанавливаются на отметках +5 ÷ +35 м. В целом для комплекса в любой части его разреза лучшими коллекторскими свойствами обладают породы бортовой зоны (рифовые и сопутствующие им известняки), а худшими — тонкослоистые известняки депрессионных фаций. Пористость коллекторов колеблется от 0,1 до 28%, проницаемость от долей до 1,0–2,14 Д. На ряде участков комплекс имеет высокую водообильность, связанную с наличием зон интенсивной трещиноватости и

палеокарста. Минерализация хлоркальциевых рассолов достигает $250\text{--}300\text{ г/дм}^3$ ($r_{\text{Na}/r_{\text{Cl}}}$ в среднем 0,77). Средние содержания микроэлементов (мг/дм^3): брома — $400\text{--}600$, калия — $1300\text{--}1400$, йода — $7\text{--}8$, лития — 8 , стронция — 320 , рубидия — $1,4$, цезия — $0,2$.

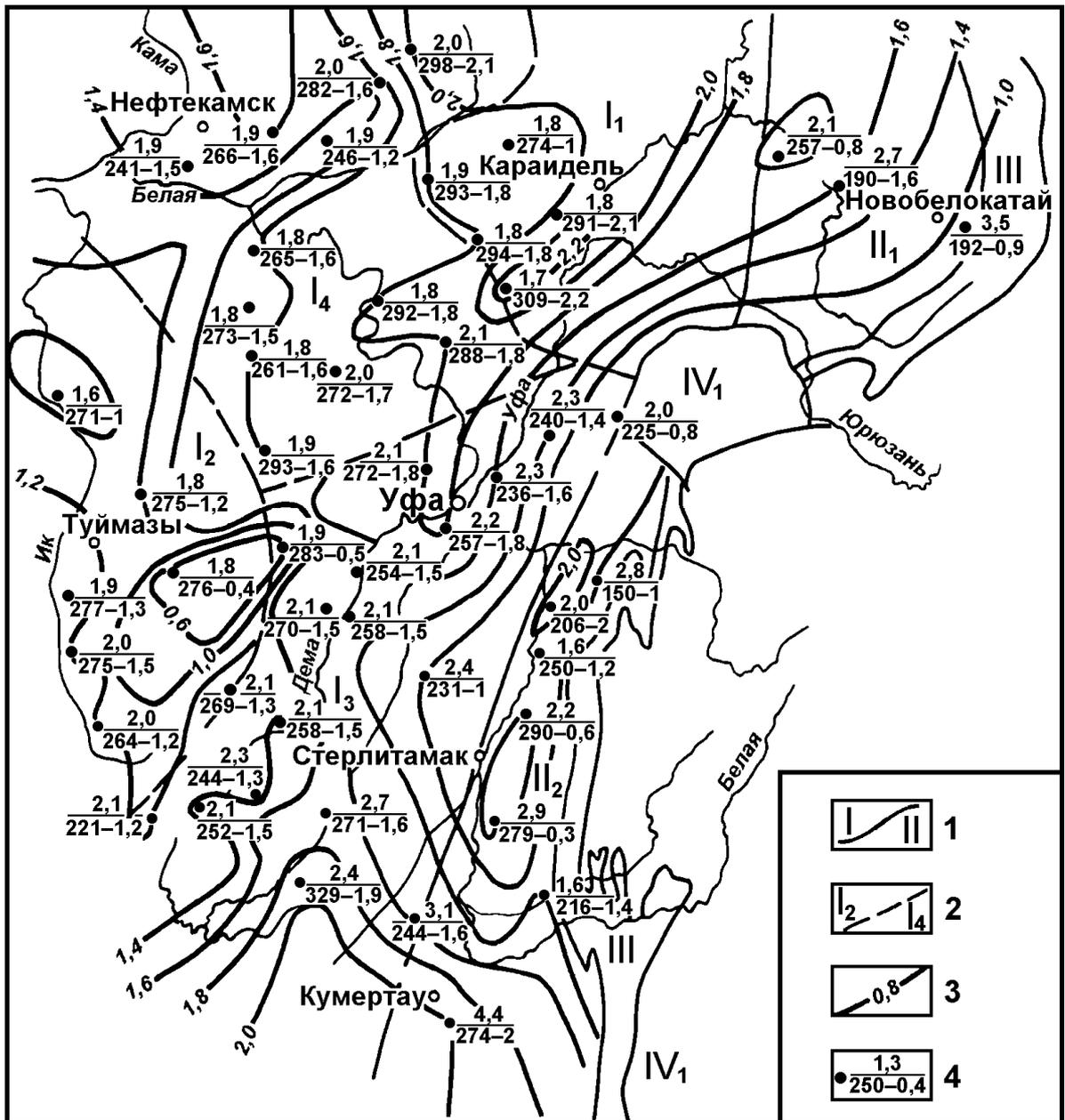


Рис. 22. Карта бромности рассолов средне-верхнедевонского терригенного комплекса (Попов, 1985)

1–2 — границы тектонических элементов первого и второго порядков (см. рис. 3); 3 — изолиния концентрации брома, г/дм^3 ; 4 — скважина: в числителе — глубина опробования, км, в знаменателе — минерализация рассолов (г/дм^3) и концентрация в них брома (г/дм^3)

Нижнекаменноугольный терригенный гидрогеологический комплекс (C_{IV}) развит преимущественно в северо-западной части региона (Верхне-Камская и Бирская впадины), где его мощность 40–100, иногда до 180 м. Глубина залегания кровли комплекса 1,2–1,3 км (табл. 10). Рассолы обладают высоким напором: положение статического уровня рассолов определяется абсолютными отметками +20 ÷ –40 м. Суммарная мощность пластов-коллекторов, представленных песчаниками и алевролитами, изменяется от 5 до 60 м. Наиболее высокими коллекторскими свойствами (пористость 10–37%, проницаемость 5–13 Д) отличаются песчаники, залегающие в нижней части комплекса. Воды обладают высоким напором, пластовые давления в терригенной толще нижнего карбона составляют 100–140 атм. Притоки рассолов, по данным бурения на нефтедобывающих площадях месторождений Арланской группы, от 150 до 400 м³/сут при снижении пластового давления на 5–30 атм (коэффициент продуктивности 5–60 м³/сут·атм). При полной сработке столба воды в скважинах возможно дебиты составят 1000–2000 м³/сут и более. По составу рассолы хлоридные натриевые и кальциево-натриевые с минерализацией в среднем 250–270 г/дм³ (CaCl₂ 10–20%, 30–60 г/дм³, а только Ca 10–20 г/дм³). Средние концентрации микроэлементов (мг/дм³): брома 400–500, калия 1100–1200, стронция 300–400, йода до 20, лития 5–10. Среди водорастворенных газов преобладает азот (64–92%), Eh от –100 до –400 мВ, pH 5,4–7, T 20–25°C.

Эксплуатация указанных выше комплексов возможна путем создания водозаборов из 20–25 скважин, оборудованных на рассолоносные горизонты девона и карбона, с суммарной производительностью около 10000 м³/сут и более.

Подобная совместная эксплуатация водоносных комплексов осуществляется на Краснокамском месторождении промышленных вод в районе г. Перми. Здесь до глубины 1000 м развиты сульфидные йодо-бромные хлоридные натриевые рассолы, которые глубже в зоне весьма затрудненного водообмена сменяются азотно-метановыми йодо-бромными хлоридными кальциево-натриевыми рассолами с минерализацией до 270 г/дм³. Притоки подземных вод

Таблица 10

Химический состав рассолов нижнекаменноугольного триригенного комплекса

№№ п/п	Номер скважины, нефтеразведочная площадь	Интервал опробова- ния, м	Индекс горизонта	Минера- лизация, г/дм ³	рН	Компоненты, мг/дм ³					
						HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
1	3504, Воядинская	–	C ₁ bb	276	5,1	9,2	9,5	170200	17600	3890	82700
2	1360, Югомапш-Максимовская	–	C ₁ bb	275	5,4	30,5	13,6	170200	18200	4990	80000
3	1547, Татышлинская	–	C ₁ bb	279	2,7	н.о.	11,5	173700	17400	6690	80000
4	8384, Вятская	1548-1552	hC ₁	269	3,3	н.о.	637	164900	11700	3100	87500
5	277, Орѣбашская	1376-1444	C ₁ bb	261	6,4	153	118	161300	16400	–	77700
6	41, Четырманская	1380-1444	C ₁ tl	275	4,3	н.о.	96,7	170200	18300	4990	79900
7	389, Игровская	1372-1440	C ₁ rd+tl	275	6,4	104	541	170200	17200	6140	79300
8	521, Кузбаевская	1374-1444	C ₁ tl	267	4,1	н.о.	429	164900	18400	4860	76800
9	2837, Бураевская	1380-1434	C ₁ tl	284	3,9	н.о.	441	175500	20200	5230	80900
10	7430, Саузбашевская	1290-1292	C ₁ tl+bb	238	6,6	36,6	71,6	146800	14700	3770	71200
11	68, Наратовская	1343-1353	C ₁ bb	278	6,4	18,3	16,5	170200	9020	2680	94900
12	492, Арланская	1242-1269	C ₁ tl+bb	237	6,8	91,5	632	145200	9420	2920	78100
13	4903, Новоказинская	1268-1270	C ₁ bb	279	6,1	6,1	864	170200	9920	2860	94000
14	6098, Юсуповская	1284-1309	C ₁ bb	279	6,0	48,8	616	170200	8820	2680	95000
15	1414, Кувашская	1397-1399	C ₁ bb	228	4,3	6,1	355	140300	9620	3280	73800
16	296, Яркеевская	1303-1305	C ₁ bb	235	6,6	85,4	596	143500	7510	2800	79400
17	966, Сайтовская	1396-1414	C ₁ bb	228	6,8	104	830	138600	5910	1950	79800
18	1006, Мелеузовская	1256-1261	C ₁ bb	233	6,5	24,4	18,1	143500	10600	3590	74100
19	1400, Кувашская	1339-1341	C ₁ bb	268	6,4	97,6	886	163100	9220	2680	90000
20	11, Туймазинская	1226-1229	C ₁ bb	255	6,4	207	819	156900	12400	4990	77800
21	297, Уршакская	2109-2114	C ₁ tl	275	7,2	85,4	4310	165100	4810	243	10200
22	114, Знаменская	1542-1548	C ₁ bb	219	6,8	104	700	135400	13900	4800	63100

по отдельным скважинам из трещинно-карстовых горизонтов достигают 1000–3000 м³/сут. Они с успехом используются как йодо-бромное сырье на Краснокамском месторождении уже свыше 50 лет (Шестов, Шурубор, 2000).

Как нам представляется, на базе эксплуатации коллекторов указанных выше комплексов возможна организация комплексного химического производства с целью переработки гидроминерального сырья, извлечения и использования ценных микрокомпонентов в промышленности рассматриваемого региона.

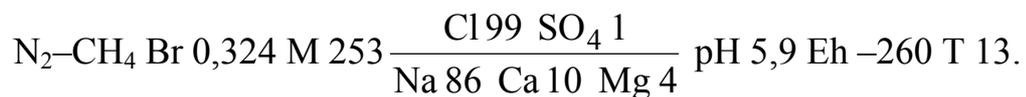
Хлоридные воды Башкирского Предуралья представляют определенный интерес и в бальнеологии. К таким типам вод относятся: воды, связанные с газовым составом — сероводородные и азотно-метановые рассолы, связанные с микрокомпонентным составом — бромистые, йодистые, радоновые и др. (Абдрахманов, Попов, 1999).

Сероводородные воды представляют большую ценность в бальнеологическом отношении. Рассматриваемые воды приурочены к различным литолого-стратиграфическим комплексам палеозоя. Минерализация, ионно-солевой и микрокомпонентный состав вод и содержание в них сульфидов отличаются разнообразием. Среди них наибольший интерес представляют хлоридные натриевые воды ($M > 36$ г/дм³, H₂S до 1 г/дм³ и более) Усть-Качкинского, Ишимбайского и Красноусольского типов, имеющие региональное распространение. В Предуралье к такому типу вод можно отнести хлоридные натриевые и кальциево-натриевые соленые воды (до 36 г/дм³) и слабые рассолы (36–155 г/дм³). На платформе они встречаются в виде очагов, приуроченных к долинам рек Камы и Белой, в пределах которых происходит разгрузка глубинных рассолов в верхнепермские горизонты. В Предуральском прогибе хлоридные натриевые воды тяготеют к зонам дизъюнктивных нарушений. В их солевом составе присутствуют NaCl (50–90% экв), CaCl₂ (20–40% экв), а в микрокомпонентном — Br (до 360 мг/дм³) и I (до 250 мг/дм³). Аналогами могут служить хлоридные натриевые воды Мирского, Минского, Нижне-Сергинского типов, кальциево-

натриевые Друскининкайского типа, которые используются для лечебно-питьевых целей. Установленные в Волго-Уральском бассейне хлоридные воды обычно имеют значительно более высокую минерализацию, поэтому могут использоваться в разбавленном виде для бальнеологии.

Для нижнепермских отложений характерны поликомпонентные сероводородные борные бромные хлоридные натриевые воды. На платформе воды этого типа залегают на глубинах 100–1000 м и имеют температуру 20°C. Наиболее крепкие рассолы (250–300 г/дм³) развиты в пределах моноклиналиного склона платформы и в Верхне-Камской впадине. В южной ее части и в Бирской седловине диапазон концентрации солей в них значительно шире (36–250 г/дм³). Коэффициент r_{Na}/r_{Cl} 0,7–1,0, содержание CaCl₂ достигает 38%. Газовый состав нижнепермских отложений Бирской впадины представлен азотом (26–57%), метаном (41–66%), тяжелыми углеводородами (до 5%) и сероводородом (до 0,4–0,9%). В рассолах повсеместно присутствуют бром (до 500 мг/дм³), йод (до 12 мг/дм³) и бор. В Бельской впадине поликомпонентные сероводородные борные йодобромные хлоридные натриевые рассолы характеризуются высокими концентрациями брома (до 830 мг/дм³), йода (до 90 мг/дм³) и бора. Минерализация рассолов обычно составляет 250–290 г/дм³.

В бальнеолечебнице НГДУ «Южарланнефть» для ванн используются рассолы следующего состава:



Сульфидные бром-борные рассолы выведены с глубины 316–325 м из загипсованных известняков ассельско-артинского возраста, а бромные — с глубины 1265–1275 м из визейских песчаников нижнего карбона.

Поликомпонентные сероводородные борные йодобромные хлоридные натриевые рассолы установлены и в нижнепермских отложениях Бельской

впадины. Они отличаются высокими концентрациями H_2S (до 1 г/дм^3 и более), брома (до 830 мг/дм^3), йода (до 90 мг/дм^3) и бора. Минерализация рассолов обычно составляет $250\text{--}290 \text{ г/дм}^3$, но в структурах кинзебулатовского типа снижается до $100\text{--}36 \text{ г/дм}^3$. Коэффициент rNa/rCl $0,7\text{--}1,0$, содержание $CaCl_2$ достигает 38%.

С увеличением глубины, сопровождающимся снижением подвижности подземных вод и ростом их метаморфизации (концентрация $CaCl_2$), содержание сульфидов закономерно снижается до полного исчезновения в терригенных породах нижнего карбона – верхнего девона. В известняках и доломитах верхнего и среднего карбона содержание H_2S в среднем составляет около 300 мг/дм^3 . В терригенных нижнекаменноугольных отложениях сероводород в составе водорастворенных газов определяется довольно редко. Глубина залегания сульфидных вод в этом комплексе в пределах нефтеразведочных площадей Татарского свода (Туймазинская, Балтаевская, Копейкубовская, Арланская, Шакшинская и др.) составляет $1,1\text{--}1,3 \text{ км}$. По составу они хлоридные натриевые и кальциево-натриевые с концентрацией солей $180\text{--}300 \text{ г/дм}^3$, в среднем $250\text{--}270 \text{ г/дм}^3$. Величина отношения rNa/rCl изменяется от $0,61$ до $0,93$, концентрация брома $200\text{--}600 \text{ мг/дм}^3$.

В карбонатных каменноугольных отложениях сульфидные воды известны на Красноусольском месторождении, расположенном во внутренней зоне Бельской впадины. По составу они хлоридные натриевые с минерализацией до 70 г/дм^3 , содержание H_2S до $70\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$.

Еще более редки находки сероводорода в рассолах терригенного девона (пл. Шкаповская, Балтаевская, Серафимовская и Константиновская). Глубина залегания комплекса здесь составляет $1,8\text{--}2,1 \text{ км}$. По составу рассолы хлоридные кальциево-натриевые с минерализацией $260\text{--}280 \text{ г/дм}^3$ (rNa/rCl $0,5\text{--}0,7$, $CaCl_2$ до $25\text{--}40\%$ экв).

Главная роль в формировании сульфидных вод Предуралья принадлежит процессам биохимической сульфатредукции. Реализация их в карбонат-

ных нижнепермских средах обеспечивается благодаря сочетанию ряда факторов: 1) наличия гипсово-ангидритовых пород, являющихся источником поступления сульфатов в подземные воды; 2) подвижности подземных вод; 3) обогащенности карбонатных коллекторов ОВ (битумы, нефть, CH_4); 4) слабого развития содержащих закисное железо глинистых пород; 5) параметрам среды обитания сульфатвосстанавливающих микроорганизмов ($T < 20^\circ\text{C}$, $P < 10$ МПа, $E_h -10 \div -430$ мВ, $\text{pH } 5-7$).

Бальнеологический интерес представляют борные (B_2O_3 не менее 35 мг/дм³) рассолы, связанные с карбонатными нижнепермскими и каменноугольными отложениями. Минерализация их обычно составляет $100-220$ г/дм³. При разбавлении рассолов в 2–3 раза до уровня $50-70$ г/дм³ содержание B_2O_3 будет равным $50-200$ мг/дм³. В этих рассолах бор ассоциирует с сероводородом, бромом и йодом. Напротив, количества бора в азотно-метановых рассолах девона недостаточно для приготовления бальнеологических ванн. В табл. 11–12, дана характеристика рассолов, используемых в бальнеологических целях в здравницах Башкортостана и сопредельных территорий.

Азотно-метановые бромные рассолы с минерализацией $250-300$ г/дм³, не содержащие H_2S , повсеместно распространены в терригенных комплексах среднего – верхнего девона и нижнего карбона, а также в карбонатных франско-турнейских отложениях, залегающих на глубине свыше $1,2-1,5$ км. Даже при десятикратном разбавлении количество Br в них останется на уровне $50-120$ мг/дм³, т.е. существенно выше минимальной концентрации Br в бальнеологических бромных водах. Иногда азотно-углеводородные рассолы палеозоя содержат в кондиционных количествах как бром, так и йод, и являются, таким образом, бикомпонентными — йодобромными. Высокая бальнеологическая ценность их подтверждается лечебной практикой на курорте «Усть-Качка» в Пермском крае.

Таблица 11

**Химический состав минеральных промышленных (бальнеологических) рассолов Башкирского Предуралья
(по данным Р.Ф. Абдрахманова, В.Г. Попова, 1999)**

Место взятия пробы, глубина, м	Водовмещающая порода, ее возраст	Минерализация, г/дм ³	Ингредиенты, мг/дм ³ , % экв.						Индекс воды
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	
Скв., с. Яныбаево, 20–85	Песчаники, известняки P _{1a}	2,6	207,4	2,5	1490,0	198,4	48,6	724,7	Cl ^{CaNa}
			7,5	0,1	92,4	21,8	8,8	69,4	
Скв., с. Саклово, 210	Песчаники P _{2u}	6,6	402,7	999,0	2904	982,0	120,4	1159	Cl ^{CaNa}
			6,0	19,1	74,9	44,8	9,1	46,1	
Скв., дер. Якупово	Конгломераты P _{2kz+t}	7,0	285,6	335,0	3813	116,2	147,1	2328	Cl ^{CaNa}
			3,9	5,8	90,3	4,9	10,1	85,0	
Скв., с. Большое Туганеево, 95–150	Песчаники, аргиллиты P _{2u}	11,7	204,3	1470	5776	765,5	206,7	3260	Cl ^{Na}
			1,7	15,6	82,7	19,9	8,6	71,5	
Скв., с. Русский Ангасяк, 27	Алевролиты P _{2u}	13,7	109,8	1724	7021	1208	246,0	3632	Cl ^{Na}
			0,8	15,2	84,0	25,6	7,4	67,0	
Скв., с. Бураево	Песчаники P _{2u}	14,0	82,4	2051	6851	903,8	293,1	3867	Cl ^{CaNa}
			0,6		81,4	19,0	10,2	70,8	
Скв., дер. Балтика, 60–73,2	Известняки P _{1k}	14,6	54,9	1621	7972	1002	474,2	3526	Cl ^{Na}
			0,4	13,9	85,7	20,7	16,1	63,2	
Скв., с. Русский Ангасяк, 76	Алевролиты P _{2u}	81,4	70,1	1286	49700	5904	1821	22620	Cl ^{CaNa}
			0,1	1,9	98,0	20,6	10,5	68,9	
Скв., с. Русский Ангасяк, 84	Алевролиты P _{2u}	109,1	42,7	1321	67000	7580	2568	30550	Cl ^{CaNa}
			–	1,4	98,6	20	11	69	

Таблица 12

**Химический состав сульфидных вод Волго-Уральского бассейна
(по материалам Р.Ф. Абдрахманова, В.Г. Попова, 1999)**

Место взятия пробы, глубина, м	Водовмещающая порода, ее возраст	Минера- лизация, г/дм ³	Ингредиенты, мг/дм ³ , %						H ₂ S+HS ⁻ , мг/дм ³	Ин- декс воды
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	N ⁺ +K ⁺		
Курорт «Ключи», Пермская обл., 400–600	Известняки P _{1as}	27,6	1620 5,7	1500 6,7	14470 87,6	260,0 2,8	730 12,9	9030 84,3	419,9	Cl ^{Na}
дер. Николашкино, Татарстан, 263–293	Известняки P _{1a}	41,6	128,0 0,3	5252 15,7	20730 84,0	1481 10,6	337,0 4,0	13680 85,4	585,0	Cl ^{Na}
дер. Ямады, Башкортостан	Известняки, доломи- ты P _{1a}	53,4	152,5 0,2	1500 3,4	32050 96,4	3166 17,8	1532 13,4	15000 68,8	184,0	Cl ^{Na}
Алексеевская площадь, Башкортостан, 906–920	Известняки P _{1s+a}	59,9	51,3 0,1	7700 15,8	29960 84,1	1170 5,8	722,2 6,2	20350 83,0	150,0	Cl ^{Na}
г. Уфа, санаторий «Зеленая Роцца», 140–460	Известняки, доломи- ты P _{1 s+a}	76,1	527,6 0,7	4521,0 7,2	42530 92,1	1948 7,5	1250 7,9	25320 84,6	210,0	Cl ^{Na}
Куединская площадь, Пермская обл., 170–600	Известняки P _{1a}	97,5	490,0 0,5	2980 3,7	57020 95,8	3140 9,3	1260 6,2	32610 84,5	284,6	Cl ^{Na}
Дер. Тубан-Куль, Башкортостан, 180–271	Известняки P _{1 s+a}	95,7	339,0 0,3	2780 3,5	56200 96,2	1990 6,0	1210 6,0	33200 88,0	53,0	Cl ^{Na}
Шалтинская площадь, Оренбургская обл., 511–590	Известняки P _{2 kz}	134,3	582,0 0,4	5516 5,3	73130 94,3	2240 5,1	7025 3,9	45790 91,0	105,0	Cl ^{Na}
Алябьевская площадь, Оренбургская обл., 906–920	Известняки P _{1as-a}	181,0	408,0 1,2	4751,0 2,2	106000 96,6	3098 5,0	988,0 2,6	65750 92,4	165,0	Cl ^{Na}
Илишевская площадь, Башкортостан, 367	Известняки P _{1s}	241,0	474 0,2	1074,0 0,5	148200 99,3	11510 11,2	4399 5,4	75280 83,4	278,0	Cl ^{Na}
г. Ишимбай, Башкортостан, 625–810	Известняки P _{1as-a}	272	187,3 0,1	1139 0,5	165200 99,4	7280 7,7	3371 5,9	94410 86,4	302,6	Cl ^{Na}
г. Октябрьский, Башкортостан, 1345–1385	Известняки D _{3fm1}	278	183 0,1	836 0,4	170300 99,5	10820 11,2	3286 5,4	92470 83,4	129–185	Cl ^{Na}

Известно, что бромные, йодобромные воды — это одна из наиболее используемых в России групп лечебных вод. Для бальнеологических целей (приготовления лечебных ванн) допускается использование йодобромных рассолов с концентрацией солей до 100–150 г/дм³. В настоящее время в бальнеолечебнице г. Октябрьского применяется йодо-бромные рассолы, добываемые из карбонатных отложений верхнего девона (см. табл. 8). Формула их состава следующая (мг/дм³):

$$\text{M 278} \frac{\text{Cl 100}}{\text{Na 84 Ca 11 Mg 5}} \text{H}_2\text{S 129–185, Br 589, I 11,8, pH 5,8 Eh –235.}$$

В бальнеолечебнице «Южарланнефть» для наружных целей используются рассолы, полученные из нижнекаменноугольных отложений Бирской впадины, при их 2–3-кратном разбавлении (мг/дм³):

$$\text{M 276} \frac{\text{Cl 100}}{\text{Na 87 Ca 9 Mg 4}} \text{Br 290, I 22, pH 5,9 Eh –260 T 12,5.}$$

В рассолах этих здравниц йод ассоциирует с бромом.

Сульфидные рассолы близкого состава (бромные, йодобромные) вскрыты и используются в Красноусольске и на курорте Усть-Качка, в Краснокамске Пермского края и др. (В.В. Иванов и др., 1974).

Башкирское Предуралье обладает значительными запасами и благоприятными условиями добычи бальнеологических сульфидных бромных (йодобромных) рассолов, которые вместе с минеральными питьевыми водами являются надежной базой для расширения санаторно-курортной сети в регионе. В настоящее время их использование в Республике Башкортостан еще далеко не соответствует потенциальным возможностям подземной гидросферы; на базе их функционирует лишь ограниченное число здравниц (НГДУ «Арланнефть», «Южарланнефть», «Октябрьскнефть», АНК «Башнефть», «Светлый Ключ», «Красноусольский»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследования формирования и геохимических особенностей рассолов региона отражены в следующих положениях:

1. Систематизированы и проанализированы основополагающие данные по вертикальной гидрогеохимической, газогидрогеохимической и гидрогеодинамической зональностям региона, контролирующим распределение минеральных промышленных и лечебных вод в осадочном чехле бассейна.

2. Выделены и охарактеризованы основные геохимические и генетические типы хлоридных рассолов, установлены пространственно-временные закономерности их размещения в палеозое и позднем протерозое. Генетически и геохимически связанные с твердой и жидкой фазами раннепермского галогенеза рассолы представлены тремя основными типами: 1) хлоридными магниевыми (натриево-магниевыми) реликтовыми маточными рассолами раннепермского палеобассейна (M 450–510 г/дм³); 2) хлоридными натриевыми рассолами инфильтрационно-диффузионного выщелачивания каменных солей (M 36–320 г/дм³) и 3) хлоридными натриево-кальциевыми (кальциево-натриевыми) седиментационно-эпигенетическими рассолами (M 200–330 г/дм³).

3. Освещены (с составлением специализированных карт) основные литолого-гидрохимические обстановки раннепермского солеродного палеобассейна на юго-востоке Русской плиты. В ассельском, сакмарском и артинском веках наиболее широкое развитие получили следующие литолого-гидрохимические зоны: слаборассольная известняково-доломитовая (M 36–150 г/дм³, ρ 1,02–1,13 г/см³), рассольная доломитово-гипсово-ангидритовая (M 140–320 г/дм³, ρ 1,13–1,23 г/см³); в кунгурском веке: рассольные доломитово-ангидритово-галитовая (M 320–470 г/дм³, ρ 1,23–1,29 г/см³) и ангидритово-галитово-карналлитовая (M 470–510 г/дм³, ρ 1,29–1,36 г/см³). Ведущее значение в накоплении подсолевых рассолов, доминирующих в осадочной толще,

и формировании их химического состава принадлежит процессам галогенеза в раннепермскую эпоху и плотностной (концентрационной) конвекции маточных рассолов из эвапоритовых палеобассейнов в подстилающие терригенно-карбонатные толщи палеозоя и протерозоя.

4. Выполнен гидрогеохимический анализ распределения отдельных галофильных, биофильных элементов и редких щелочных металлов (Br, J, K, B, Sr, Li, Rb, Cs) в различных гидрогеологических комплексах. Установлено, что процессы формирования хлоридных рассолов и закономерности распределения и накопления в них микроэлементов теснейшим образом взаимосвязаны. Показано, что селективная аккумуляция микроэлементов в различных геохимических (генетических) типах рассолов является следствием их геохимической эволюции при галогенезе в эвапоритовом раннепермском палеобассейне и последующих процессов метаморфизации солеродной рапы в эпигенетическую стадию преобразования осадочных пород.

5. Выполненные исследования по изучению геохимических особенностей, закономерностей формирования и размещения хлоридных рассолов в подземной гидросфере региона, а также закономерностей распределения и накопления в них микроэлементов способствуют: 1) организации химического производства с целью комплексной переработки гидроминерального сырья, извлечения из него ценных микроэлементов для использования их в народном хозяйстве; 2) расширению существующих и созданию сети новых бальнеолечебниц на базе поликомпонентных сероводородных и йодобромных рассолов; 3) решению гидрогеоэкологических задач в районах разработки нефтяных месторождений Южного Предуралья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманов Р.Ф. Техногенез в подземной гидросфере Предуралья. – Уфа: УНЦ РАН, 1993. – 208 с.
2. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Гидрогеология Южного Предуралья. – Уфа: БФАН СССР, 1985. – 124 с.
3. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Минеральные лечебные воды Башкортостана. – Уфа: Гилем, 1999. – 298 с.
4. Аборенко Н.В. Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 281, № 1. – С. 143–146.
5. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
6. Альтовский М.А. К вопросу о формировании химического состава подземных вод // Тр. ВСЕГИНГЕО. – М.: 1950. – № 13. – С. 23–29.
7. Афанасьев Т.П. Гидрогеология и гидрогеохимия Поволжья: (Краткий очерк). – М.: Наука, 1965. – 173 с.
8. Балашов Л.С. Подземные хлоридные воды и рассолы как комплексный источник редких и рассеянных элементов // Труды юбилейной сессии ученых советов ВСЕГИНГЕО, МГУ, МГРИ и ПНИИС. – М., 1968. – С. 96–124.
9. Басков Е.А. Главные черты распространения и формирования основных типов подземных рассолов Сибирской платформы // Подземные рассолы СССР. – Л.: ВСЕГЕИ, 1976. – С. 61–75.
10. Бельтюков Г.В. К геохимии седиментационных рассолов соляных месторождений // Геохимия. – 1970. – № 9. – С. 1131–1135.
11. Близеев Б.И. Строение, условия формирования кунгурской галогенной толщи юго-востока Русской платформы и сопредельной части Предуральского прогиба и перспективы ее калиеносности: Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. – Казань, 1970. – 20 с.
12. Бондаренко С.С., Куликов Г.В. Подземные промышленные воды. – М.: Недра, 1985. – 385 с.
13. Боровский А.Л., Печерин А.Т., Стрепетов В.П. и др. Перспективы использования промышленных подземных вод в Пермском Прикамье // Тр. ВНИИ гидрогеологии и инженерной геологии. – М., 1975. – Вып. 99. – С. 30–38.
14. Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. – М.: Медгиз, 1953. – 228 с.

15. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 398 с.
16. Валяшко М.Г. Основные вопросы геохимии природных вод и работы лаборатории экспериментальной геохимии МГУ // Закономерности формирования химического состава природных вод. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – С. 4–31.
17. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. Экспериментальные исследования перемещения растворов различного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрогеохимической зональностью // Геохимия. – 1963. – № 3. – С. 312–316.
18. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского Амфитеатра. – М.: Наука, 1965. – 160 с.
19. Вахрушев Г.В. Минеральные воды и грязи Башкирии. – Уфа: Башкнигоиздат, 1961. – 156 с.
20. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
21. Вишняков С.Г. Генетические типы доломитовых пород северо-западной окраины Русской платформы // Типы доломитовых пород и их генезис. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 209–255.
22. Власова Н.К., Валяшко М.Г. Экспериментальные исследования по генезису хлоркальциевых вод // Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1968. – С. 121–125.
23. Гаев А.Я., Хоментовский А.С. О глубинной гидродинамике (на примере востока Русской платформы) // Докл. АН СССР. – 1982. Т. 263, Вып. 3. – С. 267–270.
24. Галаховская Т.В. Распределение бора в процессе испарения морской воды и при метаморфизации морской воды и продуктов ее сгущения // Тр. ВНИИГ. – Л., 1954. – Вып. 45. – С. 249–277.
25. Гатальский М.А. Оценка перспектив нефтегазоносности Русской платформы по гидрохимическим показателям // Тр. ВНИГРИ. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – Вып. 3, Т. 3. – С. 120–147.
26. Гедройц К.К. Избранные научные труды. – М.: Наука, 1975. – 637 с.
27. Гидрогеологические условия формирования и размещения нефтяных и газовых месторождений Волго-Уральской области / Под ред. Е.А. Барс и М.И. Зайдельсона. – М.: Недра, 1973. – 279 с.
28. Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазоносной области / Под ред. М.И. Субботы и Г.П. Якобсона. – М.: Недра, 1967. – 422 с.

29. Гидрогеология СССР / Под ред. Е.А. Зубровой. – М.: Недра, 1972. – Т. 15. – 344 с.
30. Гидрохимическая карта СССР. 1:7500000 / Под ред. И.К. Зайцева и Н.И. Толстихина. – М.: Изд-во ГУГК, 1966.
31. Гирицкий Н.К. К вопросу образования рассолов и их воздействия на воды морского генезиса // Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР. – М., 1958. – Т. 16. – С. 151–154.
32. Горбов А.Ф. Геохимия бора. – Л.: Недра, 1976. – 152 с.
33. Гуревич А.Е. Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. – Л.: Недра, 1969. – 111 с.
34. Драйвер Д.И. Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
35. Жеребцова И.К., Волкова Н.Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера // Геохимия. – 1966. – № 7. – С. 832–845.
36. Зайдельсон М.И. Йодо-бромные воды Куйбышевского Поволжья и перспективы их промышленного использования // Тр. научно-технического совещания по гидрогеологии и инженерной геологии. – М.: Недра, 1968. – Вып. 2. – С. 216–219.
37. Зайдельсон М.И. О природных водонапорных системах нефтегазоносных бассейнов платформенного типа (на примере юго-востока Русской платформы) // Тр. КуйбышевНИИНП. – 1969. – Вып. 43. – С. 57–74.
38. Зайцев И.К. Основные закономерности распространения, формирования и очередные задачи изучения минеральных промышленных вод СССР // Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. – М.: Наука, 1967. – С. 112–121.
39. Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. – Л.:Недра, 1986. – 239 с.
40. Зайцев И.К., Толстихин Н.И. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР. – М.: Недра, 1972. – 280 с.
41. Егорова Н.П., Халимов Б.В., Озолин Б.В. и др. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Волго-Уральской области. – М.: Недра, 1975. – Т. 4: Башкирская АССР.– 237 с.
42. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. – М.: Недра, 1964. – 167 с.

43. Иванов В.В., К.П.Сафронова, Т.М.Требухова и др. Минеральные воды Урала и Предуралья // Минеральные воды СССР / Под ред. В.В. Иванова. – М., 1974. – С. 95–102.
44. Игнатович Н.К. Гидрогеология Русской платформы. – М.; Л.: Госгеолиздат, 1948. – 334 с.
45. Камалетдинов М.А., Казанцев Ю.В., Казанцева Т.Т. и др. Главные особенности тектоники и закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений Предуральяского прогиба: Препр. / АН СССР. Башкирский филиал. Ин-т геологии. – Уфа, 1977. – 49 с.
46. Капченко Л.Н. Механизм накопления кальция в рассолах хлоркальциевого типа // Тр. ВНИГРИ. – Л.: ОНТИ ВНИГРИ, 1971. – Вып. 305. – С. 36–43.
47. Капченко Л.Н. Роль ионообменной адсорбции в формировании состава глубокозалегающих подземных вод // Литология и полезные ископаемые. – 1972. – № 6. – С. 95–107.
48. Капченко Л.Н. Связь нефти, рассолов и соли в земной коре. – Л.: Недра, 1974. – 183 с.
49. Капченко Л.Н. Гидрогеологические основы теории нефтегазонакопления. – Л.: Недра, 1983. – 264 с.
50. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. – М.: Недра, 1972. – 303 с.
51. Кирюхин В.А., Толстихин Н.И. Региональная гидрогеология. – М.: Недра, 1987. – 382 с.
52. Кирюхин В.К., Швец В.М. Процессы формирования йодных вод. – М.: Недра, 1980. – 95 с.
53. Козин А.Н. Состав поглощенных оснований пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья и его отношение к их нефтеносности и формированию пластовых вод хлоркальциевого типа // Тр. Ин-та Гипровостокнефть. – 1958. – Вып. 1. – С. 117–142.
54. Козин А.Н. Закономерности распространения бора в пластовых водах высокой минерализации // Тр. КуйбышевНИИНП. – 1965. Вып. 29. – С. 153–169.
55. Колодий В.В. Гидрогеологические условия миграции и аккумуляции нефти // Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев, 1983. – С. 33–42. (Тр. ИГиРГИ; Вып. 61).
56. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. – М.: Недра, 1973. – 296 с.

57. Крайнов С.Р., Добровольский Е.В., Матвеева и др. Геохимический анализ способности подземных вод седиментационных бассейнов к образованию доломита // Геохимия. – 1986. – № 9. – С. 1285–1302.
58. Крайнов С.Р., Матвеев Л.И., Рыженко Б.Н. и др. Геохимические особенности эволюции поровых вод седиментационных бассейнов (в связи с их участием в стратиформном рудообразовании) // Геохимия. – 1984. – № 8. – С. 1155–1169.
59. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, природные и экологические аспекты / Отв. ред. акад. Н.П. Лаверов. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
60. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. – М.: Недра, 1980. – 286 с.
61. Кротова В.А. Волго-Уральская нефтеносная область. Гидрогеология. – Л.: Гостоптехиздат, 1956. – 267 с. (Тр. ВНИГРИ; Нов. сер.; Вып. 94).
62. Кротова В.А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений (на примере Предуралья) // Тр. ВНИГРИ. – Л.: Гостоптехиздат, 1962. – Вып. 191. – 330 с.
63. Кудельский А.В. Гидрогеология, гидрохимия йода. – Минск.: Наука и техника, 1976. – 216 с.
64. Кудельский А.В. Закономерности распространения йодных вод и рассолов в осадочной толще земной коры // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 230, № 2. – С. 436–439.
65. Кудельский А.В., Козлов М.Ф. Геохимия, формирование и распространение йодобромных вод. – Минск: Наука и техника, 1970. – 143 с.
66. Лагутенкова Н.С., Чепикова И.К. Верхнедокембрийские отложения Волго-Уральской области и перспективы их нефтегазоносности. – М.: Наука, 1982. – 111 с.
67. Лебедев В.И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлоркальциевых вод // Проблемы геохимии. – М., 1965. – С. 237–248.
68. Лебедев В.И. К седиментационно-диагенетической теории образования хлоркальциевых вод // Вестник ЛГУ. – 1966. – № 6. – С. 26–40.
69. Максимович Г.А., Шестов И.Н. Гидрогеохимия минеральных вод и грязей // Химическая география и гидрогеохимия Пермской области. – Пермь, 1967. – С. 128–146.
70. Максимович Г.А., Шестов И.Н., Шурубор А.В. Влияние Пермского солеродного бассейна на формирование хлоридно-натриево-кальциевых рассолов // Формирование подземных вод артезианских бассейнов. – Л., 1968. – С. 53–55.

71. Мерзляков Г.А. Пермские соленосные бассейны Евразии. – Новосибирск: Наука, 1979. – 142 с.
72. Морозов С.Г., Иванова Т.В., Андреев Ю.В. Особенности химического состава и генезис осадочных пород верхнего протерозоя востока Русской плиты // Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1983. – С. 40–48.
73. Никаноров А.М., Тарасов М.Г., Федоров Ю.А. Геохимия и формирование подземных вод и рассолов. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 243 с.
74. Носарева С.П. К геохимии стронция в подземных водах Предуралья // Ежегодник–1993 / ИГ УНЦ РАН. – Уфа, 1994. – С. 118–119
75. Носарева С.П. Техногенное нарушение месторождений минеральных промышленных вод Западного Башкортостана // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Республики Башкортостан: Тез. докл. – Уфа. 1994. – С. 83–84.
76. Носарева С.П. Вероятностно-статистические закономерности распределения микрокомпонентов в промышленных водах Западного Башкортостана // Ежегодник–1994 / ИГ УНЦ РАН. – Уфа, 1995. – С. 84–86.
77. Носарева С.П. Геохимические особенности поведения лития, рубидия и цезия в подземных водах Башкирского Предуралья // Ежегодник–1995 / ИГ УНЦ РАН. – Уфа, 1996. – С. 191–193.
78. Носарева С.П. Особенности геохимии микроэлементов в рассолах Башкирского Предуралья // Геология и полезные ископаемые Республики Башкортостан, проблемы и перспективы освоения минерально-сырьевой базы: Мат-лы III Респуб. геол. конф. – Уфа, 1999. – С. 230–233.
79. Носарева С.П. Микрокомпоненты в подземной гидросфере Башкирского Предуралья — источник гидроминерального сырья // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Матер. регион. научно-практ. конф. / Перм. ун-т. – Пермь, 2000. – С. 222–224.
80. Носарева С.П. Хлоридные рассолы Башкирского Предуралья — источник гидроминерального сырья // Фундаментальные проблемы нефтегазовой геологии: Матер. Международной научн. конф., 25–27 окт. 2005 г. – М., 2005. – С. 316–318.
81. Носарева С.П., Попов В.Г. Геохимия и генезис рассолов Южного Предуралья // Гидрогеология в начале XXI века: Мат-лы междунар. науч. конф., 14–16 сент. 2006 г. – Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ, 2006. – С. 96–98.
82. Носарева С.П., Попов В.Г. О роли пермского эвапоритового палеобассейна в формировании рассолов Южного Предуралья // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 2. – С. 12–17.

83. Носарева С.П., Попов В.Г., Беликова Н.Г., Клейменова И.Е. Раннепермский галогенез и его роль в формировании запасов и состава попутных рассолов нефтегазоносного Южного Предуралья // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2007. – № 6. – С. 9–12.
84. Овчинников А.М. Минеральные воды. – 2-е изд. – М.: Госгеотехиздат, 1963. – 375 с.
85. Огильви А.Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников // Тр. Бальнеологич. ин-та Кавказских минеральных вод. – 1925. – Т. 2. – С. 3–7.
86. Озолин Б.В. Башкирское Предуралье // Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазоносной области. – М.: Недра, 1967. – С. 98–172.
87. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Под ред. Л.С. Шварцева. – Новосибирск: Наука, 1982. – 286 с.
88. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. – М.: Недра, 1965. – 272 с.
89. Пиннекер Е.В. Основные гипотезы формирования состава концентрированных рассолов // Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 202–206.
90. Питьева К.Е. Подземные воды палеозоя Северного Прикаспия. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 354 с.
91. Питьева К.Е. Гидрогеохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 125 с.
92. Плотников Н.А. Промышленные подземные воды // Справочное руководство гидрогеолога. – Л.: Недра, 1967. – Т. 1. – С. 209–216.
93. Плотникова Г.Н. Сероводородные воды СССР. – М.: Наука, 1981. – 132 с.
94. Поливанова А.И. Роль плотности и состава в перемещении растворов (по экспериментальным данным) // Новые данные по геологии, геохимии и полезным ископаемым соленосных бассейнов. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 16–28.
95. Поляк Б.Г., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопный состав гелия и тепловой поток — геохимический и геофизический аспекты тектогенеза // Геотектоника. – 1979. – № 5. – С. 3–23.
96. Попов В.Г. Гидрогеологическое взаимоотношение Южного Урала Предуральского прогиба в связи с особенностями их структуры // Шарьяжи Урала и связь с ними полезных ископаемых. – Уфа: БФАН СССР, 1980. – С. 79–84.
97. Попов В.Г. Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
98. Попов В.Г. О связи хлоркальциевых рассолов с процессами метасоматической доломитизации известняков // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 4. – С. 97–103.

99. Попов В.Г. Геохимические особенности и возраст рассолов Волго-Уральского бассейна // Отечественная геология. – 1994. – № 2. – С. 62–66.
100. Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями // Литология и полезные ископаемые. – 2000. – № 4. – С. 413–420.
101. Попов В.Г. Роль плотностной конвекции в формировании гидрогеохимической зональности артезианских бассейнов // Водные ресурсы. – 2002. – Т. 29, № 4. – С. 433–441.
102. Попов В.Г. Литолого-гидрогеохимические последствия ионообменных процессов в седиментационных бассейнах (на примере Волго-Уральского бассейна) // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 1. – С. 48–59.
103. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф., Тугуши И.Н. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере. – Уфа: БНЦ УрО РАН, 1992. – 156 с.
104. Попов В.Г., Егоров Н.Н. Гелиевые исследования в гидрогеологии. – М.: Наука, 1990. – 168 с.
105. Попов В.Г., Носарева С.П. Вероятностно-статистические закономерности распределения микроэлементов в подземных рассолах Предуралья // Применение математических методов и ЭВМ в геологии. – Новочеркасск, 1987. – С. 84–86.
106. Попов В.Г., Носарева С.П., Михайлов В.И. Геохимия микроэлементов в рассолах Волго-Уральского осадочного бассейна в связи с особенностями их формирования // Мат-лы 6-й Международ. конф. «Новые идеи в науках о Земле». – Москва, 2003. –Т. 1 – С. 251.
107. Попов В.Г.Сюндюков А.З. Роль седиментогенеза и постседиментационных процессов в формировании хлоркальциевых рассолов Южного Предуралья // Геология и нефтегазоносность Урала и Предуралья. – Уфа: БФАН СССР, 1984. – С. 39–44.
108. Попов В.Г., Шестов И.Н. Геохимия бора в подземных рассолах Предуралья в связи с особенностями их формирования // Геохимические закономерности формирования галогенных отложений. – Новосибирск: СО АН СССР, 1983. – С. 93–95.
109. Порошин В.Д. К вопросу формирования высокоминерализованных хлоркальциевых рассолов // Литология и полезные ископаемые. – 1981.–№ 9 – С. 55–61.
110. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. – Л.: Недра, 1975. – 208 с.
111. Посохов Е.В. Формирование хлоридных вод гидросферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 246 с.

112. Посохов Е.В., Толстихин Н.И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). – Л.: Недра, 1977. – 240 с.
113. Резников А.Н. Определение возраста рассолов и соленых вод кинетико-геохимическим методом // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1989. – С. 120–129.
114. Рождественский А.П. Новейшая тектоника и развитие рельефа Южного Предуралья. – М.: Наука, 1971. – 303 с.
115. Сальников В.Е., Голованова И.В. Новые данные о распределении теплового потока на Урале // Геология и геофизика. – 1990. – № 12. – С. 129–135.
116. Сальников В.Е., Попов В.Г. Геотермический режим и гидродинамические условия Южного Урала и Приуралья // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1982. – № 3. – С. 128–135.
117. Самарина В.С. Гидрогеохимия. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 359 с.
118. Севастьянов О.М. Условия формирования химического состава подземных вод Южного Предуралья // Гидрохимия Урала. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – Вып. 5. – С. 75–81.
119. Севастьянов О.М., Севастьянова С.К. Подземные минеральные воды Оренбургского Приуралья // Гидрохимия Урала. – 1979. – № 6. – С. 19–28.
120. Славянова Л.В. Минеральные и промышленные воды Волго-Уральской области. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 94 с.
121. Смирнов С.И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. Анализ проблемы методами термодинамики и физико-химической гидродинамики. – М.: Недра, 1971. – 216 с.
122. Солодов Н.А., Балашов Л.С., Кременецкий А.А. Геохимия лития, рубидия и цезия. – М.: Недра, 1980. – 233 с.
123. Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты. – М.: Мир, 1988. – 490 с.
124. Станкевич Е.Ф. О динамике подземных вод глубинных водоносных горизонтов осадочной толщи платформы // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1971. – № 4. – С. 130–136.
125. Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод, в частности вод нефтяных месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. – 107 с.
126. Сыроватко М.В. Основные вопросы освоения месторождений подземных промышленных вод // Тр. Всесоюзн. заочн. политехн. ин-та. – М., 1967. – Вып. 37. – С. 3–33.
127. Сундюков А.З. Литология, фации и нефтегазоносность карбонатных отложений Западной Башкирии. – М.: Наука, 1975. – 174 с.

128. Тихвинский И.Н., Мерзляков Г.А., Сементовский Ю.В., Сувейздис П.И. Строение и условия формирования пермских соленосных отложений на территории СССР // Проблемы соленакопления. – Новосибирск: Наука, 1977. – Т. 2. – С. 3–16.
129. Ходьков А.Е., Валуконис Г.Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – 216 с.
130. Чистовский А.И. К вопросу о формировании рассолов верхне- и нижнепермских отложений в юго-восточной части Волго-Уральской области // Сов. геология. – 1974. – № 10. – С. 135–140.
131. Шварцев С.Л. Формирование концентрированных рассолов с позиции теории равновесия в системе вода–порода // Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 206–212.
132. Шебеста А.А. Исследование процессов взаимодействия подземных вод с горными породами при высоких температурах (в связи с извлечением геотермальной энергии): Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. – Л., 1985. – 21 с.
133. Шестов И.Н., Иванов В.Н. Микроэлементы подземных вод Пермской области // Сов. геология. – 1964. – № 2. – С. 143–146.
134. Шестов И.Н., Шурубор А.В. Роль Урала как области питания восточной части Волго-Камского артезианского бассейна // Гидрогеология и карстование. – Пермь: Изд-во ПГУ, 1975. – Вып. 7. – С. 98–103.
135. Щербаков А.В. Гидрогеохимические исследования при поисках и разведке боносных вод. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 127 с.
136. Якобсон Г.П. Палеогидрогеологические и современные гидрогеологические закономерности формирования и размещения нефтегазоносных месторождений. – М.: Недра, 1973. – 268 с.
137. Яроцкий Л.А. Основные закономерности образования сероводородных вод // Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. – М.: Изд-во ЦНИИКиФ, 1960. – С. 141–168.
138. Berner R.A., Morse I.W. Dissolution kinetic of calcium carbonate in sea water: 4th Theory of calcite dissolution // Amer. J. Sci. – 1974. – Vol. 274. – P. 108–134.
139. Boles J. R., Franks S.G. Clay diagenesis in Wicox sandstones of South-west Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation // J. Sed. Petrol. – 1979. – Vol. 49, N 1. – P. 55–70.
140. Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. – N.Y.: Springer, 1987. – 180 p.
141. Frappe S.K., Fritz P. The chemistry and isotopic composition of saline ground waters from Sudbury basin, Ontario // Canad. J. Earth Sci. – 1982. – Vol. 19. – P. 645–661.

142. Krumgalz B.S., Millero F. J. Physicochemical study of Dead Sea waters. 1. Activity coefficients of major ions in Dead Sea water // *Mar. Chem.* – 1982. – Vol. 11. – P. 209–222.
143. Nakayama F.S. Evaluation of the sodium-calcium exchange constants in chloride and sulfate soil systems by the associated and non-associated models // *Soil Sci.* – 1975. – Vol. 119, N 6. – P. 405–410.
144. Perry E., Hower J. Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments // *Am. Assoc. Petrol. Geolog. Bull.* – 1972. – Vol. 56, N 10. – P. 2013–2021.
145. Powers M.C. Adjustment of clays to chemical change and the concept of equivalence level // *Proc. Natl. Conf. «Clay and clay minerals».* – 1959. – Vol. 6. – P. 309–326.
146. Powers M.C. Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration // *Am. Assoc. Petrol. Geolog. Bull.* – 1967. – Vol. 51, N 7. – P. 1240–1254.
147. Sayles F.L., Mangelsdorf P.C. The equilibrium of clay minerals with seawater: Exchange reactions // *Geochim. et cosmochim. acta.* – 1977. – Vol. 41, N 7. – P. 951–960.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Химический состав хлоридных натриевых рассолов

Номер скважины, нефтеразведочная площадь	Индекс возраста пород, глубина отбора пробы, м	Минерализация, г/дм ³	Главные ионы, мг/дм ³ , % экв						Микроэлементы, мг/дм ³		
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	J	Br	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
БИРСКАЯ СЕДЛОВИНА											
11, Старо-Петровская	D ₃ ,	141	85,5 0,1	1066,3 0,9	85957 99	4168,3 8,4	1471,3 4,8	48689 86,8	3	170	–
5, Каргалинская	D ₂₊₃ , 1904–1907	278,7	72,6 –	5,7637 –	170887 100	8557,1 8,8	2018,5 3,4	97194 87,8	2	379	1730
16,Каргалинская	C _{1t} , 1522–1558	266	129,4 –	893,4 0,4	162624 99,6	9687,4 10,4	2580,3 4,6	90018 85	7	415	–
2, Нурская	hC ₁ , 1448–1450	258	– –	72,0 –	159610 100	14569 16,2	3562,7 6,6	80060 77,2	9	–	–
85, Чекмагушевская	D ₃ , 1587–1602	253	24,4 –	235,4 0,1	157801 99,9	13647 15,2	4705,7 8,8	76403 76	11	835	1575
114, Манчаровская	C _{1t} , 1387–1392	237	48,8 –	686,8 0,3	146702 99,7	14671 17,6	4243,7 8,4	70561 74	13	556	10580
113, Манчаровская	hC ₁ , 1400–1406	257	9,8 –	701,2 0,3	159007 99,7	15301 17	2839,3 8,4	77093 74,6	13	645	1086
1, Дюртюлинская	C _{1t} , 1348–1360	265	92,8 –	1229,6 0,6	161383 99,4	7286,6 8	1996,6 3,6	93077 88,4	6	284	1011
16, Дюртюлинская	hC ₁ , 1398–1399	240	213,7 0,1	1306,4 0,6	151489 99,3	6072,1 7	1702,3 3,2	79692 98,8	3	215	994
11, Верхнеяркеевская	C ₃ , 563	173	136,8 0,1	1556,2 1,1	106135 98,8	4260 14	3408,3 9,2	53381 76,8	–	–	–
48, Илишевская	C _{1v} , 1228–1232	244	84,86 –	290,1 0,1	150000 99,9	10246 12	2966,9 5,8	80175 82,2	6	370	1055

Приложение 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3, Андреевская	hC ₁ , 1258–1264	274	– –	52,8 –	168759 100	8998 9,4	3015,6 5,2	93445 85,4	4	358	928
210, Арланская	C _{1t} , 1266–1275	274	116 –	350,6 0,2	168333 99,8	9919,8 10,4	3149,3 5,4	92111 84,2	6	308	1062
45, Арланская	P _{1s+a} , 340–450	213	475,6 0,2	1498,6 0,8	130496 99	9639,3 12,8	3899,6 8,6	67157 78,6	7	416	–
114, Касевская	hC ₁ , 1268–1281	264	280,8 0,1	1152,7 0,1	161525 99,8	10842 12	2723,7 4,8	87167 83,2	6	454	1137
17, Орьбашская	hC ₁ , 1330–1332	198	61,1 –	1320,8 8	121170 99,2	11423 16,6	2492,7 6	61293 77,4	–	–	–
8, Чараульская	hC ₁ , 1319–1323	239	24,4 –	850,1 0,4	147624 99,6	15190 18	3550,6 7	72148 75	3	580	1136
ВЕРХНЕ-КАМСКАЯ ВПАДИНА											
11, Игровская	hC ₁ , 1385–1388	247	36,6 –	643,6 0,3	152801 99,7	17375 20	4134,2 7,8	71642 72,2	10	–	–
1, Воядинская	D ₃ , 1731–1848	273	67,2 –	576,4 0,3	169078 99,7	18497 19,4	4316,6 7,2	80543 73,2	9	656	–
367, Янаульская	hC ₁ , 1386–1395	220	85,5 –	946,2 0,5	135390 99,5	15210 19,8	3915,4 8,4	63477 71,8	10	–	–
103, Николоберезовская	C _{2b} , 970–996	251	17,19 –	830,9 0,4	154220 99,6	13126 15,6	3554,2 6,6	78776 78,4	4	542	1100
ПЕРМСКО-БАШКИРСКИЙ СВОД											
5, Уржумовская	C ₁ , 1323–1333	250,9	42,7 0,1	706,1 0,3	155567 99,6	16455 18,6	4564,7 8,4	73643 73	–	475	–
396, Аскинская	C _{2v} , 874–927	178	79,4 –	3434,2 2,3	107021 97,7	4949,9 8	2592,4 7	60396 85	2		500

Приложение 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
26, Казанчинская	C _{2v} , 971–983	175	79,4 –	2281,5 1,6	1072,3 98,4	4929,9 8	2578 9	60051 83	–	–	–
18, Татышлинская	hC ₁ , 1382–1384	250	– –	196,93 0,1	155532 99,9	825,0 18,8	4876 9,2	72677 72	10	855	1740
11, Югомашевская	C _{2v} , 955–962	167	79,4 –	1162,3 0,8	103511 99,2	9158,3 15,6	4608,5 12,8	48436 71,6	3	–	–
ТАТАРСКИЙ СВОД											
6, Бакалинская	C _{1t} , 1203–1214	254,4	42,7 –	39,4 0,3	156560 99,7	9859,7 11,2	2847,8 5,2	85097 83,6	7	310	1253
62, Туймазинская	C _{1t} , 1951–1954	251	185,6 –	264,2 0,1	155745 99,9	11703 13,2	5396,4 10,2	77369 76,6	6	528	1291
3, Ермакеевская	C ₁ , 1329–1332	255	40,3 –	769,9 0,4	159007 99,6	13599 15,2	6990,5 12,8	74701 72	18	559	1660
1, Ардатовская	C _{1t} , отстой из нефти	248	73,3 –	96,1 –	153936 100	10782 12,4	5411 10,2	77231 77,4	4	465	1660
1, Тюрюшевская	hC ₁ , 1415–1418	267,1	78,8 –	537,9 0,2	163475 99,8	7070,1 7,6	2431,9 4,4	93583 88	5	290	1030
3, Тюрюшевская	C ₂ , 1071–1084	203	28,1 –	1470,7 0,9	123050 99,1	6136,3 8,8	1792,3 4,2	70170 87	4	230	1050
27, Копей-Кубовская	C _{1t} , 1358–1363	235,2	98,9 –	111,0 0,1	145248 99,9	6955,9 8,4	3798,6 7,6	79025 84	6	353	1370
14, Балтаевская	C _{1v} , 1397–1404	233	28,7 –	854,9 0,4	143121 99,6	9322,6 11,4	3252,7 6,6	76495 82	11	400	1335
30, Ик-Базинская	C ₂ , 716–789	233	349,8 0,1	1050 0,6	144007 99,3	11599 14,2	4069,8 8,2	72608 77,6	9	479	2050
5, Балтаевская	D ₂ , 1784–1791	275,1	86,7 –	946,2 0,4	168369 99,6	10467 11	2742 4,8	92548 84,2	4	420	1300

Приложение 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14, Балтаевская	C _{1t} , 1397–1404	233	29,9 –	859,8 0,4	143014 99,6	9320,6 11,4	3250,2 6,6	76495 82	11	400	1355
53, Серафимовская	C ₁ , 1324–1326	260,5	– –	1474,5 0,7	158333 99,3	5871,7 6,6	1853,1 3,4	92985 90	4	289	994
167, Константиновская	D ₂₊₃ , 1758–1772	271,4	73 –	513,9 0,2	167801 99,8	18297 19,4	3750 6,4	81003 74,2	13	805	1192
53, Серафимовская	hC ₁ , 1324–1326	261	– –	1474,5 0,7	158333 99,3	5871,7 6,6	1853,1 3,4	92985 90	–	–	–
40, Стахановская	C _{1t} , 1370–1378	244	80,0 –	537,9 0,3	150993 99,7	13301 15,6	4680,2 9	74011 75,4	4	426	1406
2, Суллинская	D ₃	258	57,4 0,0	744,5 0,3	159716 99,6	17160 19	4280,2 7,8	76081 73,2	13	55	2170
6, Суллинская	D ₃ , 1428–1488	264,9	93,407 0,0	720,46 0,3	164184 99,6	16998 18,2	4726,4 8,4	78289 73,4	–	570	2057
3, Ермакеевская	C ₁ , 1329–1332	255	40,3 –	769,9 0,4	159007 99,6	13599 15,2	6986,9 12,8	74701 72	18	559	1660
30, Белебеевская	hC ₁ , при свабилов.	253	100,1 0,1	50,4 –	155745 99,9	9362,7 10,6	3125 5,8	84361 83,6	7	384	1539
110, Знаменская	C _{1t} , 1448–1453	177,4	708,2 0,4	951,0 0,6	108511 99	6963,9 11,2	3270,9 8,8	56969 80	–	296	–
112, Знаменская	D _{3fm} , 1695–1719	241,9	120,9 –	883,8 0,4	148475 99,6	10255 12,2	3111,6 6	79309 81,8	9	310	1470
5, Балтаевская	D ₂₊₃ , 1784–1790	277	72,0 –	883,8 0,4	169220 99,6	8779,6 9,2	2736 4,6	95032 86,2	5	433	1470
1, Алексеевская	C ₁ , 1612–1624	158	85,5 0,1	1373,7 1	96738 98,9	8216,4 15	2018,5 6	50000 83,4	6	262	–

Приложение 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
МОНОКЛИНАЛЬНЫЙ СКЛОН											
16, Каргалинская	C _{1t} , 1522–1558	266	128,2 –	893,4 0,4	162624 99,6	9679,4 10,4	2577,8 4,6	90025 85	7	415	–
9, Кушнарниковская	hC ₁ , 1540–1542	281	29,9 –	450,0 1,9	173014 98,1	14309 14,6	3607,7 6,2	89190 79,2			
7, Шакшинская	hC ₁ , 1729–1746	295	474,4 0,1	476,5 0,2	182660 99,7	19880 19,2	4795,7 7,6	86845 73,2	6	988	–
23, Введенцовская	P _{1s+a} , 1200–1210	246,5	643,5 0,2	1186,4 0,6	151135 99,2	10090 13	2990 5,6	80520 81,4	34	580	1477
ПРЕДУРАЛЬСКИЙ ПРОГИБ											
106, Верхне-Волостновская	C ₂ , 3070–3168	92	71,4 0,1	955,8 1,2	56489 98,7	6515 20,1	1172,2 6	26426 73,9	–	–	–
35, Табынская	D _{2e} , 2149–2162	187	75,7 0,1	734,9 0,4	115177 99,5	13136 20,1	1817,9 4,6	56555 75,3	–	–	–
55, Табынская	D ₃ +C, 1653–1720	206	561,7 0,3	730,1 0,4	125709 99,3	12481 17,5	1691,4 3,9	64558 18,6	–	–	–
3, Лаклинская	C ₂ , с гл.1500 м	122,3	12,8 –	286,7 0,3	75035 99,7	5218,4 12,4	1319,3 5	40432 82,6	–	–	–
76, Воскресенская	D _{2e} , 3236–3251	195	1068,4 0,5	1397,7 0,9	118688 98,6	13098 19,3	2339,5 5,7	58579 75	–	–	–
4, Сайтбабинская	C _{1t} , 199–1970	131	836,4 0,6	4649,4 4,4	74965 95	2074,1 4,7	565,4 2,1	47723 93,2	–	–	–
3, Таушская	C ₂ , 2515–2650	200	189,9 0,3	1633 3,3	35496 96,4	1767,5 8,5	20,67 0,2	21803 91,3	–	–	–
32, Яныбаевская	C ₃ , 1703–1741	174	189,9 0,1	70,1 –	111986 99,9	6130,3 9,7	11200 29,1	44411 61,2	–	–	–

Приложение 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12, Карлинская	D ₂ , 2187–2204	290	130,0 –	479,3 0,2	179007 99,8	15301 15,2	3189,4 5,2	92410 79,6	12	630	–
14, Яныбаевская	C ₃ , 1838,9–1854,4	219,4	91,0 0,1	793,0 0,4	134752 99,5	11944 15,6	2529,2 5,4	69319 78,9	–	512	–
1, Якуповская	P _{1a} , 2054–2097	277	335,8 –	725,3 0,3	170887 99,6	14747 15,4	3319,6 6,8	86822 77,8	18	600	8730
39, Терменелгинская	P _{1s} , 760–790	273	59,8 –	830,9 0,4	168014 99,6	12100 12,6	4620,6 8	86891 79,4	37	665	2020
301, Ишимбайская	D _{2g} , 2761–2775	272	305,3 0,1	2857,8 1,3	161667 98,6	3895,8 4,1	519,2 0,9	102714 95	–	–	–
8, Архангельская	C _{1t} , 2350–2514	195	989,0 0,8	4015,4 3,9	71773 95,3	1761,5 4,1	296,7 1,2	46251 94,7	–	–	–
38, Березовская	C ₂ , 1852–1904	214	130,0 0,1	701,2 0,4	131986 99,5	11000 14,8	2980,3 6,5	67502 78,7	585	–	–
27, Салиховская	P _{1s+a} , 1944–1953	167	750,9 0,4	730,1 0,5	103014 99,1	6270,5 10,6	4079,5 11,4	52392 78	80	395	50
5, Шиханская	PR ₂ , 2932–3916	193	164,8 0,1	782,9 0,5	118340 99,4	12425 18,5	1704,8 4,2	59729 77,3	10	570	1650
7, Денисовская	P _{1a} , 869–925	124	1636,1 1,3	3799,2 3,7	71631 95	5230,5 12,3	1412,9 5,5	40212 82,2	5	128	–
59, Табынская	C _{1t} , 1648–1675	213	781,4 0,3	946,2 0,5	132482 99,2	9458,9 12,5	2529,2 5,5	71021 82	–	–	–
38, Березовская	C _{2pod} , 1852–1904	214	134,3 0,1	701,2 4	131773 99,5	11042 14,8	2979,1 6,5	67571 78,7	отс.	585	–
3, Денисовская	P _{1k} , 939–971	245	1929,2 0,8	5100,9 2,6	142447 96,6	2104,2 2,5	150,8 0,3	92847 97,2	–	113	1867

Приложение 2

Химический состав хлоридных кальциево-натриевых и натриево-кальциевых рассолов

Номер скважины, нефтеразведочная площадь	Индекс возраста пород, глубина отбора пробы, м	Минерализация, г/дм ³	Главные ионы, мг/дм ³ % экв						Микроэлементы, мг/дм ³		
			НСО ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	J	Br	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
БИРСКАЯ СЕДЛОВИНА И ВЕРХНЕ-КАМСКАЯ ВПАДИНА											
17, Орьбашская	PR ₂ , 2149–2152	257	28,7 –	341,0 0,2	160567 99,8	27816 30,6	4438 8	27870 61,4	10	1450	–
36, Арланская	D ₂ , 1882–1982	241	114,2 –	134,5 0,1	151348 99,9	27575 32,4	5107 9,8	56853,7 57,8	5	1450	1270
1, Чекмагушевская	D ₂ , 1848–1851	261,3	–	22,6 –	164291 100	32305 34,8	5326 9,4	59406,6 55,8	3	1630	1400
10, Старо-Петровская	D ₂₊₃ , 1827–1831	281,7	29	402 –	176418 100	39780 39,8	4072 6,8	61062,6 53,4	1	1800	1033
1, Чишминская	D _{2g} , 2015–2020	247,1	29	51 –	155000 99,9	33447 38,2	4000 7,6	54624,9 54,2	7	1460	1364
6, Карачаелгинская	D ₃ , 1854–1870	246,1	37	67 –	154184 100	31463 36	3991 7,6	56350,7 56,4	8	1716	1093
7, Янышевская	D ₃ , 2029–2033	274,2	–	39,9 –	172021 100	37275 38,4	4348 7,4	60607,5 54,2	7	1678	1274
1, Нурская	D ₃ , 1942–1944	272,4	–	0,8 –	171312 100	36253 37,4	5204 8,8	59687,1 53,8	6	1710	1054
83, Манчаровская	D ₃ , 1827–1830	279	–	96,5 –	175000 100	29860 30,2	5654 9,4	68568,8 60,4	6	1391	2165
37, Дюртюлинская	D ₃ , 1924–1925	262	7,3	79,3 –	164291 100	33166 35,8	4888 8,6	59295,9 55,6	5	1646	1134
11, Воядинская	C ₂ , 1040–1050	222	238,1	1157,5 0,6	135035 99,3	16553 21,6	4608 9,8	60418,6 68,6	–	–	–

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20, Игровская	PR ₂ , 2097–2138	188	177	413,1 0,3	117199 99,6	20862 31,4	3855 9,4	45032,2 59,2	3	–	–
ПЕРМСКО-БАШКИРСКИЙ СВОД											
5, Уржумовская	D ₂₊₃ , 1758–1760	293,7	7,3	58,1 –	183901 100	40601 39,2	3959 6,2	65179,4 54,6	–	1790	–
5, Байкибашевская	D ₂₊₃ , 1786–1791	290,9	37,2	250,2 0,1	182518 99,9	53387 51,6	2945 4,8	51793,9 43,6	5	2100	–
35, Куш-Кульская	D ₂₊₃ , 1674–1678	309,2	37,2	239,7 0,1	19404,3 99,9	49719 45,2	4287 6,4	60970,6 48,4	–	2190	–
42, Куш-Кульская	PR ₂ , 1723–1728	260	20,1	259,8 0,1	163014 99,9	45752 50,6	3458 6,2	46228,2 43,2	9,7	–	1570
389, Балтачевская	C _{1t}	261,4	58	542,7 0,2	163475 99,7	21563 23,2	6469 11,6	69319,2 65,2	10	–	–
387, Аскинская	C _{1t}	268	42,7	557,2 0,2	167528 99,7	25210 26,6	6201 10,8	68261,3 62,6	12	–	–
22, Казанчинская	D ₃ , 1969–1993	253	57,4	384,2 0,2	157766 99,8	22880 25,6	4866 9	67134,3 65,4	9	–	–
18, Татышлинская	D ₃ , 2048–2056	298	50,1	201,7 0,1	5302,0 99,9	43908 41,4	5776 9	60211,6 49,6	3	2083	1298
4, Югомашевская	D ₃ , 1972–1975	248,1	43,3	79,3 0,0	155071 99,9	26313 30	3880 7,2	63063,5 62,8	2	1438	1438
ТАТАРСКИЙ СВОД											
4, Бакалинская	D ₁ , 1588–1591	270,6	14,0	39,9 –	168652 100	23768 25	4471 7,8	73643,1 77,2	–	990	2700
50, Туймазинская	D ₂ , 1642–1669	275,9	14,7	34,1 –	172447 100	27174 27,8	4916 8,4	71366,1 63,8	4	1130	1443

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
124, Туймазинская	D ₂ , 1754–1763	284	14,7	23,1 –	177553 100	28257 28,2	4937 8,2	73390,1 63,6	4	1154	1413
507, Туймазинская	D ₃ , 1606–1625	277	14,7	17,3 –	173156 100	25311 26,4	4925 8,2	73413,1 654,4	4	1100	1419
12, Копей-Кубовская	D ₃ , 1801–1802	272	–	28,8 –	170213 100	28577 29,8	5058 8,6	68031,3 61,6	4	1240	1440
65, Серафимовская	PR ₂ , 2564–2568	251	24,4	235,4 0,1	157340 99,9	33727 37,8	4146 7,6	55496,8 54,6	6	1575	1355
18, Серафимовская	D ₃ , 1828–1831	276	7,3	19,2 –	172872 100	29621 30,2	4928 8,4	68813,2 61,4	6	1380	1140
232, Константиновская	D ₂ , 1664–1675	274	42,7	312,2 0,1	171170 99,9	35030 36,2	4049 7	63178,5 56,8	3	1380	963
241, Леонидовская	D ₂ , 1773–1777	277	–	24,0 –	173156 100	29599 30,2	4925 8,2	69020,2 61,6	9	1205	1478
19, Стахановская	D ₂ , 1874–1877	263	–	28,8 –	164433 100	29238 31,4	4086 7,8	64926,4 60,8	7	1225	1145
507, Туймазинская	D ₃ , 1606–1625	277	20,1	20,2 –	173014 100	25311 26,4	4920 8,2	73390,1 65,4	4	1419	1100
1, Ардатовская	D ₂₊₃ , 1659–1663	292	24,4	23,1 –	182270 100	28377 27,6	5071 8	76081 66,4	5	1730	–
22, Ик-Базинская	D ₂ , 1767–1775	270,3	14,7	39,9 –	169078 100	26393 27,6	5047 8,8	69825,2 63,6	6	1156	1920
12, Копей-Кубовская	D ₂ , 18011–1802	271,8	–	28,3 –	170213 100	28577 29,8	5056 8,6	68031,3 61,6	4	1240	1440
136, Серафимовская	D ₂ , 1802–1805	280,1	–	17,3 –	175426 100	29619 29,8	5218 8,8	69917,2 61,4	6	1230	1137
200, Константиновская	D ₂ , 1785–1793	273,6	–	11,5 –	171028 100	27140 28	4911 8,4	70492,2 62,6	7	1210	–

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
199, Леонидовская	D ₂ , 1781–1784	273,3	14,7	17,3 –	170745 100	26854 27,8	4759 8,2	70929,2 64	6	1135	1215
1, Стахановская	D ₂ , 1828–1829	266,7	22,0	154,2 –	166844 100	30942 32,8	4334 7,6	64489,4 59,6	4	1285	1415
28, Суллинская	D ₂ , 1906–1909	273,8	14,7	79,7 0,0	170887 100,0	33066 34,2	3464 6	66329,3 59,8	7	1360	1242
30, Белебеевская	D _{3fr} , 1994–1996	270,6	28,7	403,9 –	168085 99,8	24469 25,6	4035 7	73597,1 67,4	7	1007	1300
27, Шкаповская	D ₃ , 2017–2022	273,2	–	2305,5 –	170461 100	26172 27,2	4475 7,6	72079,1 65,2	8	1090	1337
3, Киргиз-Миякинская	D ₃ , 2265–2271	243,9	42,7	11,0 –	152943 100	32886 38	3847 7,4	54185,8 54,6	3	1331	1005
МОНОКЛИНАЛЬНЫЙ СКЛОН ПЛАТФОРМЫ											
15, Стерлибашевская	D ₃ , 1932–1946	291	36,6	– –	182695 100	38036 36,8	5258 8,4	64912,6 54,8	9	1475	1137
4, Охлебининская	C ₁ , 1991–2000	206,3	28,1	181,6 0,1	36320 99,9	21122 29,2	3484 7,8	52713,9 63	2	1010	–
2, Чесноковская	D ₃ , 2213–2224	257,4	495,7	283,4 0,1	160709 99,7	26894 29,6	5139 9,4	63891,4 61	8	1830	2430
8, Азнаевская	D ₃ , 2139–2142	252	–	115,3 0,1	157908 99,9	31162 35	4584 8,4	11982,5 56,6	–	1510	1000
6, Федоровская (новая)	D ₃ , 2722–2726	329	140,4	312,2 0,1	205816 99,9	45731 39,2	4925 7	71964,1 53,8	10	1902	1288
3, Киргиз-Миякинская	D ₃ , 2265–2271	244	42,7	9,6 –	152943 100	32886 38	3842 7,4	54185,8 54,6	3	1331	1005
3, Давлекановская	D ₃ , 2057–2059	267	73,3	28,8 0,1	167660 99,9	34770 36,6	4623 8	26140 55,4	5	1512	1100

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3, Кировская	D ₃ , 2070–2072	270	24,4	288,2 0,1	169645 99,9	35772 37,4	5071 8,6	59383,6 54	4	1545	1430
5, Каргалинская	D ₃ , 1928–1935	286	73,3	235,4 0,1	174823 99,9	7142 28,4	1879 7,6	101633 64	3	333	1180
4, Сергеевская	D ₂ , 2231–2244	272	30,5	153,7 0,1	165851 99,9	32505 30,8	12232 19,1	60717,6 50,1	5	1785	1314
5, Шакшинская	D ₃ , 2300–2305	236	567,8	393,9 0,2	147021 99,6	26914 32,4	4403 8,8	56416,7 58,8	2	1600	–
2, Федоровская (старая)	D ₃ , при свабилов.	245	–	153,7 0,1	154574 99,9	35090 40,2	5143 9,8	50276 50	23	1440	–
БЕЛЬСКАЯ ВПАДИНА											
9, Исимовская	C ₂ , 3171–3104	226,7	510,4	764,2 0,4	141206 99,4	22445 28	5141 10,5	56646,7 61,5	–	–	–
8, Денисовская	D _{2g} , 3030–3100	243,5	586,7	844,4 0,4	152163 99,4	31022 35,8	5601 10,6	53288,9 53,6	–	1486	–
12, Табынская	D _{2g} , 1608–1648	235,7	860,8	883,8 0,5	144113 99,2	20060 24,4	1513 3,1	68330,3 72,5	–	–	–
3, Саратовская	C ₂ , 2642–2665	186,9	283,9	691,6 0,4	116454 99,5	23287 35,2	3438 8,6	42709,3 56,2	–	538	–
10, Гавтимановская	D ₂₊₃	237,9	744,8	566,8 0,3	148794 99,7	31623 37,6	4833 9,4	51333,9 53	6	1598	670
66, Смаковская	C ₂ , 2344–2403	223	324,2	821,3 0,4	138227 99,4	21062 26,8	3844 8,1	58716,7 65,1	0,1	630	–
81, Северо-Араслановская	C ₂ , 2137–2148	162	102	1340,1 1	101206 98,6	14429 24,9	5354 15,3	39627,4 59,8	–	–	–
48, Беркутовская	C ₂ , 3132–3315	94	7637	320,4 0,4	53475,2 92	26192 79,7	1614 8,1	4595,2 12,2	–	–	–

Приложение 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7, Архангельская	C _{1t} -D ₃ fm, 2321-2434	60,3	232,6	907,8 1,4	48333,3 98,3	8265 29,8	591 3,5	21251,1 66,7	-	-	-
5, Бакракская	D ₃ fr, 1750-1772	91,4	397,4	552,4 0,7	55673,8 98,9	9088 28,5	480,1 2,5	25207 69	-	-	-
16, Бакракская	D ₂ g, 2050-2061	207	683,8	437,1 0,3	129326 99,4	45691 62,2	1958 4,4	28196,9 33,4	-	-	-
3, Белоглинская	D ₂ g, 4180	227	62088	379,4 0,3	103085 99,3	19168 32,7	3196 9	39236,4 58,3	-	-	-
3, Белоглинская	S, 4432-4450	275	97,7	312,2 0,1	173936 99,8	46453 47,2	6226 10,4	47907,1 42,4	-	-	-
19, Воскресенская	D ₂ e, 3124-3150	219	161,8	970,2 0,5	135177 99,4	20782 27,1	2420 5,2	59774,6 67,7	-	-	-
18, Мурадымовская	D ₃ fr, 2380-2440	106	946,3	139,3 0,2	66524,8 99	27675 72,9	1192 5,2	9556,12 21,9	-	-	-
166, Введенская	P _{1s+a} , 1200-1210	253	250,3	701,2 0,3	158014 99,6	19800 22,2	6000 11	6866 66,8	66	310	2066
ЮРЮЗАНО-СЫЛВЕНСКАЯ ВПАДИНА											
44, Яныбаевская	C ₂ , 1764-1800	247	290	460,1 0,2	155000 99,7	19900 22,7	6490 12,2	65501,4 65,1	-	954	-
27, Апутовская	C ₁ , 2516-2540	200	79,4	494,7 0,3	125355 99,7	25050 35,2	3806 8,8	45630,2 56	15	757	-
76, Кызылбаевская	D ₃ , 2112-2167	240	73,3	672,4 0,3	159574 99,7	18697 20,7	4694 8,6	73597,1 70,7	-	733	-
78, Кызылбаевская	C _{2v} , 1269-1274	116	12,2	639 1	72730,5 99,4	13607 32,8	3101 12,4	26012 54,8	1,5	-	-
269, Муслимовская	C _{1tul} , 2148-2224	206	91,6	903,0 0,5	127521 99,5	19479 26,9	3648 8,3	53909,8 64,8	7	597	-

Примечание: знак — нет данных