

А. М. КУЗНЕЦОВ и Г. А. МАКСИМОВИЧ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ НАКОПЛЕНИЯ БРОМ-ИОНА В ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым. 12 XI 1960)

Бром геохимически изучен необычайно слабо, пути накопления его в водных земных растворах и подземных рассолах не выяснены. Раскрытие их могло бы оказать услугу в поисках йодо-бромных вод, нефти и некоторых элементов. В настоящей работе освещается закономерность обогащения бром-ионом рассолов и преобразования их солевого состава.

Среди элементов, составляющих солевую массу океана, бром (здесь и далее под этим понимается бром-ион) занимает особое место. При испарении морской воды он увлекается в виде изоморфной примеси твердой фазой: галитом (NaCl), сильвином (KCl), карналлитом ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), бишофитом ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в относительно возрастающих количествах от первого к последнему. С начала кристаллизации первого хлорида бром закономерно распределяется между раствором и одной или несколькими твердыми фазами так, что содержание его в кристаллах всегда меньше, чем в соляной массе рассола, и определяется концентрацией в растворе на той или иной стадии кристаллизации.

Закономерность распределения брома между твердыми и жидкими фазами изучена С. К. Чирковым (V). Для каждого хлорида найден характерный коэффициент, показывающий отношение содержания брома в кристалле к содержанию его в солевом остатке жидкой фазы. Численные значения коэффициентов распределения брома по С. К. Чиркову и М. Г. Валяшко (3) $I = C_{\text{тв}}/C_{\text{с.о}}$ повышаются с увеличением радиуса и валентности катиона соли, а именно: галит (NaCl) 0,04, сильвин (KCl) 0,20, карналит ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,32, бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,42.

Эти значения коэффициентов позволяют оценить поведение брома при выщелачивании соляных толщ и последовательном преобразовании подземных рассолов. Из этих величин следует, что природные растворы обогащаются бромом по мере замещения хлорида натрия хлоридами калия, магния, и, вероятно, кальция.

Анализ данных о составе рассольных вод показывает, что накопление брома в соленых водах, где бы оно ни происходило, всюду связано с преобразованием солевой массы растворов – с накоплением хлоридов калия, магния и кальция. Первые две соли, как известно, могут накапливаться при испарении морской воды и выщелачивании соляных залежей, хлорид кальция появляется только в обменных реакциях. Обменные реакции в испаряющихся бассейнах связаны с поступлением терригенного материала с суши и происходят при перемещении его через содержащий NaCl водный слой, что, естественно, смещает равновесие в сторону поглощения ионов натрия дисперсным оседающим веществом и выхода обменивающихся катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в раствор. Это явление, например, отчетливо выражено в группе Перекопских озер Крыма, о. Баскунчак, Мертвом море, где содержание галогенидов достигло высоких концентраций.

Накопление MgCl_2 и CaCl_2 в подземных водах сходно с концентрацией их при солнечном (4) испарении соляных водоемов с тем, однако, отличием, что в подземных условиях оно возможно только при перемещении растворов в толще осадочного комплекса, где обменный процесс качественно изменяет солевую массу раствора.

Терригенные породы и морские илы одинаково реагируют с раствором хлорида натрия: некоторая часть ионов натрия поглощается твердой фазой, а в жидкую переходит эквивалентное количество ионов магния и кальция. Этот обмен в итоге приводит к накоплению в растворе CaCl_2 и MgCl_2 взамен NaCl . Таким образом, намечается общая генетическая схема преобразования состава подземных растворов, сходная с последовательным изменением рапы отмирающих бассейнов. В обоих случаях происходит увеличение концентрации катионов и анионов с малыми взъемами (5), образующих комплексы высокой растворимости.

Подмеченная зависимость обнаруживается на примере изучения состава рассолов палеозоя Русской платформы и других регионов. В табл. 1 сведены данные (6–15) о составе типичных рассолов с минерализацией более 200 г/л, добытых из глубин от 240 до 2954 м из толщ разного возраста и в различных географических точках. Состав их дается в солевом выражении – миллиэквивалентах, содержание брома – в мг/л, для рассола Мертвого моря – на 1 кг раствора.

Концентрация брома в рассолах увеличивается с повышением суммы $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ и понижением содержания NaCl , а в общем изменяется симбатно отношению $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$. В рассолах, образованных NaCl , содержание брома невелико – менее 100 мг/л. Во всех других случаях оно больше, не зависит от возраста вмещающей толщи и нарастает по мере замещения хлорида натрия хлоридами щелочноземельных металлов. Рассолы значительно обогащены бромом в том случае, когда $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ количественно преобладает над NaCl . Наибольшее содержание брома, около 9800 мг/л, найдено в рассоле Мертвого моря на глубине 300 м при значительной концентрации MgCl_2 . Однако высокие концентрации брома, более 3000 мг, редки, так же, как и рассолы, приближающиеся к теоретически возможным эвтоническим составам, осуществляющимся в природе в единичных случаях.

Найденная зависимость отчетливо вырисовывается на графике (рис. 1), построенном по данным М. А. Гатальского (8) и В. А. Кротовой (9) для рассолов кембрийских, девонских, каменноугольных, пермских, юрских и меловых отложений. Расположение точек в виде узкой полосы характеризует обогащение рассолов бромидом с ростом концентрации CaCl_2 и MgCl_2 . Этой зависимости подчиняются рассолы многих регионов и соляных озер. Поэтому отношение $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$ рассолов является количественной мерой их преобразования, обычно называемого метаморфизацией.

Солевой состав подземных рассолов

Месторождение	Возраст толщи	Глубина, м	Минерализация, г/л	CaCO ₃	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	Сумма	$\frac{CaCl_2+MgCl_2}{NaCl}$	Br, мг/л
				в миллиэквивалентах на литр							
Восточная Сибирь, Еловка	Н. кембрий	1265	238	0,8	70,8	22,0	29,3	3948,6	4071,5	0,013	107
Башкирская АССР, Ишимбай	Н. пермь	684	239	8,0	91,6	18,6	52,9	4074,4	4245,5	0,017	83
Восточная Сибирь, Оса	Н. кембрий	1662	320	1,2	4,2	188,7	5,0	5105,7	5304,8	0,038	234
Белорусская ССР, Ельск	Девон	2483	321	4,8	12,8	322,6	88,8	5097,4	5526,4	0,081	51
Приуралье, Краснокамск	С. девон	720	271	5,8	34,7	279,5	118,5	4236,4	4674,9	0,094	318
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1733	273	0,5	19,0	325,7	106,8	4248,3	4700,3	0,102	419
Куйбышевская обл., Раковка	Карбон	1521	280	2,9	28,1	330,6	167,0	4310,0	4838,6	0,115	478
Фергана, Паланташ	Мел	1415	240	1,0	31,0	335,5	166,6	3624,6	4158,7	0,138	160
Саратовская обл., Новоузенск	Юра	2954	280	0,3	9,9	603,2	277,5	3979,4	4870,3	0,221	390
Кировская обл., Котельнич	Карбон	1424	234	1,1	19,9	573,8	205,8	3272,7	5073,3	0,238	400
Приуралье, Нытва	Н. пермь	240	240	10,3	22,9	565,3	324,9	3275,3	4198,7	0,272	412
Фергана, Паланташ	Палеоген	939	257	0,3	12,6	691,6	352,9	3442,3	4499,7	0,303	400
Удмуртская АССР, Ижевск	Карбон	843	261	3,4	17,7	565,9	515,4	3478,3	4580,7	0,310	551
Башкирская АССР, Туймазы	Карбон	1280	253	1,3	4,6	557,6	531,5	3368,7	4463,7	0,323	540
Удмуртская АССР, Глазов	Бавлинская св.	2280	273	0,8	9,3	1091,7	258,4	3400,2	4760,4	0,397	780
Приуралье, Краснокамск	Н. карбон	1060	253	1,2	13,2	933,7	341,2	3148,8	4438,1	0,407	691
Башкирская АССР, Чекан	Девон	1717	293	1,1	0,9	1292,6	343,9	3507,2	5145,7	0,497	994
Приуралье, Полазна	Н. карбон	1095	260	0,6	11,3	1113,2	550,9	2941,8	4617,8	0,566	1028
Приуралье, Северокамск	С. карбон	1050	254	0,6	11,2	1137,2	618,2	2774,8	4542,0	0,639	813
Башкирская АССР, Туймазы	Девон	1575	256	0,8	0,5	1407,2	448,5	2669,4	4526,4	0,695	1200
Приуралье, Куеда	Девон	1983	272	0,9	4,5	1906,0	397,5	2528,0	4836,9	0,913	1590
Приуралье, Чернушка	Бавлинская св.	2283	285	0,4	9,6	1963,0	473,0	2613,9	5059,9	0,932	2046
Восточная Сибирь, Еловка	Н. кембрий	1695	234	0,8	12,6	1573,0	680,7	1942,3	4209,4	1,160	3354
Куйбышевская обл., Жуковка	Н. пермь	682	307	3,5	5,1	2230,1	764,1	2517,2	5520,0	1,187	1482
Куйбышевская обл., Кр. Поляна	Девон	2602	273		3,9	2451,7	336,2	2053,4	4845,2	1,357	1921
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1663	382	6,6	2,3	4867,4	803,9	1015,3	6695,5	5,585	4610
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1666	358	8,6	2,5	4970,7	532,6	953,8	6468,2	5,769	3845
Восточная Сибирь, Тырець	Н. кембрий	2145	384	–	–	4527,2	1536,3	985,6	7049,1	6,152	6733
Восточная Сибирь, Оса	Н. кембрий	1668	505	14,8	2,5	7979,6	1275,0	543,1	9815,0	17,043	3785
США, Мичиган	Силур	2403	643	19,8	–	10274,6	591,8	547,8	11434,0	19,829	3500
Мертвое море	–	300	260	–	13,0	846,0	3419,5	737,2	5015,7	5,801	7783

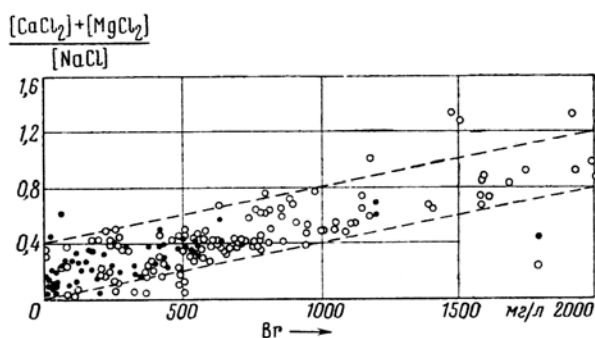


Рис. 1. Зависимость содержания брома от отношения $CaCl_2+MgCl_2:NaCl$ по данным М. А. Гатальского (1) и В. А. Кротовой (2)

Закономерное увеличение содержания брома с изменением солевого состава рассолов при мало меняющейся минерализации может означать, что накопление его происходит на пути миграции воды в породах, в которых имеется галит, содержащий примесь бромидов. После насыщения раствора галитом, в котором накопление брома еще невелико, растворяется изоморфная примесь из каменной соли, находящейся в дисперсном состоянии, так как насыщенный раствор NaCl способен выщелачивать бром из мелких кристаллов галита (16). Очевидно растворение бромидов протекает одновременно с преобразованием солевой массы рассола в обменных реакциях при движении жидкости в толще. Отсюда обогащение хлоридами (и бромом) – функция длины пути перемещения раствора в породах, вследствие чего богатые этими солями растворы одинаково вероятны в кембрии, силуре, девоне, перми, мезокайнозое, где их наличие и установлено на больших глубинах в удаленных друг от друга точках. Эта общность вытекает из общих свойств пород – способности отдавать растворимые соли и проявлять обмен при взаимодействии с растворами электролитов.

Соображение о переносе и накоплении брома в подземных рассолах согласуется с установленными, но еще малочисленными, фактами количественного содержания растворимых солей в осадочных толщах земной коры. Карбонатные отложения палеозоя Русской платформы (17) содержат сульфат кальция, нередко в значительном

количестве, галит (18) и бромиды (19). Содержание NaCl в отложениях девона составляет 2860 мг, а NaBr 228 мг на 1 кг породы. Среднее содержание NaBr в галите кембрийского возраста в Восточной Сибири (20) составляет 350 мг/кг, в толще пермского возраста (1) в Приуралье 260 мг/кг. Сходные данные получены для новосадки соли в озерах при испарении рапы озер и воды Азовского моря (4).

Резюмируя, можно полагать, что обогащение подземных рассолов солями может протекать двояко. 1) Образование насыщенных растворов NaCl в контакте с соляными залежами и последующее преобразование состава в обменных реакциях на пути движения раствора в карбонатно-терригенной толще. 2) Постепенное накопление солей при выщелачивании дисперсного галита из пород карбонатно-терригенного комплекса и преобразование солевого состава через одновременно идущие обменные процессы. В том и другом случае формирующиеся растворы изменяют свой состав в сторону более растворимых, энергетически более выгодных солевых комбинаций.

Пермский университет
им. А. М. Горького

Поступило
12 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. К. Чирков, Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов, 1935.
- 2 С. К. Чирков, Каллий, 9, 1937.
- 3 М. Г. Валяшко, Геохимия, № 6 (1956).
- 4 Н. С. Курнаков, В. И. Николаев, Изв. Сект. физ.-хим. анал., 10 (1938).
- 5 А. Е. Ферсман, Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, 1939.
- 6 А. М. Кузнецов, С. Н. Новикова, ДАН, 39, № 2 (1943).
- 7 А. М. Кузнецов, ДАН, 39, № 4 (1943).
- 8 М. А. Гатальский, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 9 (1954).
- 9 В. А. Кротова, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 16 (1956).
- 10 А. П. Маркова, Докл. БССР, 2, № 4 (1958).
- 11 Н. Я. Тычино, Геология и геохимия, № 2.
- 12 Е. В. Ильина, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 130.
- 13 Г. А. Максимович, Химическая география вод суши, 1955.
- 14 В. А. Кротова, Геохимический сборн., 5, 1958.
- 15 L. C. Case, Bull. Am. Assoc. Petrol. geol., 29, 5 (1945).
- 16 М. Г. Валяшко, Н. А. Шлезингер, Бюлл. Инст. галургии, № 4–5 (1938).
- 17 А. П. Виноградов, А. В. Ронов, Геохимия, № 6 (1956).
- 18 Л. А. Гуляева, ДАН, 80, № 6 (1951).
- 19 Е. С. Иткина, Тр. Инст. нефти АН СССР, 9 (1958).
- 20 В. С. Огиенко, Геохимия, № 8 (1959).

А. М. КУЗНЕЦОВ и Г. А. МАКСИМОВИЧ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ НАКОПЛЕНИЯ БРОМ-ИОНА
В ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 12 XI 1960)

Бром геохимически изучен необычайно слабо, пути накопления его в водных земных растворах и подземных рассолах не выяснены. Раскрытие их могло бы оказать услугу в поисках йодо-бромных вод, нефти и некоторых элементов. В настоящей работе освещается закономерность обогащения бром-ионом рассолов и преобразования их солевого состава.

Среди элементов, составляющих солевую массу океана, бром (здесь и далее под этим понимается бром-ион) занимает особое место. При испарении морской воды он увлекается в виде изоморфной примеси твердой фазой: галитом (NaCl), сильвином (KCl), карналлитом ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), бишофитом ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в относительно возрастающих количествах от первого к последнему. С начала кристаллизации первого хлорида бром закономерно распределяется между раствором и одной или несколькими твердыми фазами так, что содержание его в кристаллах всегда меньше, чем в соляной массе рассола, и определяется концентрацией в растворе на той или иной стадии кристаллизации.

Закономерность распределения брома между твердыми и жидкими фазами изучена С. К. Чирковым^(1,2). Для каждого хлорида найден характерный коэффициент, показывающий отношение содержания брома в кристалле к содержанию его в солевом остатке жидкой фазы. Численные значения коэффициентов распределения брома по С. К. Чиркову и М. Г. Вальяшко⁽³⁾ $I = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{с.о}}$ повышаются с увеличением радиуса и валентности катиона соли, а именно: галит (NaCl) 0,04, сильвин (KCl) 0,20, карналлит ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,32, бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,42.

Эти значения коэффициентов позволяют оценить поведение брома при выщелачивании соляных толщ и последовательном преобразовании подземных рассолов. Из этих величин следует, что природные растворы обогащаются бромом по мере замещения хлорида натрия хлоридами калия, магния, и, вероятно, кальция.

Анализ данных о составе рассольных вод показывает, что накопление брома в соленых водах, где бы оно ни происходило, всюду связано с преобразованием солевой массы растворов — с накоплением хлоридов калия, магния и кальция. Первые две соли, как известно, могут накапливаться при испарении морской воды и выщелачивании соляных залежей, хлорид кальция появляется только в обменных реакциях. Обменные реакции в испаряющихся бассейнах связаны с поступлением терригенного материала с суши и происходят при перемещении его через содержащий NaCl водный слой, что, естественно, смещает равновесие в сторону поглощения ионов натрия дисперсным оседающим веществом и выхода обменивающихся катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в раствор. Это явление, например, отчетливо выражено в группе Перекопских озер Крыма, о. Баскунчак, Мертвом море, где содержание галогенидов достигло высоких концентраций.

Накопление MgCl_2 и CaCl_2 в подземных водах сходно с концентрацией их при солнечном⁽⁴⁾ испарении соляных водоемов с тем, однако, отличием,

что в подземных условиях оно возможно только при перемещении растворов в толще осадочного комплекса, где обменный процесс качественно изменяет солевую массу раствора.

Терригенные породы и морские илы одинаково реагируют с раствором хлорида натрия: некоторая часть ионов натрия поглощается твердой фазой, а в жидкую переходит эквивалентное количество ионов магния и кальция. Этот обмен в итоге приводит к накоплению в растворе CaCl_2 и MgCl_2 взамен NaCl . Таким образом, намечается общая генетическая схема преобразования состава подземных растворов, сходная с последовательным изменением рапы отмирающих бассейнов. В обоих случаях происходит увеличение концентрации катионов и анионов с малыми вэками⁽⁵⁾, образующих комплексы высокой растворимости.

Подмеченная зависимость обнаруживается на примере изучения состава рассолов палеозоя Русской платформы и других регионов. В табл. 1 сведены данные⁽⁶⁻¹⁵⁾ о составе типичных рассолов с минерализацией более 200 г/л, добытых из глубин от 240 до 2954 м из толщ разного возраста и в различных географических точках. Состав их дается в солевом выражении — миллиэквивалентах, содержание брома — в мл/л, для рассола Мертвого моря — на 1 кг раствора.

Концентрация брома в рассолах увеличивается с повышением суммы $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ и понижением содержания NaCl , а в общем изменяется симбатно отношению $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 : \text{NaCl}$. В рассолах, образованных NaCl , содержание брома невелико — менее 100 мг/л. Во всех других случаях оно больше, не зависит от возраста вмещающей толщи и нарастает по мере замещения хлорида натрия хлоридами щелочноземельных металлов. Рассолы значительно обогащены бромом в том случае, когда $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ количественно преобладает над NaCl . Наибольшее содержание брома, около 9800 мг/л, найдено в рассоле Мертвого моря на

Таблица 1

Солевой состав подземных рассолов

Месторождение	Возраст толщи	Глубина, м	Минерализация, г/л	в миллиэквивалентах на литр						Сумма $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$	Br, мг/л
				CaCO_3	CaSO_4	CaCl_2	MgCl_2	NaCl	Сумма		
Восточная Сибирь, Еловка	Н. кембрий	1265	238	0,8	70,8	22,0	29,3	3948,6	4071,5	0,013	107
Башкирская АССР, Ишимбай	Н. пермь	684	239	8,0	91,6	18,6	52,9	4074,4	4245,5	0,017	83
Восточная Сибирь, Оса	Н. кембрий	1662	320	1,2	4,2	188,7	5,0	5105,7	5304,8	0,038	234
Белорусская ССР, Ельск	Девон	2483	321	4,8	12,8	322,6	88,8	5097,4	5526,4	0,081	51
Приуралье, Краснокамск	С. девон	720	271	5,8	34,7	279,5	118,5	4236,4	4674,9	0,094	318
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1733	273	0,5	19,0	325,7	106,8	4248,3	4700,3	0,102	419
Куйбышевская обл., Раковка	Карбон	1521	280	2,9	28,1	330,6	167,0	4310,0	4838,6	0,115	478
Фергана, Паланташ	Мел	1415	240	1,0	31,0	335,5	166,6	3624,6	4158,7	0,138	160
Саратовская обл., Новоузенск	Юра	2954	280	0,3	9,9	608,2	277,5	3979,4	4870,3	0,221	390
Кировская обл., Котельнич	Карбон	1424	234	1,1	19,9	573,8	205,8	3272,7	5073,3	0,238	400
Приуралье, Нытва	Н. пермь	240	240	10,3	22,9	565,3	324,9	3275,3	4198,7	0,272	412
Фергана, Паланташ	Палеоген	939	257	0,3	12,6	691,6	352,9	3442,3	4499,7	0,303	400
Удмуртская АССР, Ижевск	Карбон	843	261	3,4	17,7	565,9	515,4	3478,3	4580,7	0,310	551
Башкирская АССР, Туймазы	Карбон	1280	253	1,3	4,6	557,6	531,5	3368,7	4463,7	0,323	540
Удмуртская АССР, Глазов	Бавлинская св.	2280	273	0,8	9,3	1091,7	258,4	3400,2	4760,4	0,397	780
Приуралье, Краснокамск	Н. карбон	1060	253	1,2	13,2	933,7	341,2	3148,8	4438,1	0,407	691
Башкирская АССР, Чекан	Девон	1717	293	1,1	0,9	1292,6	343,9	3507,2	5145,7	0,497	994
Приуралье, Полазна	Н. карбон	1095	260	0,6	11,3	1113,2	550,9	2941,8	4617,8	0,566	1028
Приуралье, Северокамск	С. карбон	1050	254	0,6	11,2	1137,2	618,2	2774,8	4542,0	0,639	813
Башкирская АССР, Туймазы	Девон	1575	256	0,8	0,5	1407,2	448,5	2669,4	4526,4	0,695	1200
Приуралье, Куеда	Девон	1983	272	0,9	4,5	1906,0	397,5	2528,0	4836,9	0,913	1590
Приуралье, Чернушка	Бавлинская св.	2283	285	0,4	9,6	1963,0	473,0	2613,9	5059,9	0,932	2046
Восточная Сибирь, Еловка	Н. кембрий	1695	234	0,8	12,6	1573,0	680,7	1942,3	4209,4	1,160	3354
Куйбышевская обл., Жуковка	Н. пермь	682	307	3,5	5,1	2230,1	764,1	2517,2	5520,0	1,187	1482
Куйбышевская обл., Кр. Поляна	Девон	2602	273	—	3,9	2451,7	336,2	2053,4	4845,2	1,357	1921
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1663	382	6,6	2,3	4867,4	803,9	1015,3	6695,5	5,585	4610
Якутская АССР, Олекминск	Кембрий	1666	358	8,6	2,5	4970,7	532,6	953,8	6468,2	5,769	3845
Восточная Сибирь, Тыреть	Н. кембрий	2145	384	—	—	4527,2	1536,3	985,6	7049,1	6,152	6733
Восточная Сибирь, Оса	Н. кембрий	1668	505	14,8	2,5	7979,6	1275,0	543,1	9815,0	17,043	3785
США, Мичиган	Силур	2403	643	19,8	—	10274,6	591,8	547,8	11434,0	19,829	3500
Мертвое море	—	300	260	—	13,0	846,0	3419,5	737,2	5015,7	5,801	7783

глубине 300 м при значительной концентрации $MgCl_2$. Однако высокие концентрации брома, более 3000 мг, редки, так же, как и рассолы, приближающиеся к теоретически возможным эвтоническим составам, осуществляющимся в природе в единичных случаях.

Найденная зависимость отчетливо вырисовывается на графике (рис. 1), построенном по данным М. А. Гатальского⁽⁸⁾ и В. А. Кротовой⁽⁹⁾ для рассолов кембрийских, девонских, каменноугольных, пермских, юрских и меловых отложений. Расположение точек в виде узкой полосы характеризует обогащение рассолов бромидами с ростом концентрации $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Этой зависимости подчиняются рассолы многих регионов и соля-

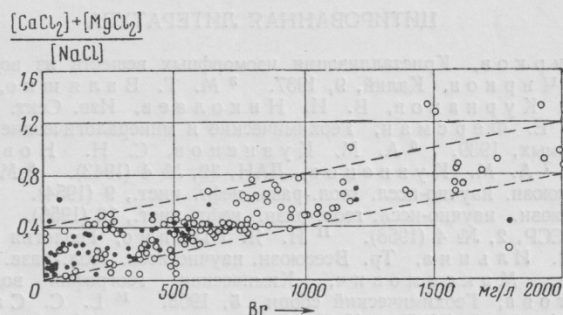


Рис. 1. Зависимость содержания брома от отношения $CaCl_2 + MgCl_2 : NaCl$ по данным М. А. Гатальского (1) и В. А. Кротовой (2)

ных озер. Поэтому отношение $CaCl_2 + MgCl_2 : NaCl$ рассолов является количественной мерой их преобразования, обычно называемого метаморфизацией.

Закономерное увеличение содержания брома с изменением солевого состава рассолов при мало меняющейся минерализации может означать, что накопление его происходит на пути миграции воды в породах, в которых имеется галит, содержащий примесь бромидов. После насыщения раствора галитом, в котором накопление брома еще невелико, растворяется изоморфная примесь из каменной соли, находящейся в дисперсном состоянии, так как насыщенный раствор $NaCl$ способен выщелачивать бром из мелких кристаллов галита⁽¹⁶⁾. Очевидно растворение бромидов протекает одновременно с преобразованием солевой массы рассола в обменных реакциях при движении жидкости в толще. Отсюда обогащение хлоридами (и бромом) — функция длины пути перемещения раствора в породах, вследствие чего богатые этими солями растворы одинаково вероятны в кембрии, силуре, девоне, перми, мезокайнозойе, где их наличие и установлено на больших глубинах в удаленных друг от друга точках. Эта общность вытекает из общих свойств пород — способности отдавать растворимые соли и проявлять обмен при взаимодействии с растворами электролитов.

Соображение о переносе и накоплении брома в подземных рассолах согласуется с установленными, но еще малочисленными, фактами количественного содержания растворимых солей в осадочных толщах земной коры. Карбонатные отложения палеозоя Русской платформы⁽¹⁷⁾ содержат сульфат кальция, нередко в значительном количестве, галит⁽¹⁸⁾ и бромиды⁽¹⁹⁾. Содержание $NaCl$ в отложениях девона составляет 2860 мг, а $NaBr$ 228 мг на 1 кг породы. Среднее содержание $NaBr$ в галите кембрийского возраста в Восточной Сибири⁽²⁰⁾ составляет 350 мг/кг, в толще пермского возраста⁽¹⁾ в Приуралье 260 мг/кг. Сходные данные получены для новосадки соли в озерах при испарении рапы озер и воды Азовского моря⁽⁴⁾.

Резюмируя, можно полагать, что обогащение подземных рассолов солями может протекать двояко. 1) Образование насыщенных растворов

NaCl в контакте с соляными залежами и последующее преобразование состава в обменных реакциях на пути движения раствора в карбонатно-терригенной толще. 2) Постепенное накопление солей при выщелачивании дисперсного галита из пород карбонатно-терригенного комплекса и преобразование солевого состава через одновременно идущие обменные процессы. В том и другом случае формирующиеся растворы изменяют свой состав в сторону более растворимых, энергетически более выгодных солевых комбинаций.

Пермский университет
им. А. М. Горького

Поступило
12 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. К. Чирков, Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов, 1935. ² С. К. Чирков, Калий, 9, 1937. ³ М. Г. Валяшко, Геохимия, № 6 (1956). ⁴ Н. С. Курнаков, В. И. Николаев, Изв. Сект. физ.-хим. анал., 10 (1938). ⁵ А. Е. Ферсман, Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, 1939. ⁶ А. М. Кузнецов, С. Н. Новикова, ДАН, 39, № 2 (1943). ⁷ А. М. Кузнецов, ДАН, 39, № 4 (1943). ⁸ М. А. Гатальский, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 9 (1954). ⁹ В. А. Кротова, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 16 (1956). ¹⁰ А. П. Маркова, Докл. БССР, 2, № 4 (1958). ¹¹ Н. Я. Тычино, Геология и геохимия, № 2 (1958). ¹² Е. В. Ильина, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., 130 (1959). ¹³ Г. А. Максимович, Химическая география вод суши, 1955. ¹⁴ В. А. Кротова, Геохимический сборн., 5, 1958. ¹⁵ L. C. Case, Bull. Am. Assoc. Petrol. geol., 29, 5 (1945). ¹⁶ М. Г. Валяшко, Н. А. Шлезингер, Бюлл. Инст. галургии, № 4—5 (1938). ¹⁷ А. П. Виноградов, А. В. Ронов, Геохимия, № 6 (1956). ¹⁸ Л. А. Гуляева, ДАН, 80, № 6 (1951). ¹⁹ Е. С. Иткина, Тр. Инст. нефти АН СССР, 9 (1958). ²⁰ В. С. Огиенко, Геохимия, № 8 (1959).