



ISSN-0002-3272

А.В.ЩЕРБАКОВ А.И.ВОЗНЕСЕНСКИЙ В.И.ДВОРОВ

ГИДРОГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА ВОСТОЧНЫХ КАРПАТ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А.В. ЩЕРБАКОВ, А.И. ВОЗНЕСЕНСКИЙ,
В.И. ДВОРОВ

ГИДРОГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА ВОСТОЧНЫХ КАРПАТ

Труды, вып. 403



МОСКВА
"НАУКА"
1987

Academy of Sciences of the USSR

Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

A.V. Shcherbakov, A.I. Voznesensky, V.I. Dvorov

HYDROGEOCHEMISTRY OF EASTERN CARPATHIANS LITHOGENESIS

Transactions, vol. 403

Щербаков А.В., Вознесенский А.И., Дворов В.И. Гидрогеохимия литогенеза Восточных Карпат. – М.: Наука, 1987. – 159 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 403).

В монографии приведены результаты комплексных исследований литогенеза и современных гидрогеохимических процессов в мезозойских и кайнозойских отложениях Восточных Карпат. Рассмотрены вопросы истории геологического развития региона, фациальный состав толщ, строение разрезов с последующей реконструкцией палеогеографических условий их образования. Для изученных геохимических сред на основе анализа устойчивости минеральных систем приведен подробный разбор факторов, определяющих разрушение и формирование минералов. Комплексное применение традиционных геологических методов исследования осадочных и вулканогенно-осадочных пород совместно с гидрогеохимическими методами изучения современных процессов минералообразования позволило, с одной стороны, разработать общую схему литогенеза мезо- и кайнозойских пород Восточных Карпат и, с другой – дать палеогидрогеохимический анализ и поисковые критерии гидрогенных месторождений.

Табл. 22, ил. 42, библиогр.: с. 156–157 (70 назв.).

Рецензенты: *А.И. Перельман, В.И. Кононов*

Редакционная коллегия:

член-корреспондент АН СССР

П.П. Тимофеев (главный редактор),

В.Г. Гербова, В.А. Крашенинников

Ответственный редактор

член-корреспондент АН СССР *П.П. Тимофеев*

Reviewers: *A.I. Perel'man, V.I. Kononov*

Editorial board:

Corresponding-Member of Academy of Sciences of the USSR

P.P. Timofeev (Editor-in-Chief),

V.G. Gerbova, V.A. Krashenninikov

Responsible editor

Corresponding-Member of Academy of Sciences of the USSR *P.P. Timofeev*

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на очевидные успехи в современной гидрогеохимии, эта молодая отрасль геохимической науки недостаточно используется в комплексной разработке ряда проблем геологии, в частности в исследовании гидрогеохимических закономерностей развития процессов литогенеза, т.е. выяснении роли современных и древних газоводных растворов различных фациальных сред в направленности, интенсивности и общем характере преобразования вещественного состава осадков и горных пород.

Процессы литогенеза и формирования подземной гидросферы генетически взаимосвязаны. Их необходимо изучать на основе анализа геологической истории всех стадий изменения ионно-солевого и газового состава водных растворов и вмещающих их горных пород. Именно состав подземных газоводных растворов служит критерием оценки перспектив изучаемых территорий на месторождения многих полезных ископаемых. Поэтому поиски месторождений требуют всестороннего анализа и реконструкции палеогидрогеохимических процессов, умения воссоздать эти процессы для прошлых периодов и эпох и выделить древние очаги разгрузки газоводных растворов, обычно представляющие собой в настоящее время залежи полезных ископаемых.

Осадочные и вулканогенно-осадочные толщи пород содержат громадное количество воды: по В.И. Вернадскому [1960] вода в стратисфере составляет около 50% объема всей земной гидросферы в виде пленочных, поровых, трещинных и пластовых вод. Несомненно, эта масса воды, насыщая осадочные и метаморфические породы, играет важнейшую роль в процессах преобразования химических элементов и их соединений в земной коре, поскольку вода чрезвычайно активное и подвижное вещество и скорость химических реакций в газоводных растворах значительно ускоряется. По всей вероятности, состав подземных газоводных растворов глубоко залегающих водоносных горизонтов есть результат процессов взаимодействия между подземными растворами и вмещающими их осадочными породами при высоких температурах и давлениях.

Теперь можно с определенностью говорить о существовании в земной коре единой газоводной оболочки, связанной на протяжении всей геологической истории в своем питании и вещественном обмене как с подкоровыми пространствами Земли, так и с наземными водами и атмосферными осадками. Глобальное единство ее в равной мере обеспечивается взаимной растворимостью и равновесием: вода $\rightleftharpoons$ газ. При этом количество и состав газов имеют строго определенную характеристику для каждого типа вод. Геохимическая эволюция газоводной оболочки находит отражение в химическом и термобарическом режимах земной коры на экзогенном и эндогенном уровнях процессов. Если для экзогенных процессов главным источником химической энергии является органическое вещество, при участии которого протекают биохимические реакции, обладающие в водной среде высокой физико-химической активностью, то в эндогенных условиях основную роль играют физические факторы — температура и давление.

Первые публикации по геологии и минералогии Восточных Карпат относятся еще к XVII столетию, однако систематический и научный характер они приняли немногим более 100 лет назад. Начало геологического изучения Карпат обычно связывают с появле-

нием следующих работ: 1) "О происхождении Карпат и их гор и равнин Польши" С. Сташца (1815 г.). В 1806 г. им была издана первая геологическая карта Польши в масштабе 1:118000, которая охватывала и Карпаты. Этой картой С. Сташц положил начало геологической съемке территории Карпат; 2) "Карпатский песчаниковый район" К. Пауля (1870 г.). Им описан целый ряд стратиграфических единиц и выделены структурные зоны; 3) "Минералогические заметки" И. Фихтеля (1791 г.); 4) "Строение Карпат" В. Улига (1903 г.); 5) Геологическая карта Восточных Карпат под редакцией К. Толвинского (1939 г.). Все эти работы в настоящее время имеют лишь чисто исторический интерес.

Большую роль в познании геологического строения, тектоники, магматизма и истории геологического развития Восточных Карпат сыграли исследования А.А. Богданова [1949], М.М. Жукова [1947], М.В. Муратова [Муратов, Маслякова, 1952], В.Г. Бондарчука [1954], С.И. Субботина [1955], О.С. Вялова [1953], В.В. Глушко [1956], В.И. Славина [1947], Я.О. Кульчицкого [1958], Е.К. Лазаренко [Лазаренко и др., 1963], Э.А. Лазаренко [Лазаренко и др., 1968] и др.

В результате бурения на территории Восточных Карпат получен большой и важный материал как для уточнения стратиграфии, так и для тектонических построений. Произведено сопоставление разрезов Закарпатского и Предкарпатского прогибов. Много сделано также в отношении изучения молодых вулканических пород. Наконец, рассмотрена последовательность вулканических процессов и намечены основные этапы эффузивной деятельности.

Изучение гидрогеологических условий территории Восточных Карпат проводилось в региональном плане и для решения конкретных задач при разведке месторождений полезных ископаемых, а также на участках водозаборов и гидротехнических сооружений. Был выполнен также ряд специальных работ с целью изучения сложных гидрогеологических условий отдельных месторождений минеральных, термальных и промышленных вод.

Степень изученности Восточных Карпат в гидрогеологическом отношении неодинакова для различных ее частей. По отдельным областям, главным образом по Закарпатскому и Предкарпатскому прогибам, имеются более значительные материалы, характеризующие водоносность различных комплексов пород; по Складчатым Карпатам материал весьма скудный.

Ниже приведены лишь главнейшие гидрогеологические исследования, наиболее интересные в отношении освещаемых нами вопросов. Указаны также работы, давшие региональные обобщения или являющиеся в настоящее время сводными по минеральным водам крупных районов.

История гидрогеологической изученности Восточных Карпат распадается на три периода: первый охватывает работы прошлого столетия, второй — исследования последующего времени до 1945 г. и третий — с 1945 г. до настоящего времени.

В первый период почти не существовало специальной гидрогеологической литературы, хотя сведения о подземных водах уже обнаруживаются либо в трудах по геологическому изучению территории, либо в отдельных статьях по минеральным водам. В 1823 г. К. Гати описал минеральные воды Кобылецкой Поляны. Минеральным водам Береговского района и Мармароша посвящена работа Л. Тогнио (1846 г.). На основе целебных свойств минеральных вод в 1827 г. официально был открыт курорт Трускавец.

Во второй период на территории Восточных Карпат выполнялись лишь отдельные исследования по выяснению условий водоснабжения крупных населенных пунктов (Самбора, Станислава, Тернополя и др.), а также некоторые наблюдения за подземными водами в районах нефтяных и соляных месторождений.

В третий период А.М. Овчинниковым [1950] была выполнена первая большая работа по изучению гидрогеологических условий Восточных Карпат и составлена карта водоносности. Ему принадлежит не только первая характеристика отдельных месторождений минеральных вод, но и освещение условий их формирования. Условия фор-

мирования и закономерности распространения минеральных вод в Закарпатском и Предкарпатском прогибах рассмотрены в работах А.Е. Бабинца [1961].

Изучив геохимическую обстановку формирования минеральных вод в границах Карпатской провинции, Г.А. Голева [1960] дала некоторые дополнения типов минеральных вод, описанных ранее А.М. Овчинниковым [1950] и А.Е. Бабинцом [1961]. Метановые газоводные растворы центральной зоны Карпат и молассовых отложений Закарпатья Г.А. Голевой охарактеризованы впервые.

Характеристика подземных вод Карпатского региона либо отдельных его частей рассмотрена в трудах А.Е. Бабинца [1961], Г.А. Голевой [1960], А.Ф. Романюка [1963], Е.С. Гавриленко [1974], А.П. Мышкина [1964], Р.В. Мальской [Мальская и др., 1974], В.И. Маруса [Марус, Волейшо, 1972] и др. Обобщению материалов по подземным водам Закарпатского внутреннего прогиба посвящена монографическая работа Н.И. Радько [1975], в которой впервые описаны условия формирования ресурсов и химического состава пресных и рассольных подземных вод промышленного и энергетического значения. Многие гидрогеохимические работы последних лет посвящены специальным вопросам: описанию месторождений минеральных вод, методике поисков рудных и нефтегазовых месторождений.

В 1978 г. вышло третье, исправленное и дополненное, издание книги Н.А. Маринова и И.П. Пасека "Трускавецкие минеральные воды". При описании минеральных вод курорта Трускавец и вновь открытого Сходницкого месторождения авторы дают подробную характеристику их физических свойств, ионно-солевого и газового составов, режима, перспектив выявления новых месторождений подобных вод в районе. Общие вопросы распространения и геохимии минерализованных вод Предкарпатья освещены в монографии А.Е. Бабинца и Р.В. Мальской [1975]. Ими исследованы закономерности распределения подземных вод различного химического состава и генезиса в глубинных частях разреза Предкарпатья.

При изучении современных гидрогеохимических процессов в мезо- и кайнозойских отложениях Восточных Карпат главной задачей явилось вскрытие закономерностей их развития. Весьма остро ощущается необходимость дальнейшей теоретической разработки учения о роли газогидрогеохимических сред в процессах образования и эволюции вещественного состава горных пород. Нельзя представить ни одного осадочного процесса, где бы газоводные растворы не проявляли своего физического и химического воздействия на исходный осадок или породу.

История изучения гидрогеохимии литогенеза Восточных Карпат отражает многолетнюю работу авторов по сбору, систематизации и научному синтезу химических, геохимических и термодинамических параметров подземных газоводных растворов. По мере разработки этой проблемы все более контрастно вырисовываются тесные и разнообразные связи между вещественным составом вулканогенно-осадочных пород изученного региона и сопутствующими газоводными растворами. Эта взаимосвязь четко контролируется, с одной стороны, специфическими особенностями газогидрогеохимической среды (составом, температурой, давлением), с другой — физико-химическими равновесиями окисной, карбонатной и сульфидно-сульфатной природных систем, многие из которых термодинамически рассчитываются. Построения различного рода геохимических моделей частных минералообразующих систем оправданы, если исходить из принципа локальных равновесий Д.С. Коржинского, заключающегося в том, что необратимый в целом процесс природного минералообразования можно разбить на ряд элементарных этапов, для которых на определенном участке координат "пространство — время" выполняются условия термодинамического равновесия.

Работа авторов над книгой распределялась следующим образом: "Введение", главы вторая, четвертая и "Заключение" написаны А.В. Щербаковым, глава первая — А.И. Вознесенским, глава третья — В.И. Дворовым.

Авторы глубоко признательны А.И. Перельману, В.И. Кононову и А.Н. Токареву за ценные указания при просмотре рукописи.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ЛИТОЛОГИЯ, ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ

Закарпатский прогиб протягивается вдоль внутренней части Карпатской складчатой области, отделяясь от нее Пенинским глубинным разломом. На юго-западе прогиб граничит с Большой Венгерской впадиной по зоне Припаннонского глубинного разлома, к которому примыкает с севера сильно дислоцированное Чоп-Вышковское поднятие. Гетерогенный складчатый фундамент прогиба расчленен густой сетью разноориентированных и разномасштабных разломов на ряд приподнятых или опущенных блоков, некоторые из которых надвинуты друг на друга. Закарпатский прогиб структурно разделяется на две изометричные впадины: западную Мукачевскую и восточную Солотвинскую. В миоцен-плиоценовое время эти впадины развивались неодинаково. Солотвинская впадина, выполненная отложениями миоцена мощностью около 2000 м, испытала максимальное прогибание в позднем бурдигале—тортоне. Сармат-плиоценовые породы залегают здесь лишь по ее южной окраине (Чоп-Вышковская зона). В Мукачевской впадине отмечается полный разрез миоцена, плиоцена и антропогена общей мощностью более 2500 м, причем в некоторых синклиналях значительная часть этой мощности приходится на плиоцен-антропогеновые отложения.

Осадочный чехол Закарпатского прогиба слабо дислоцирован в пологие складки с углами в несколько, реже до $15-30^\circ$; он обычно сильно разбит мелкими разрывами со смещением от 10 до 250 м. Особо сильно смяты породы в пределах Чоп-Вышковской антиклинальной зоны, где углы падения слоев часто приближаются к 90° и отмечается наибольшая раздробленность неогеновых отложений. Сколь-либо значительных горизонтальных перемещений в виде пологих надвигов или покровов в толще осадочного чехла Закарпатского прогиба не отмечено. Единственный район, где в настоящее время достоверно установлены горизонтальные нарушения, — это северная часть Солотвинской впадины. Здесь вся толща неогена, слагающая осадочный чехол прогиба, надвинута на Пенинскую зону с амплитудой не менее чем 20 км.

Основной особенностью всего разреза миоцен-плиоценовой толщи осадочного чехла Закарпатского прогиба является наличие мощных горизонтов и тел эффузивных и пирокластических пород и их тесный парагенез с нормально-осадочными терригенными и хемогенными образованиями. Для неогенового магматизма Закарпатья характерны очень крупный масштаб проявлений и большие мощности вулканических отложений. Интенсивный поверхностный вулканизм в Закарпатье связан с глубинными разломами, которые служили путями для подъема магмы. Наиболее мощные горизонты туфогенных и эффузивных пород приурочены к гельветским отложениям центральной части Солотвинской и восточным участкам Мукачевской впадин; к тортонам и сарматским толщам Чоп-Вышковской зоны; к плиоценовым отложениям Выгорлат-Гутинской гряды. В гельвете и тортоне это в основном кислые липаритовые или липарит-дацитовые лавы и туфы. Начиная с сармата, к плиоцену вулканизм постепенно сменяется средним и отчасти основным. В истории геологического развития Закарпатского прогиба трудно выделить какие-либо четкие фазы вулканизма. Это связано, во-первых, с практически непрерывным его развитием в течение миоцена—плиоцена, на фоне которого имели место периоды усиления или затухания вулканической активности, и, во-вторых, с миграцией во времени центров максимальных извержений из одного района в другой.

Интрузивные образования Закарпатского прогиба также тесно связаны с крупными региональными разломами и имеют отчасти эффузивный облик (лакколиты, штоки андезито-базальтов, андезитов, дацитов и липаритов) или представлены типичными гипабиссальными кисло-средними (гранодиориты, гранодиорит-порфиры, кварцевые диорит-порфиры) и реже среднеосновными породами (габбро-диабазы, диабазы). Интрузии имеют различный возраст, и положение их в разрезе часто неясно. Основная их масса прорывает тортонские, сарматские и реже плиоценовые отложения.

Помимо типично гипабиссальных интрузий, в Закарпатье развиты эксплозивные брекчии, широко распространены жильные образования. Состав даек не отличается от эффузивных и гипабиссальных пород. Метаморфические породы встречаются на контакте интрузий и осадочной толщи миоцена; ширина ореолов изменения обычно 3–10 м.

Мощная интрузивная и эффузивная деятельность в Закарпатье привела к широкому развитию постмагматических пневмогидротермальных процессов. Крупные поля измененных пород находятся в районах сел Вышково, Берегово, Косино, Перечин, Угля, Данилово, Липча, Водица и во многих участках Выгорлат-Гутинской гряды.

Закарпатский прогиб выполнен мощной толщей (около 5000 м) неоген-антропогенных терригенных, хемогенных и вулканогенных отложений, залегающих с резким угловым несогласием на палеогеновых, мезозойских и палеозойских породах фундамента. Наиболее древние терригенно-сульфатные отложения аквитана (рис. 1) мощностью около 200 м незначительно распространены в Закарпатье и вскрыты глубокими скважинами только в северо-восточной части Мукачевской впадины (с. Залуж). Терригенные песчано-глинистые породы бурдигала мощностью до 100 м ограниченно обнажены в восточной части района в бассейнах рек Тересва и Агшица. Гельветские отложения мощностью до 700 м широко распространены в *Солотвинской и в восточной части Мукачевской впадины* и представлены липарит-дацитовыми туфами с редкими прослоями известняков, песчаников, алевролитов, аргиллитов и в основании — конгломератов. Они перекрываются более чем 1500-метровой толщей терригенных и галогенных образований тортона. Нижний тортон сложен переслаивающимися аргиллитами, известняками, кислыми туфами, выше которых залегает мощная пачка каменной соли. Средне-верхнетортонские отложения представлены глинами, аргиллитами, алевролитами с прослоями песчаников и горизонтами кислых туфов, наиболее мощные из которых установлены в Мукачевской впадине (до 600 м в Береговском районе).

Сарматские отложения в нижней и средней частях весьма сходны по составу с отложениями верхнего тортона. Максимальные их мощности (до 1000 м) отмечены в центральной и южной частях Мукачевской впадины, где основная роль в строении разреза принадлежит различным вулканитам (липариты и их туфы, андезиты и их туфы). В верхней части сарматской толщи встречаются прослои бурых углей, лигнитов, известняков. Плиоценовые отложения, распространенные исключительно в западной части прогиба, представляют собой комплекс переслаивающихся глин, алевролитов, песчаников с прослоями бурых углей, лигнитов, кислых и средних лав и туфов мощностью более 1000 м. В северной части Мукачевской впадины вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы явно преобладают над терригенными, слагая Выгорлат-Гутинскую вулканическую зону. Венчают разрез моласс эоплейстоцен-голоценовые конгломераты с прослоями глин и песчаников, лишенные вулканического материала, мощностью до 500 м.

Процессы седименто- и литогенеза неогеновых пород Закарпатского прогиба обладают некоторыми особенностями. Во-первых, это смешение и тесное наложение двух типов литогенеза: нормально-осадочного и вулканогенно-осадочного, что привело к накоплению в бассейне седиментации огромного количества легко мобилизуемого в разные стадии становления пород эффузивного и пирокластического материала. Во-вторых, интенсивный магматизм и вулканическая деятельность привели

Антропо- генная	Система	Отдел	Ярус	Свита	Индекс	Литологическая колонка	Мощность м	Описание разреза
Н е о г е н о в ы й	М и о ц е н о в ы й	Плиоценовый	Левантин- ский	Ильницкая- гуминская	$Q_{п-ш}$		до 60	Конгломераты, глины
					$Q_{ср}$		400	Конгломераты, песчаники, глины, базальты
					N_2^{2il}		до 700	Конгломераты, песчаники, глины, бурый уголь, сред- ние вулканиды
		Сарматский	Паннон- ский	Коше- лев- ская	N_{1-2}^{2pr}		до 500	Конгломераты, глины, песчаники, бурый уголь, кис- лые и средние вулканиды
					N_1^{2al}		до 200	Песчаники, глины, кислые вулкани- ды
			Дорога- товская	Изювская	N_1^{2lk}		до 400	Песчаники, глины, кислые вулканиды
					N_1^{2dr}		200 - 1000	Переслаивание глин, алевролитов, песчаников, кис- лые и средние вулканиды, кон- гломераты
			Тортонский	Басхев- ская	N_1^{2bs}		до 300	Глины, алевроли- ты, песчаники, кислые вулканиды
					N_1^{2tr}		50 - 700	Переслаивание глин, алевролитов, песчаников, пачки конгломератов, кислые вулканиды
				Соловьи- нская	N_1^{2sl}		200 - 1000	Переслаивание глин, аргиллитов, алевролитов, прослои песчани- ков, кислые туфы
					N_1^{2tb}		до 500	Каменная соль (галит), прослои глин, аргиллитов, гипсов, ангидритов
			Гельветский	Водич- ная	N_1^{2vd}		до 250	Алевролиты, ар- гиллиты, извест- няки, кислые туфы
					N_1^{2nv}		до 700	Кислые туфы, аргиллиты, конгломераты
			Бурдигало- ский	Бурка- ловская	N_1^{2br}		до 120	Конгломераты
		Оквитан- ский	Негров- ская		N_1^{2ng}		до 100	Аргиллиты, пес- чаники, глины
							до 200	Конгломераты, гипс, аргиллиты, песчаники

Рис. 1. Стратиграфическая и литологическая колонка неогеновых отложений Закарпатского прогиба

к тому, что седиментогенез и постседиментационные изменения были сближены во времени; литогенез иницировался магматическим теплом. В-третьих, сильная много-
фазовая и местами весьма обширная по площади поствулканическая проработка по-
род затушевывала результаты минералообразовательных процессов более ранних ста-
дий литогенеза. В некоторых участках Закарпатского прогиба отдельные толщи или

части разрезов миоцена–плиоцена к настоящему моменту претерпели воздействие многих постседиментационных процессов. Все это создало пеструю и сложную картину минерализации как из-за неоднократного наложения одних ассоциаций на другие, так и из-за того, что многие процессы несли одинаковую минерализацию, и, наоборот, в разных условиях одни и те же процессы привели к образованию разных минеральных ассоциаций.

В конце олигоцена в результате замыкания флишевого бассейна и складкообразования, связанного с первой карпатской фазой, почти вся внутрикарпатская территория превращается в обширную область сноса. Формирование Закарпатского прогиба произошло в раннем миоцене и связано с опусканием по глубинным разломам блоков, расположенных между складчатой зоной Карпат и Венгерским массивом. Седиментационная область Закарпатского внутреннего прогиба в неогене составляла часть обширного эпиконтинентального бассейна Паратетиса.

В истории развития Закарпатского прогиба и формирования позднеорогенной молассовой толщи миоцен-антропогенных отложений можно выделить несколько этапов. В начальный этап, в раннем миоцене, осадконакопление осуществлялось по отдельным грабенообразным структурам, где были распространены ограниченные по площади мелководные бассейны с терригенно-эвапоритовым (аквитан) и терригенным (бурдигал) типами седиментации сначала в аридном, а потом в семиаридном климате. Эти водоемы представляли собой, по-видимому, располагавшиеся в пределах Предкарпатья отдельные заливы более крупного морского бассейна, который периодически ингрессировал через флишевую зону Карпат на юго-запад.

Формирование Закарпатского прогиба как крупной самостоятельной структуры началось со среднего миоцена (рис. 2) и связано с накоплением мощных толщ кислого пирокластического материала в мелководно- и прибрежно-морских условиях, главным образом вдоль центральной осевой его зоны. В раннем тортоне в аридных климатических условиях в Закарпатье сформировалась пачка терригенно-галогенных образований. Накопление средне-верхнетортонской терригенно-вулканогенной толщи связано с распространением самой крупной за всю историю развития Закарпатского прогиба морской трансгрессией. Климат в течение всего этапа был гумидный, море нормальной солености, в конце этапа в краевых прибрежных частях опресненное. Со среднего миоцена в северной периферической части прогиба начинается накопление толщ крупнообломочных пород, образовавшихся в аллювиально-дельтовой и аллювиально-пролювиальной обстановке. В Солотвинской впадине они формировались с раннего тортона, а в Мукачевской – в основном с раннего сармата.

Ранне-среднесарматский этап отделяется от предыдущего кратковременной регрессией, проявившейся наиболее отчетливо на антиклинальных структурах. Возможно, с этим моментом связано внедрение некоторых крупных интрузий по южной окраине прогиба. В начале раннего сармата произошла резкая дифференциация Закарпатского прогиба на две впадины – Солотвинскую и Мукачевскую, первая из которых к середине сармата превращается в стабильную область сноса. Эта перестройка структурного плана ознаменовала начало постепенного во времени поднятия всего прогиба и его складчатого обрамления, что нашло свое отражение в широком развитии в сарматском веке на большей части территории сначала мелководно- и прибрежно-морских (ранний сармат), а позднее – аллювиально-дельтовых, аллювиально-пролювиальных, озерных и озерно-болотных отложений (средний сармат). Максимальное проявление вулканизма отмечено в раннем сармате в южной и центральной частях Мукачевской впадины. В начале этапа море было пониженной солености, в конце – опресненное.

В конце среднего сармата территория Закарпатья подверглась кратковременной денудации, а в отдельных районах – незначительной складчатости. Вследствие этого комплекс плиоценовых терригенно-вулканогенных отложений практически по всему району (исключая центральные погруженные части синклиналей) залегает с размытом или слабым угловым несогласием на сарматских или (иногда) тортонских

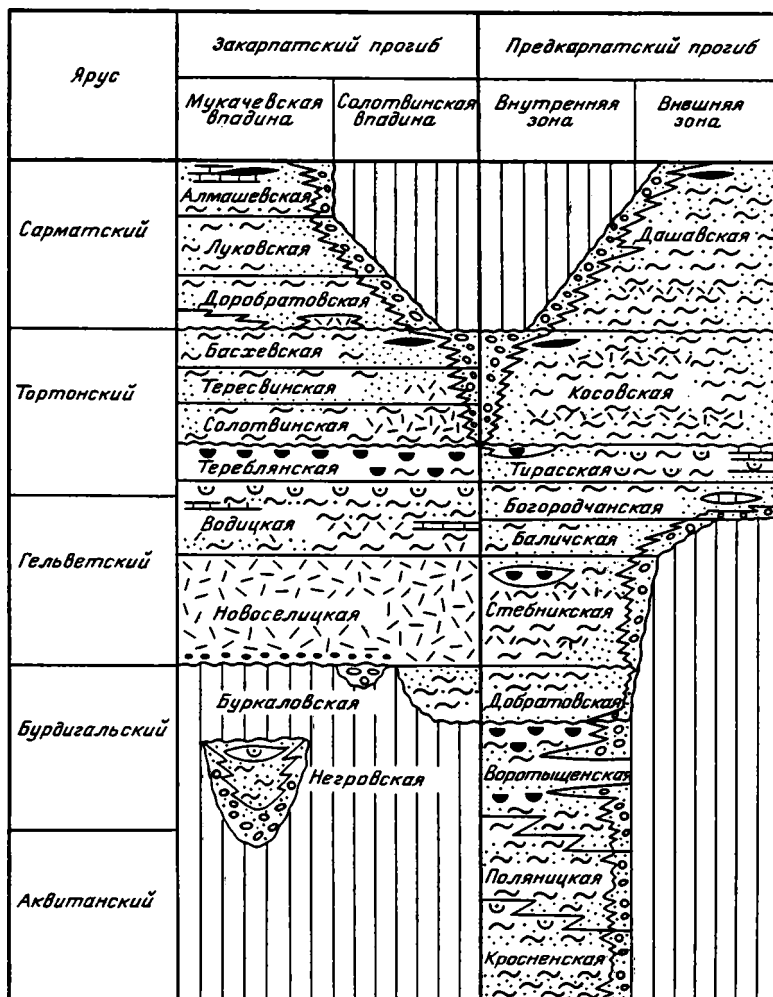


Рис. 2. Схема сопоставления миоценовых отложений Закарпатского и Предкарпатского прогибов

породах. Этот комплекс, распространенный только в Мукачевской впадине, представлен исключительно континентальными осадками: озерными, аллювиальными, пролювиальными, озерно-болотными и болотными. В основании плиоценовой толщи преобладают отложения крупного пресноводного водоема, постепенно разбещающегося на отдельные мелкие озера или аллювиально-озерные равнины.

Эоплейстоцен-голоценовые отложения, представляющие собой образования предгорной аллювиально-пролювиальной равнины, отражают этап максимального горообразования.

Предкарпатский краевой прогиб расположен между складчатой зоной Карпат и юго-западной окраиной Русской платформы. В зависимости от строения фундамента прогиба, возраста и мощности миоценового чехла он подразделяется на две части: внутреннюю, юго-западную, и внешнюю, северо-восточную. Первая из них представляет собой узкий прогиб, выполненный отложениями нижнего, среднего и незначительно верхнего миоцена, залегающими на дислоцированном комплексе палеозойских, мезозойских и палеогеновых пород. Эта зона прогиба является унаследованной депрессией от флишевой стадии развития Восточных Карпат. Тектонически внут-

рения зона имеет весьма сложное строение и сильно дислоцирована как вертикальными, так и горизонтальными разрывными нарушениями и линейной складчатостью. Внешняя зона прогиба выполнена отложениями только среднего и верхнего миоцена, залегающими на мезозойских породах Русской платформы. Ее образование связано с интенсификацией орогенических движений, воздыманием Карпат и их надвиганием в сторону платформы. Здесь отсутствует линейная складчатость; отмечаются лишь пологие, нарушенные вертикальными разломами структуры. Толща осадков, образовавшаяся во внутренней зоне прогиба в первый этап его развития, была названа О.С. Вяловым нижней молассой, а толща, сформировавшаяся главным образом во внешней зоне во второй этап, — верхней молассой.

Внутренняя зона отделена от внешней зоны прогиба надвигом, по которому она перемещена на северо-восток. Амплитуда этого надвига точно не установлена и указывается различными авторами от 15 до 50 км. По геологическому строению и мощности чехла в этих зонах выделен ряд подзон, вытянутых параллельно общекарпатскому простиранию и разделенных крутыми вертикальными разломами; во внутренней зоне разломы выполаживаются на глубине. Во внешней зоне на погружающемся в сторону Карпат юго-западном крае Русской платформы четыре подзоны образуют ступени. На внутреннюю зону с юго-запада надвинута Скибовая зона Восточных Карпат с амплитудой 10–15 км. Каждая из подзон внутренней зоны, в свою очередь, также надвинута одна на другую по пологим разломам, и вместе они представляют собой аллохтонные сорванные и опрокинутые к северо-востоку структуры, осложненные мелкой линейной складчатостью. В отличие от Закарпатского прогиба в миоценовых отложениях Предкарпатья нет участков интенсивного гидротермального изменения и интрузивных массивов.

Предкарпатский краевой прогиб выполнен мощной толщей миоценовых отложений. Согласно исследованиям последних лет [Грузман и др., 1983], граница олигоцена и миоцена в Восточных Карпатах проводится по подошве среднекросненской подсвиты, а не по кровле верхнекросненской или даже поляницкой, как это делалось ранее. Следуя этой схеме, разрез нижнего миоцена начинается с песчано-аргиллитовой, иногда слабо загипсованной толщи верхней части кросненской свиты, имеющей в отдельных участках флишевый облик. Кросненская свита распространена в различных тектонических зонах Восточных Карпат, слагает в них верхние части флишевой формации и на фоне общего аргиллитового состава содержит различное количество прослоев песчаников и алевролитов. Мощность миоценовой части свиты 600–1000 м.

Выше по разрезу залегают серые аргиллиты, песчаники и мергели поляницкой свиты мощностью 400–900 м. Как и в кросненской свите, содержание песчано-алевритовых и глинистых пород в разрезах разных зон различно. Нижняя граница поляницкой свиты не всегда может быть точно установлена, так как переход совершается постепенно, но на северо-востоке внутренней зоны Предкарпатского прогиба она ложится на подстилающие отложения с явным размывом. Здесь же в ней встречаются линзы и мощные пласты конгломератов с галькой рифейских и палеозойских пород западной окраины Русской платформы.

Поляницкая свита с постепенным переходом перекрывается терригенными отложениями воротыщенской свиты (серии), распространенной только во внутренней зоне Предкарпатского прогиба. Она сложена темными глинами, аргиллитами, алевролитами и песчаниками с прослоями каменной соли глинисто-галитовой брекчии, а также засоленными или загипсованными глинами общей мощностью 1500–2000 м. В нижней и верхней частях свиты встречаются промышленные залежи калийных солей. Средняя часть разреза свиты представлена серыми, иногда засоленными глинами с прослоями и пачками конгломератов и песчаников, в которых кластический материал представлен в основном гальками рифейских и палеозойских пород Русской платформы и значительно реже — минералитовых сланцев и флиша Складчатых Карпат. Подробное трехчленное строение разреза присуще всей северной части внутренней зоны прогиба. В ее южной части характер разреза воротыщенской свиты резко отличен. Здесь

основную роль играют крупнообломочные отложения — конгломераты, гравелиты и песчаники (слободские конгломераты) с прослоями серых глин, содержащих относительно мелкие линзы галита или сульфатов. В некоторых антиклинальных структурах слободские конгломераты залегают непосредственно на отложениях палеогенового флиша. Гравелиты и конгломераты состоят из обломков рифейских, палеозойских и мезозойских пород юго-западной окраины Русской платформы и не содержат материала карпатского происхождения.

Нижнемиоценовые отложения кросненской, поляницкой и воротыщенской свит образуют единый регрессивный комплекс песчано-аргиллитовых пород часто флишевого облика, содержащих в верхней половине разреза эвапориты. По мере приближения к Сандомирскому кряжу на северо-востоке внутренней зоны Предкарпатского прогиба в отдельных горизонтах или иногда в больших частях разреза, соответствующих стратиграфическим единицам, он замещается толщами глыбовых конгломератов, гравелитов и песчаников, являющимися горизонтами типичных олистостромов [Безр, Щерба, 1984]. Чередующиеся песчано-глинистые отложения и пачки аргиллитов в нижней половине разреза этого комплекса в большинстве случаев представляют собой осадки турбидных и зерновых потоков и контурных течений. Верхние и нижние границы и латеральные переходы свит до сих пор однозначно не определены и вполне вероятно, что эти свиты в каком-то объеме являются фациальными аналогами друг друга, а контакты их не разновозрастны и скользят в зависимости от положения той или иной свиты в разных тектонических структурах. Так, мелководно-морские и заливно-лагунные терригенно-эвапоритовые осадки воротыщенской свиты в своей нижней части в юго-западном районе Предкарпатского прогиба могут фациально замещаться более глубоководными флишоидными отложениями, относимыми к поляницкой свите. Общая регрессивная направленность развития прогиба привела в конце раннего миоцена к распространению терригенно-эвапоритовых заливно-лагунных образований воротыщенской свиты на всей территории внутренней зоны Предкарпатского прогиба. В пользу этого предположения свидетельствуют также и общность комплексов микрофауны поляницкой и нижней части воротыщенской свит [Геология СССР, 1966].

Вышележащий комплекс ниже—среднемиоценовых отложений начинается добратовской свитой. Она сложна серыми и темно-серыми песчаниками и аргиллитами с прослоями глинистых мергелей или — реже — гипсоносных глин. В песчано-алевритовых пачках наблюдается большое разнообразие иероглифов: знаков ряби, струйных течений, следов внедрения, оплывания и оползания. Наличие подобных типов текстур и достаточно отчетливая ритмичность разреза, в некоторых случаях весьма напоминающая "цикл Боума", показывают, "что условия их образования были иногда близки к финишу" [Черняк, 1953, с. 170]. В нижней части свиты в районе р. Прут встречаются следы парнокопытных, птиц и хищников, подробно изученные О.С. Яловым, К.К. Флеровым, А.В. Хижняковым. Здесь же в глинисто-алевритовых породах были найдены отпечатки капель дождя и кристаллов льда. В основании добратовской свиты по северо-западной окраине внутренней зоны прогиба встречаются линзы и прослои конгломератов, гравелитов и песчаников. Общая мощность свиты 500—900 м.

Вышележащая стебникская свита мощностью до 2000 м довольно отчетливо выделяется в разрезе миоцена внутренней зоны прогиба по красноватому оттенку слагающих ее пород. В стратотипе она представлена сильно известковыми розовыми, бурыми, красными, зелеными аргиллитами, алевролитами и мергелями с прослоями зеленоватых или серых песчаников или реже гравелитов. Часто в них отмечены косая слоистость, знаки ряби, трещины усыхания, мелкие светлые карбонатные стяжения ("журавчики"), иногда следы наземных животных и птиц. В некоторых районах на юге внутренней зоны прогиба среди серых или розовых пород стебникской свиты залегают линзы или пачки голубовато-серых соленосных глин или тонкие линзы гипса и ангидрита. Здесь же, как и на крайнем северо-западе прогиба, отмечено высокое содержание в разрезе гравийного и галечного материала (конгломераты Дубника). Еще одной

отличительной чертой стебникской свиты является наличие тонких прослоев кислых туфов или чаще туффитов и туфоаргиллитов мощностью до 1 м.

Стебникская свита вверх по разрезу постепенно сменяется баличской свитой, сложенной на большей части территории переслаивающимися серыми или зеленоватыми глинами и серыми и буровато-серыми косослоистыми или полосчатыми песчаниками иногда с прослоями зеленоватых мергелей, общей мощностью 1000–1500 м. В северо-западной части прогиба баличская свита представлена переслаивающимися глинами, алевролитами, песчаниками с линзами гравелитов и конгломератов, сложенных гальками мелового и палеогенового флиша Карпат и мезозойских известняков. Д.В. Гурджий [1971, с. 148] отмечает, что среди минералов тяжелой фракции пород баличской свиты, кроме основной ассоциации гранат–циркон–рутил–турмалин, характерной практически для всего нижнего и среднего миоцена Предкарпатья, "постоянно присутствуют минералы метаморфического комплекса: хлорит, хлоритоид, дистен, андалузит, эпидот" – и большое количество мусковита и серицита. В краевой части Русской платформы обнаружены песчано-глинистые и карбонатные отложения мощностью несколько десятков метров, сопоставимые с отложениями баличской свиты. Баличская свита отличается от стебникской только отсутствием красноватого оттенка пород и составляет с ней единое целое; как указывает О.С. Вялов [Геология СССР, 1966, с. 226], ссылаясь на исследования Л.С. Пишвановой, "образование осадков баличской и стебникской свит происходило в близких условиях в одном гельветском бассейне".

В конце гельвета – начале тортона в погружение вовлекается юго-западная часть Русской платформы с образованием внешней зоны прогиба (рис. 3). Разрез миоцена здесь начинается богородчанской свитой мощностью 20–200 м, представленной переслаиванием мергелей, глин, алевролитов, песчаников, в некоторых участках обогащенных туфогенным материалом; иногда встречаются линзы и отдельные крупные тела литотамниевых известняков. В этих слоях имеются обильные скопления морских и солоноватоводных моллюсков, что свидетельствует о тортонском возрасте богородчанской свиты. Во внешней зоне прогиба на границе с окраиной платформы в строении разреза основную роль играют песчаники с линзами и прослоями гравелитов, конгломератов, литотамниевых известняков или известняковых брекчий. По северо-восточной окраине прогиба и на платформе отложения богородчанской свиты, как и позднегельветские осадки, выполняют в основном неровности древнего эрозионного рельефа, выработанного здесь еще в палеогене и раннем миоцене, или залегают в грабенах разного размера [Утробин, 1958; Кудрин, 1958]. Этим объясняются колебание мощности и резкие изменения литологического состава гельвет-нижнетортонских отложений в Предкарпатье.

Терригенно-карбонатная толща богородчанской свиты перекрывается сульфатно-карбонатными и глинистыми осадками тирасской свиты. В северо-восточной периферии прогиба и на крае Русской платформы эти отложения широко распространены и имеют трехчленное строение. В основании разреза залегают мергели и известняки с прослоями зеленоватых глин и песчаников, выше сменяющиеся горизонтом гипсов и ангидритов. Венчает разрез пачка пелитоморфных и литотамниевых известняков, содержащих на платформе промышленные скопления самородной серы. Мощность тирасской свиты здесь 20–100 м. В сторону Предкарпатского прогиба (внешняя зона) разрез сменяется в основном глинисто-сульфатной толщей мощностью 30–70 м. Во внутренней зоне прогиба сплошной горизонт гипсов и ангидритов не встречен и здесь ему, по-видимому, соответствует пачка глин, алевролитов и песчаников, содержащих тонкие линзы гипса и ангидрита. Эти минералы часто слагают цемент терригенных пород. В центральной части прогиба в районе г. Калуш залегает толща "калушских калиеносных слоев", положение которой в разрезе до сих пор однозначно не установлено. В ранних работах 30–40-х годов, касающихся проблем соле-накопления в Предкарпатье, калушские слои относили к воротыщенской серии (верхней подсвите), основываясь главным образом на сходстве их литологического состава. Детальными исследованиями в последующие годы была доказана разновозраст-

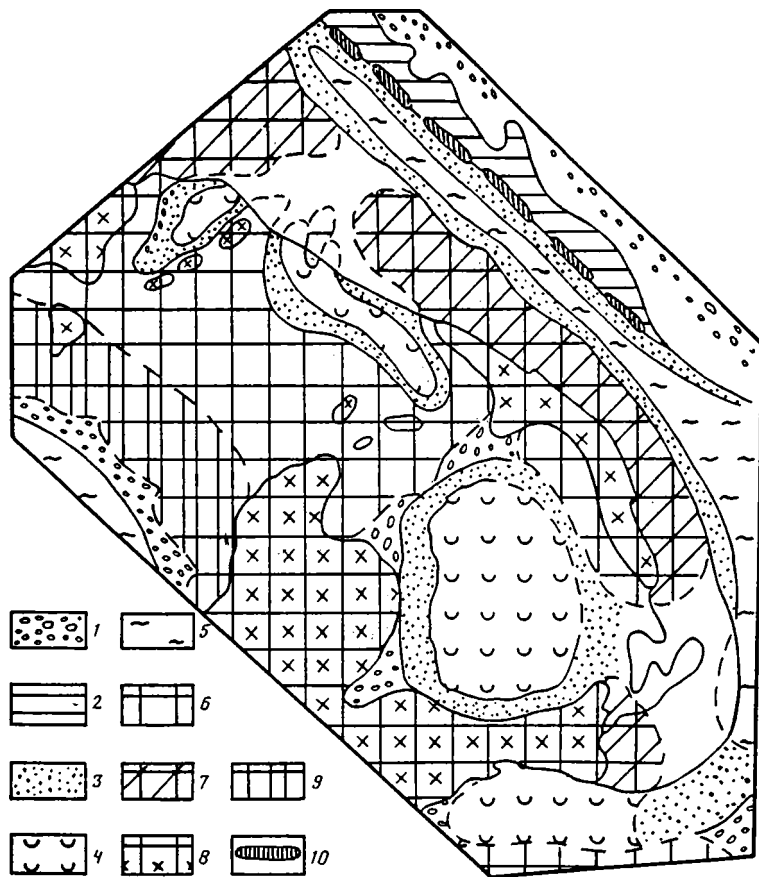


Рис. 3. Палеогеографическая схема Восточно-Карпатского региона для начала тортона

1 — приморская аллювиально-озерная равнина; 2, 3 — прибрежные заливно-лагунные зоны моря с осадками: 2 — сульфатными, 3 — терригенно-сульфатными; 4 — зона солеродных водоемов; 5 — наиболее удаленная от побережий зона моря с преимущественным терригенным осадконакоплением; 6–10 — области размыта: 6 — мезозойские и палеогеновые породы Внутрикarpатской области, 7 — мезозойские и палеогеновые флишевые породы Восточных Карпат, 8 — палеозойские и мезозойские метаморфические породы, 9 — зона развития континентального вулканизма, 10 — островная суша

ность этих отложений; однако полная ясность в вопросе о времени образования "калушских калиеносных слоев" до сих пор не достигнута. Н.М. Страхов [1962] вслед за А.А. Ивановым помещает эту толщу в баличскую свиту; С.М. Корневский [1973, с. 67] обозначает ее как "верхнестебникскую (голынскую) галогенную формацию". Этой же точки зрения придерживается В.И. Созанский [1973].

Коллектив исследователей, изучавших калийные месторождения Предкарпатья [Месторождения..., 1973, с. 187], указывает: "Наши данные позволяют считать возраст калиеносной толщи участков голинской группы Калуш-Голинского месторождения тортоном. По стратиграфическому объему данная толща соответствует гипсо-ангидритовому горизонту тирасской свиты и вербовецко-прутским слоям косовской свиты". Таким образом, этап среднемиоценового соленакопления охватывает практически весь тортон (верхняя половина бадения). Трудно полностью согласиться с этим утверждением, так как средний–верхний тортон во всем Восточно-Карпатском регионе отвечает максимуму распространения на огромных территориях нормально-морских условий, что ставит под сомнение формирование в косовское время, характеризующееся в целом гумидным климатом, эвапоритовых и тем более мощных калийно-магнневых отложений. По нашему мнению, возрастной интервал образования

"калушских калиеносных слоев" ограничивается ранним тортоном, что соответствует времени образования соленосных толщ в Закарпатье, Трансильвании, Восточно-Словацкой и Гетской впадинах. Мощность калиеносной толщи Калушского района около 350 м.

Нижнетортонские отложения перекрываются мощной (до 4000 м) песчано-глинистой толщей галицкой серии, разделенной на две свиты: нижнюю, косовскую, и верхнюю, дашавскую. Косовская свита, отвечающая по возрасту позднему тортону, сложена серыми тонкослоистыми глинами и алевролитами с прослоями глинистых песчаников, а в нижней части разреза — с прослоями туфов и туффитов. Мощность свиты меняется от 20–100 м на краю платформы до 1000–1500 м во внешней зоне прогиба. Косовская свита содержит несколько микрофаунистических горизонтов, отчетливо сопоставляемых с верхнетортонскими слоями Польши, Чехословакии, Закарпатья и Румынии. В верхней половине свиты в прогибе залегает пачка (100 м) глин, алевролитов, песчаников и гравелитов, содержащих большое количество растительного материала и мелкие прослои бурого угля (клокучинские слои).

Заканчивается разрез миоцена Предкарпатья сарматскими отложениями, объединенными в дашавскую свиту. Она сложена в пределах внешней зоны прогиба мощной толщей (около 3000 м) серых карбонатных глин и алевролитов с прослоями песчаников, туфов, туффитов и иногда с линзами конгломератов. В южных участках прогиба в отложениях дашавской свиты встречаются пласты бурого угля рабочей мощности (г. Коломыя). В краевой зоне Русской платформы отложения дашавской свиты представлены серыми карбонатными глинами, алевролитами, песчаниками, оолитовыми, органогенными и пелитоморфными известняками. Количество песчаного материала возрастает в северо-западном направлении и к кровле разреза. Мощность свиты здесь 10–100 м. Выше сарматских отложений по всему Предкарпатья залегают аллювиальные, пролювиальные и озерные отложения антропогенного возраста.

Инверсия флишевого прогиба Восточных Карпат завершилась к раннему миоцену, однако этот процесс не был простым и одновременным [Грузман и др., 1983]. Стабильное осадконакопление осуществлялось лишь на северо-восточной периферии и в центральной, осевой, части Карпатского прогиба и сопровождалось горизонтальными движениями с образованием мощных олистостромовых горизонтов перед фронтом отдельных трогов и с размывом ранее образованных толщ на антиклиналях. Некоторые авторы считают [Беэр, Шерба, 1984], что формирование собственно молассовых отложений в Предкарпатья началось лишь с конца раннего миоцена (добратовская свита), а до этого времени на территории Предкарпатского краевого прогиба существовал остаточный флишевый Покутско-Скибовый прогиб.

История геологического развития Предкарпатского прогиба в миоцене разбивается на три крупных этапа: раннемиоценовый, позднебурдигал-раннетортонский и познетортон-сарматский. Первый этап охватывает время формирования кросненской, поляницкой и нижней части воротыщенской свит. В самом начале миоцена осадконакопление осуществлялось в пределах не только внутренней зоны прогиба, но и центральной синклинали и Скибовой зон Карпат, где существовал обширный морской бассейн с флишевым типом седиментации. В конце аквитана — начале бурдигала (ранневоротышенское время) при регрессии этого бассейна из центральной зоны Карпат на северо-востоке территории образовалась обширная прибрежная заливно-лагунная область, местами напоминающая себху Персидского залива, с галогенным и калийно-магниевым осадконакоплением. На северо-западе и юго-востоке этой области приподнятые блоки палеозойских и докембрийских пород Русской платформы создавали крутые, довольно расчлененные борта этой прибрежной равнины, у основания склонов которых накапливались грубообломочные и глыбовые олистостромовые отложения. Неустойчивость тектонического режима на фоне общего прогибания внутренней зоны Предкарпатского прогиба приводила к частым, но не длительным трансгрессиям морского бассейна, что создало предпосылки для накопления мощных терригенно-галогенных толщ и неоднократного формирования калийно-магниевого

пород в "остаточных" водоемах. В это же время или несколько позднее морской бассейн мог проникать на территорию Закарпатья, где в заливах и лагунах образовывались терригенные, соленосные и сульфатные осадки Мукачевской (негровская свита) и Восточно-Словацкой (соленосно-сульфатный комплекс нижнего карпатия) впадин.

Формирование собственно Предкарпатского прогиба как самостоятельной структуры началось со второй половины воротыщенского времени (второй этап), когда из-за поднятия Восточных Карпат морской бассейн полностью покинул всю их центральную часть, а возможно, и Скибовую зону. Условия формирования верхневоротыщенской соленосной толщи в целом были близки к условиям, существовавшим в начале воротыщенского времени. Залегание почти всех свит нижнего миоцена в разных подзонах внутренней зоны прогиба на различных литолого-стратиграфических толщах, во-первых, указывает на резко дифференцированный характер осадконакопления, частое чередование на площади узких областей аккумуляции и размыва; во-вторых, позволяет предположить одновозрастность некоторых свит или их частей: верхов кросненской и низов поляницкой, верхов поляницкой и низов воротыщенской свит. В пользу этого предположения свидетельствует и общность комплексов фауны этих свит [Геология СССР, 1966].

В конце бурдигала море, по-видимому, полностью покинуло складчатую область Карпат и заняло всю юго-восточную часть Предкарпатья (добратовское время). Бассейн этого времени был в целом мелководный, участками в отдельных прогибах более глубоководный; осадконакопление здесь приближалось по своему типу к флишевому. Для этого времени также характерна частая смена трансгрессий и регрессий на фоне общего погружения прогиба. Не исключено, что в какой-то момент этого этапа развития региона бассейны Предкарпатья (добратовского времени) и Закарпатья (буркаловского времени) были соединены проливами через складчатую зону Карпат, представляющую собой очень низкую выровненную территорию с несколько более поднятыми боками, сложенными нижнемезозойскими и палеозойскими породами.

Формирование отложений стебникской свиты связано с новой обширной трансгрессией морского бассейна, достигшего северо-западной части внутренней зоны Предкарпатского прогиба. Отличительными особенностями седиментации в это время были, во-первых, широкое распространение карбонатно-терригенных отложений (мергелей, сильно известковых глин и пелитоморфных известняков), а во-вторых, появление в разрезе значительного количества кислого туфогенного материала. Начало гельветского века во всем Карпатском регионе ознаменовалось вспышкой вулканизма, наиболее интенсивно проявившегося во внутрикарпатской области. Высокое содержание пирокластики в отложениях стебникской свиты и палеонтологические данные дают возможность с определенной долей уверенности сопоставлять ее с новоселицкой свитой Закарпатья. Неустойчивый тектонический режим в стебникское время являлся причиной кратковременных регрессий, что создало возможность образования в отдельных структурах по окраине прогиба мелководных "остаточных" водоемов с терригенно-гальитовыми и местами калийно-магниевыми осадками. С юго-востока на северо-запад по длинной оси прогиба на фоне общего глинисто-мергелистого типа мелководных осадков в стебникской толще отмечено некоторое увеличение песчаности пород вплоть до появления на крайнем северо-западе песчано-гравийных и галечных прибрежно-морских и континентальных отложений. К концу стебникского времени нормально-морские условия сменяются опресненными и местами, возможно, озерно-лагунными.

Палеогеографические условия баличского и стебникского времени в общих чертах обнаруживают сходство. В это время начинается незначительная ингрессия морского бассейна в сторону внешней зоны, где в отдельных эрозионных ложбинах и тектонических грабенах накапливались терригенные заливно-лагунные и континентальные озерно-аллювиальные отложения. Отсутствие в баличских отложениях соленосных пород и наличие богатого спорово-пыльцевого комплекса, которого нет в стебникских отложениях, косвенно свидетельствуют о значительной гумидизации климата.

В целом в гельветском веке в Предкарпатье осадконакопление осуществлялось при

довольно частой смене кратковременных трансгрессий и регрессий в мелководных, сообщающихся между собой водоемах, которые в трансгрессивные стадии объединялись в один крупный бассейн. Относительно глубоководные условия могли существовать только в узкой центральной, наиболее прогнутой части внутренней зоны, откуда, собственно, и происходили довольно одновременные трансгрессии в краевые части прогиба.

В связи с заложением внешней зоны Предкарпатского прогиба в самом конце гельвета — начале тортона началась трансгрессия в сторону платформы. Обширный морской бассейн в богородчанское время был распространен от Складчатых Карпат до юго-западного склона Украинского щита. Во внешней зоне прогиба накапливались песчано-глинистые и карбонатные осадки открытого мелководья. Край Русской платформы представлял собой в это время прибрежную заливно-лагунную часть бассейна, которая была отделена от более глубоководной части бассейна системой поднятий, возможно выступающих над поверхностью в виде островов, расположенных вдоль Калушской зоны разломов. Перепад глубин между прибрежной и мелководной зонами был довольно значительным и резким, в виде уступа. В приостровной части накапливались органические известняки, песчано-алевритовые осадки кос, пересыпей, баров. Поставщиком терригенного материала в этой зоне были осадочные породы, слагающие Волыно-Подольскую плиту, и магматические и метаморфические образования Украинского щита. Прибрежно-морские отложения богородчанской свиты в пределах края Русской платформы распространены не сплошным чехлом, а, как и баличские отложения, выполняют главным образом разнообразие по масштабу эрозионные долины, врезы и мелкие тектонические грабены [Утробин, 1958; Кудрин, 1958]. Во внешней зоне прогиба отложения богородчанской свиты представлены осадками открытого мелководья, участками — осадками удаленных от побережья и спокойных частей моря. Здесь же встречаются отдельные тела литотамниевых известняков, представляющие собой лоскутные рифы.

Значительная аридизация климата в раннем тортоне привела к сокращению, а местами даже отсутствию речного стока со стороны Русской платформы. В ее краевой зоне в начале тирасского времени образовывались сначала терригенно-карбонатные, затем сульфатные, а в конце карбонатные прибрежные заливно-лагунные осадки. Конфигурация и местоположение этих заливов и лагун обуславливались эрозионно-тектоническими ложбинами и долинами, не полностью компенсированными осадками в конце гельвета и самом начале тортона. От центральных участков Предкарпатского прогиба лагуны, как и ранее, отделялись системой островов и отмелей. Основная площадь Предкарпатского прогиба представляла собой мелководный бассейн с терригенно-сульфатным типом седиментации, причем количество гипсо-ангидритовых прослоев увеличивается в сторону Русской платформы. Стрыйский разлом также мог играть роль барьера, разделяющего весь бассейн на зоны субкарпатского простирания. К северо-востоку от него распространялась мелководная зона моря, по типу седиментации периодически приближающаяся к терригенно-хемогенной заливно-лагунной, а к юго-западу — более глубоководная с преобладанием терригенных осадков. В конце раннего — самом начале среднего тортона на фоне общей регрессии в центральной части прогиба располагался остаточный бассейн с галитовыми и калийно-магниевыми осадками. Раннетортонские солеродные "лагуны" Предкарпатья, Восточной Словении, Закарпатья и Трансильвании в тирасское время могли быть объединены в единый бассейн.

В конце тирасского времени в Предкарпатья началась новая трансгрессия, связанная с поднятием Карпат и прогибанием края Русской платформы (третий этап). Морской бассейн позднего тортона отличался исключительно терригенным типом седиментации. Алеврито-глинистые отложения открытого мелководья в косовское время были широко распространены как в прогибе, так и значительно восточнее Калушской зоны, которая к этому моменту уже не была столь приподнята, как в первой половине тортона. На большей части платформы в начале косовского времени условия седиментации отличались крайней мелководностью. Обширная область песчаных осадков подвиж-

ного мелководья распространилась на северо-восток территории. Южнее, в мелких заливах, межбаровых пространствах и на отмелях, образовались литотамниевые известняки и глинисто-песчаные осадки. К концу тортона на всей территории края платформы существовали условия прибрежного мелководья с преимущественным развитием алевроито-глинистых отложений. В центральной части Предкарпатского прогиба в течение всего позднего тортона существовали ландшафтные условия, отвечающие наиболее удаленным от побережья и спокойным участкам моря, главным образом с глинистым типом осадков. В конце косовского времени на северо-западе прогиба в прибрежных, возможно придельтовых, условиях сформировался комплекс терригенных слабоугленосных отложений (клокугинские слои). Протягивалась ли эта зона вдоль всего края Складчатых Карпат (юго-западное побережье косовского моря) или дельтово-озерно-болотные ландшафты существовали здесь локально, в настоящее время определить не представляется возможным из-за недостатка фактического материала.

В начале сарматского века осевая, наиболее прогнутая зона седиментационного бассейна смещается на северо-восток и в прогибание вовлекается еще большая территория края Русской платформы, где продолжают доминировать условия мелководной и прибрежной зоны моря. На северо-востоке и в отдельных участках левобережья Днестра в это время образовались песчаные осадки баров, дельт, отмелей и кос. Наиболее глубоководные отложения связаны с центральной частью бассейна, совпадающей с центром внешней зоны прогиба. На юго-восточном побережье накапливались главным образом песчано-глинистые отложения мелких заливов и дельт, а местами и осадки торфяных болот и озер (Коломыя). Судя по резким фациальным переходам, юго-западный склон бассейна был значительно круче северо-восточного. К концу сармата вся область Предкарпатья и окраины Русской платформы испытала общее поднятие, а морской бассейн при этом регрессировал на юг.

Таким образом, в первый этап развития (ранний аквитан – средний бурдигал) Предкарпатский краевой прогиб как самостоятельная структура еще не сформировался. Осадки этого возраста, выполняющие нижние горизонты чехла внутренней зоны, представляют собой отложения окраинных частей остаточного флишевого бассейна. Во второй этап развития (поздний бурдигал – ранний тортон) в связи с закончившейся инверсией флишевого прогиба произошло заложение внутренней зоны краевого прогиба и накопление здесь мощных толщ терригенных и хемогенных отложений. В конце этапа отмечается трансгрессия в сторону платформы, однако основные мощности осадков раннего тортона сосредоточены еще в северо-восточной части внутренней зоны. Третий этап ознаменовался обширной трансгрессией в сторону платформы, связанной с превращением Восточных Карпат в горную страну. Максимум осадконакопления в конце тортона и сармата перемещается во внешнюю зону прогиба. По-видимому, можно также выделить и четвертый, послесарматский, этап геологического развития Предкарпатья, который характеризуется общим воздыманием территории и полным отсутствием морского осадконакопления.

Кроме того, необходимо отметить, что практически на протяжении всей истории развития краевого Предкарпатского прогиба распространение фациальных условий седиментации в нем контролировалось характером линейно вытянутых тектонических зон, параллельных Карпатам, и развитием многочисленных крупных разломов того же простиранья.

В истории развития Предкарпатского краевого прогиба было четыре эпохи накопления мощных толщ галита и сопровождающих его калийно-магниевых хлоридных и сульфатных солей, приуроченных к отложениям нижней и верхней частей воротыщенской, стебникской и тирасской свит. Эвапориты детально исследованы в нескольких крупных месторождениях: Марково-Росильянском, Стебникском, Бориславском и Калуш-Голынском, где производится промышленная разработка калийных солей. Кроме того, во внутренней зоне прогиба имеется ряд более мелких солепроявлений и месторождений: Улично, Нинев, Моршин, Тура Великая, Тростянец и др.

Нижневоротыщенские соленосные отложения представлены засоленными глинами

и брекчиями с пачками галита и линзами калийно-магнєвых пород. Каменная соль обычно глинистая, содержит прослои брекчированных аргиллитов, алевролитов или песчаников, часто по простиранию замещается песчано-аргиллитовой брекчией, сцементированной галитом. Мощность прослоев брекчий, солей и соленосных глин от нескольких до 200–300 м, в среднем около 100 м. В пределах внутренней зоны Предкарпатского прогиба к соленосным нижневоротыщенским отложениям приурочены линзы калийно-магнєвых солей мощностью от 10 до 30 м. Размер этих линз различен: длина 0,5–3,5 км, ширина 0,2–1,5 км. Основными породообразующими минералами являются галит (23–31%), каинит (12–30%), лангбейнит (10–20%), полигалит (5–10%), кизерит (3–15%), сильвин (3–6%). В самой нижней части разреза, ниже воротыщенской галогенной толщи, местами имеются прослои известковых аргиллитов и глинистых доломитов. Выше отмечены галито-ангидритовые пласты, а вверху толщи — галито-калийно-магнєвые. Вверх по разрезу карбонатность уменьшается, а засоление пород растет; кальцит в породах сменяется доломитом, а в некоторых участках магнезитом [Кореневский, 1973].

Верхневоротыщенские соленосные отложения представлены песчано-глинистыми брекчиями с галитовым цементом, засоленными глинами и аргиллитами, прослоями глинистого галита общей мощностью до 100 м. Иногда встречаются линзы гравелитов, конгломератов, прослои калийно-магнєвых солей мощностью 10–100 м. Размер этих линз 0,5–1×1–7 км. Основными минералами калийно-магнєвых солей являются галит (25–40%), каинит (15–40%), лангбейнит (6–45%), кизерит (2–10%), сильвин (1–10%), полигалит (2–8%). В нижних частях галогенной толщи Стебникского месторождения встречены карналлитовые руды, причем иногда они образуют секущие зоны, переполненные обломками алевролитов и песчаников. Здесь же на некоторых участках возрастает содержание сильвина и полигалита.

Для всех соленосных отложений воротыщенской свиты характерно наличие мощных линз или очень крупных пачек соленосных брекчий. Они сложены угловатыми, иногда слегка сглаженными, но неокатанными обломками песчаников, алевролитов, глин, аргиллитов размером от 1 до 20 см; иногда встречаются крупные глыбы до 0,5–0,8 м. Количество цементирующего галита различно; обычно он выполняет свободное поровое пространство, но иногда составляет до 50–70% всей массы породы. Большая часть исследователей связывают образование этих брекчий с тектоническими причинами, в частности с интенсивной линейной складчатостью всей неогеновой толщи внутренней зоны Предкарпатского прогиба. В то же время в некоторых прослоях соляных брекчий встречаются обломки рифейских и мезозойских пород юго-западной окраины Русской платформы, которых нет в песчано-алевролитовых нераздробленных слоях. Иногда в брекчиях отмечают сортировку материала с уменьшением размерности обломков от подошвы к кровле или даже чередование таких ритмичных слоев. Кроме того, в брекчиях хорошо прослеживаются горизонты слоистого глинистого галита. Это дает возможность предположить, что часть брекчий имеет седиментационное, а не тектоническое происхождение [Месторождения..., 1973].

Соленосные отложения стебникской свиты связаны с серыми и голубовато-серыми глинами и алевролитами, содержащими тонкие прослои и линзы галита и гипса (ангидрита). В северо-восточной части прогиба, в районе г. Калуш, в основании аплотонного разреза в стебникских (?) аргиллитах и алевролитах имеются линзы галитовых и калийно-магнєвых солей, по составу аналогичных более верхним горизонтам, относимым к тортону.

Эвапоритовые отложения тирасской свиты, образовавшиеся в последний этап соле-накопления в Предкарпатье, представляют собой терригенно-сульфатную толщу, распространенную от юго-западного края Русской платформы до складчатой области Карпат. На границе внешней и внутренней зон, а также в юго-восточной части последней встречены пачки и линзы каменной соли. В районе г. Калуш с отложениями тирасской свиты связаны калийно-магнєвые породы, залегающие в виде линз от 1,5 до 120 м мощности. Размеры линз 0,5–1×1,5–2,5 км. Основными минералами

являются галит (25–50%), каинит (10–40%), лангбейнит (1–20%), сильвин (1–30%), полигалит (1–20%), кизерит (1–20%), карналлит (1–10%). Эти минералы в различных соотношениях слагают каинитовые, лангбейнито-каинитовые, лангбейнитовые, полигалитовые, сильвинитовые и реже карналлитовые руды, в которых в виде постоянного компонента присутствует галит. В основании тортонской толщи в Калуше залегает пласт гипса и ангидрита до 12 м мощности.

Все четыре соленосные толщи миоцена Предкарпатья связаны с очень крупными, часто сложно построенными циклами седиментации, которые начинаются нормально-морскими отложениями, а заканчиваются "лагунной" соленосной пачкой. Первый цикл — незавершенный, образованный отложениями кросненской свиты, где в верхах ее встречаются прослои и линзы гипса и ангидрита. Второй цикл, поляницко-нижне-воротыщенский, — один из самых крупных. Нижняя часть его представлена морскими терригенными породами поляницкой и низов воротыщенской свит, а соль сосредоточена в верхней части нижневоротыщенской подсвиты. Третий цикл охватывает отложения средней и верхней воротыщенских подсвит. Нижняя часть цикла представлена мелководно- и прибрежно-морскими мелко- и крупнообломочными породами средне-воротыщенской (загорской) подсвиты, а верхняя часть сложена комплексом галито-калийно-магниевого солей, глин и брекчий верхневоротыщенской подсвиты. Четвертый цикл объединяет разрезы добратовской и стебникской свит. Нижняя его часть сложена нормально-морскими отложениями добратовской и низов стебникской свит, а соле-накопление отмечено в верхней половине стебникской свиты. Пятый цикл, завершающий соленакопление в Предкарпатье, охватывает баличскую, богородчанскую и тирас-скую свиты. Первые две образуют морскую его часть (с незначительным опреснением бассейна в конце баличского времени), а верхняя, эвапоритовая, представлена сульфатно-карбонатными отложениями тирасской свиты и галито-калийно-магниевыми осадками Калуша.

Формирование каждого нового цикла начинается морской трансгрессией и накоплением терригенных или терригенно-карбонатных отложений, а заканчивается соленакоплением в "лагуне", расположенной в прибрежной части этого моря или в "остаточном" бассейне с калийно-магниевыми осадками.

В пределах всего Восточно-Карпатского региона в разрезе миоцена отмечено два уровня образования эвапоритов. Первый — бурдигальский и второй — нижнетортонский. Оба они отчетливо прослеживаются в Закарпатье (негровская и тереблянская свиты) и в Восточной Словакии (ранний карпатий и средний бадений), а в Трансильванской и Гетской впадинах отмечен только нижнетортонский соленосный горизонт. В Предкарпатье им соответствуют воротыщенская и тирасская эвапоритовые свиты.

Соленосные толщи Предкарпатья и отдельные их горизонты во Внутрикратском регионе характеризуются очень высоким содержанием терригенного, главным образом глинистого, материала. По мнению Н.М. Страхова [1962, с. 307], "это по существу даже не галогенные, а терригенно-галогенные формации". По данным П.М. Белонижка и В.А. Костик [1977], изучавших гидрослюды из соляных толщ Предкарпатья, их абсолютный возраст в пределах 70–400 млн лет и все они являются терригенными образованиями, попавшими в миоценовую толщу из палеозойских и мезозойских пород Русской платформы и Складчатых Карпат. Трудно предположить накопление такого количества терригенного вещества при непосредственном привносе его за счет смыва с окружающих областей сноса, так как сильное разбавление пресными водами не создало бы возможности интенсивной садки в прибрежной части моря галитовых и тем более калийно-магневых отложений.

Скорее всего, перераспределение кластического материала в бассейне или системе бассейнов происходило за счет течений или каких-либо потоков довольно концентрированных растворов (рассолов). Существованием подобных потоков можно объяснить и еще одну особенность нижнемиоценовых соляных отложений — наличие седиментационных брекчий. Вполне вероятно, что частая смена трансгрессий и регрессий являлась первопричиной перераспределения терригенного материала в засоленной прибреж-

ной заливно-лагунной зоне. В периоды трансгрессий соленакопление и аккумуляция терригенного материала отодвигались в самые краевые части седиментационного бассейна. При регрессиях этот материал переносился ближе к его центру, причем в краевой части бассейна за счет растворения водами пластов каменной соли образовывались глинисто-песчаные брекчии, а сами эти воды становились высококонцентрированными рассолами, стекавшими в разрозненные "остаточные" водоемы, где эвапоритовый процесс происходил до калийно-магниевой стадии.

Отличительной чертой миоценовых соляных толщ Предкарпатья и Внутрикарпатской области является крайне незначительное распространение крупных самостоятельных гипсо-ангидритовых прослоев. Исключение составляет лишь тирасская свита Предкарпатья, в которой сульфаты кальция развиты на обширной территории внутренней зоны и на краю платформы. В других же случаях сколь-либо протяженных и мощных прослоев этих пород в Предкарпатье, Закарпатье, Трансильвании и Гетской впадине не встречено. Содержание CaSO_4 в терригенных породах обычно 1–5, редко до 10–15%; в соленосных глинах и галитах — до 2%; в калийных солях — до долей процента. Н.М.Страхов [1962, с. 308], объясняя это явление сильным разбавлением сульфатных осадков терригенным материалом и отсутствием процессов метаморфизма рапы, вынужден был признать, что в солеродных бассейнах Предкарпатья в раннем миоцене и гельвете "общая сумма CaSO_4 была явно уменьшена сравнительно с обычным случаем". Эти же особенности характерны и для внутрикарпатских соляных месторождений. Для раннего тортона всего Восточно-Карпатского региона можно предположить, что все внутрикарпатские солеродные бассейны были объединены между собой системой проливов через флишевую зону и в западные заливы рапа поступала уже освобожденная от карбонатов и сульфатов кальция, основная масса которых высаживалась в Предкарпатье. Калушские же калийно-магниевые отложения являются осадками "остаточного" раннетортонского бассейна и представляют собой более молодые образования (конец раннего — начало позднего тортона) по сравнению с галитовыми горизонтами Восточной Словакии, Закарпатья, Трансильвании.

Минеральный состав калийно-магниевых солей Предкарпатья отличается явным преобладанием сульфатов калия и магния над их хлоридами. Основными рудами являются лангбейнитовая, кизеритовая, каинитовая, реже встречаются карналлитовые, сильвинитовые и полигалитовые руды (г. Калуш), но преобладающим всегда бывает галит (до 40%). Из-за очень сильных катагенетических изменений калийных солей восстановить первичную минеральную зональность весьма трудно, а в большинстве случаев и невозможно. Иногда в основании и в краевых частях рудных линз залегают карналлитовые, сильвинитовые или полигалитовые породы; центральные их части сложены лангбейнитом, кизеритом или каинитом. Линзы полигалита в некоторых случаях встречаются изолированно среди глинисто-галитовых брекчий или соляных глин. Однако, как правило, отчетливую закономерность в распределении тех или иных типов руд установить затруднительно из-за их быстрого замещения друг другом как по вертикали, так и по латерали.

ГЛАВА ВТОРАЯ
**АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОЙ
ГАЗОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ**

За последние годы получена большая информация по геохимии подземных газодонных растворов, вскрытых на территории Восточных Карпат глубокими и сверхглубокими буровыми скважинами (3–5 км и более), главным образом при изысканиях на нефть, газ и термальные воды. Результаты опробования этих скважин позволили говорить о вертикальной и латеральной геохимической и термической зональности подземной гидросферы как закономерном явлении. Благодаря этому начинают более четко вырисовываться некоторые особенности парагенетической связи между вещественным составом водовмещающих пород, их возрастом, термогеохимической средой, с одной стороны, и сопутствующими им подземными водами с различными ионно-солевым и газовым составами — с другой. Научный анализ указанных парагенетических связей дает возможность оценить разнообразные изменения минерального и органического вещества осадочных и вулканогенно-осадочных образований.

Геохимическая и термическая эволюция подземных газодонных растворов находит отражение в термобарическом режиме земной коры, связанном на протяжении всей геологической истории с вещественным обменом как с подкоровыми пространствами Земли, так и с наземными водами и атмосферными осадками. Установлено, что над сферой термальных минерализованных газодонных растворов залегает относительно тонкая оболочка холодных преимущественно пресных вод.

**ПРИРОДНЫЕ ОБСТАНОВКИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Имеющиеся данные показывают, что количественные и качественные показатели состава газодонных растворов подземной гидросферы определяются в основном условиями природных обстановок. Природные обстановки — это совокупность определенных естественноисторических факторов, отражающих геологические, термические и гидрогеохимические условия. Они позволяют изучать и сопоставлять специфические особенности газодонных растворов как на обширных территориях, являющихся крупными геологоструктурными элементами, так и на ограниченных площадях, отдельных горизонтах. Природные обстановки в сочетании с данными истории развития района исследований могут быть с успехом использованы не только для решения вопросов формирования состава газодонных растворов, но и для оконтуривания их месторождений и оценки запасов. Главнейшими природными обстановками являются: 1) геологоструктурная, 2) фашиально-литологическая, 3) геоморфологическая, 4) гидродинамическая, 5) термобарическая, 6) геохимическая и др.

Геологоструктурная обстановка. Наблюдения показывают, что проявления подземных газодонных растворов связаны с определенными группами геологоструктурных обстановок (прогибы, горноскладчатые области, пояса глубинных разрывов в коре и др.). Возраст структур и их последующая тектоническая активизация обуславливают различия в геотермическом градиенте и тепловом потоке.

Первая группа — Закарпатский внутренний и Предкарпатский краевой прогибы — характеризуется большой мобильностью, разнообразием тектонических движений и связанных с ними процессов миграции термальных растворов и флюидов. Здесь наблюдаются накопления мощных терригенных, карбонатных и соленосных толщ, проявления складчатости, а также локализация в горных породах различно минерализованных и метаморфизованных водных растворов, нефти и газов.

В Закарпатском прогибе тепловые потоки измерялись в 25 скважинах. Геотермические градиенты находятся в интервале 3–7 °C/100 м. Тепловые потоки изменяются от 80 (Солотвинская впадина) до 100 мВт/м² (Мукачевская впадина). В нескольких случаях

тепловой поток измерен на локальных структурах, происхождение которых тесным образом связано с соляными диапирами (Тереблянская и Солотвинская структуры – 84–90 мВт/м²) или вулканизмом (Русскокомаринская структура – 92 мВт/м²).

В Предкарпатском прогибе значения геотермического градиента 2–3 °С/100 м. В бортовых частях прогибов, примыкающих к горным областям питания водоносных горизонтов, градиент в осадочной толще понижается до 1,5 °С/100 м. Тепловые потоки изменяются от 36 до 60 мВт/м².

Прогибы – это типичные закрытые, медленно дренирующие структуры, в пределах которых широко распространены бассейны относительно молодых хлоридно-гидрокарбонатных и хлоридных натриевых вод и рассолов и более древних преимущественно хлоридных натриево-кальциевых подземных рассолов. Вследствие процессов литификации здесь широко развиты водные растворы элизионного происхождения.

Вторая группа – Карпатская складчатая область – выделяется в пределах сложного горного сооружения, расположенного между Закарпатским и Предкарпатским прогибами. Границы проводятся по Закарпатскому поясу глубинных разломов в земной коре на юго-западе и по надигам флишевых пород на моласовые толщи Предкарпатского прогиба на северо-востоке. Складчатые Карпаты надвинуты на прогиб с амплитудой горизонтального смещения не менее 12–15 км. В местах выхода флишевых образований на земную поверхность определены минимальные геотермические градиенты порядка 1–2 °С/100 м. Тепловые потоки изменяются от 60 до 80 мВт/м². Для геологоструктурной обстановки этой группы характерно, что слагающие их исключительно терригенные породы подвергаются интенсивному воздействию углекислых минеральных вод, обуславливающих миграцию, перераспределение и аккумуляцию многих химических элементов, в том числе рудных.

К третьей группе можно отнести Припаннонский, Закарпатский и Предкарпатский региональные сублиротные пояса глубинных разрывов в коре. Эти структурные пояса, вызывающие нарушение сплошности горных пород и распространяющиеся на большую глубину, имеют огромное значение для разгрузки углекислых минеральных вод, часто газифицирующих. Углекислые воды структурных разрывов, отражая глубинную обстановку, отличаются от других типов подземных вод по солевому и газовому составу.

Фациально-литологическая обстановка. Газоводные растворы в рассматриваемом регионе приурочены к морским, прибрежно-морским и континентальным фациям. По термическим свойствам комплекс осадочных пород дифференцируется следующим образом. Наибольшие тепловые сопротивления имеют рыхлые породы. С переходом от терригенных к более плотным карбонатным породам тепловое сопротивление уменьшается в 2–3 раза, достигая минимальных значений в галогенных отложениях. Особое внимание следует уделять наличию или отсутствию плотных пород (глины, гипсы, ангидриты), служащих водоупорами и естественными герметизаторами для водонапорных систем. На формирование и размещение рассолов большое влияние оказывают галогенные фации (Солотвинская впадина и др.).

Геоморфологическая обстановка. Разгрузка подземных газоводных растворов часто приурочивается к пониженным участкам в рельефе (долины рек, озерные впадины и др.). Известны случаи разгрузки напорных хлоридных натриевых рассолов в долине р. Теребля. Разгружаясь, глубокие воды и рассолы могут отлагать соляные осадки, иногда замещающие окружающие породы.

Своеобразными геоморфологическими образованиями, располагающимися вдоль склонов горно-складчатых Карпат, являются конусы выноса, в которых аккумулируются мощные запасы подземных вод. В пределах конуса выноса различают три зоны: поглощения или питания, циркуляции и разгрузки. Огромные массы пресных вод, стекающих с гор, поглощаются верхней крупнообломочной частью конуса. В нижней части конуса происходит частичная разгрузка циркулирующих здесь грунтовых вод в виде родников.

Гидродинамическая обстановка. В Закарпатском внутреннем и Предкарпатском краевом прогибах особые гидродинамические условия связаны с имеющимися в их

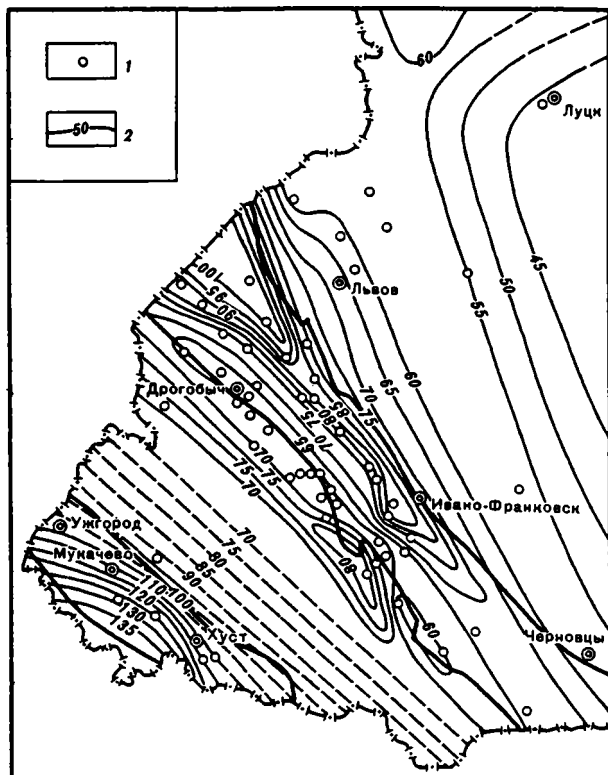


Рис. 4. Схема приведенных температур на отметке -2000 м Восточных Карпат

1 — пункты определений температуры; 2 — геотермы, $^{\circ}\text{C}$

пределах структурными поднятиями (приподнятая часть Береговской зоны, Залужская, Иршавская, Теремблянская антиклинали и др. — Закарпатский внутренний прогиб; Кохановское, Малогорожанское поднятия и др. — Предкарпатский прогиб). Эти структурные поднятия являются наиболее ярко выраженными участками подземного дренажа, в сторону которых напорные термальные водные растворы поднимаются по водоносным горизонтам и тектоническим нарушениям из тектонических депрессий межгорного и предгорного прогибов.

В Скибовой зоне, расположенной на северо-востоке горно-складчатых Карпат, развита система опрокинутых друг на друга складок — скиб, вследствие чего

создаются сложные гидродинамические условия. Отдельные участки скиб представляют раскрытые в гидрогеологическом отношении структуры или их элементы. Они объединяют комплексы терригенных пород, характеризующиеся значительной эродированностью и трещиноватостью. В связи с этим к ним приурочены слабоминерализованные воды поверхностного формирования с активным обменом. Формирование подземного стока происходит за счет атмосферных осадков.

В погруженных частях складок, прикрытых надвигом лежащих выше скиб, водные растворы представлены группой хлоридных натриево-кальциевых рассолов. При длительном (вековом) соприкосновении с породами в определенной физико-химической обстановке создаются условия для обогащения рассольных вод Ra , Li и Sr . Подземный сток в этих условиях проявляется лишь в масштабе геологического времени, вследствие чего водные растворы могут иметь древний возраст.

Термобарическая обстановка. Высокая температура подземных газоводных растворов способствует увеличению растворимости минералов и определяет распределение летучих элементов (B , J , F и др.) между жидкой и газообразной фазами. Поэтому термальные растворы в большинстве случаев более насыщены ценными химическими компонентами, чем холодные.

Многочисленные замеры давления и температуры, проведенные в мезозойских, палеогеновых и неогеновых отложениях Восточных Карпат, свидетельствуют о весьма сложном их распределении по площади. Область высоких пластовых давлений (300 кгс/см^2 на отметке -2000 м) ограничена с северо-востока и юго-запада областями пониженных давлений ($140\text{--}230 \text{ кгс/см}^2$), которые совпадают с внешней зоной Предкарпатского прогиба, горно-складчатыми Карпатами и Закарпатским прогибом. В пределах предполагаемой области питания седиментационных водных растворов давления, приведенные к отметке -200 м, составляют $269\text{--}403 \text{ кгс/см}^2$, а температуры — $64\text{--}74^{\circ}\text{C}$. В областях разгрузки эти величины соответственно $148\text{--}230 \text{ кгс/см}^2$ и

78–126 °С. В пределах Предкарпатского прогиба имеются условия для латеральной миграции газоводных растворов из внутренней высоконапорной зоны во внешнюю и, по-видимому, по зонам дробления в пределы горно-складчатых Карпат и Закарпатского прогиба.

Наибольшими значениями температуры горных пород и сопряженных с ними водных растворов характеризуется Закарпатский прогиб. Так, в Чоп-Мукачевской впадине (площади Залуж и Великий Добронь) на глубинах 2300–3200 м температура пород достигает 123–155 °С. Изотермическая поверхность 50 °С, как это видно на геотермической схеме (рис. 4), залегает на большей части территории Закарпатского прогиба на глубинах 800–1100 м. Наибольшие температурные аномалии отмечаются в районе сел Мужиева и Боржавы в Припаннонском поясе глубинных разрывов. Здесь изотермическая поверхность 50 °С прослеживается на глубинах 520–585 м.

Геотермический фон Предкарпатского прогиба значительно ниже по сравнению с Закарпатским прогибом. Изотермическая поверхность 50 °С залегает в его пределах на глубинах 1400–1800 м. В границах горно-складчатых Карпат температура пород и подземных водных растворов характеризуется лишь единичными замерами. На юго-западном склоне горно-складчатых Карпат температура 50 °С отмечается на глубине 1370 м (скв. 5 Свалява). Геотермический градиент здесь 2,7 °/100 м.

Геохимическая обстановка. Одним из главных факторов, определяющих поведение химических элементов в природных газоводных растворах, является геохимическая обстановка. Показателями ее служат концентрация водородных ионов pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh , состав и количество растворенных в природных водах активных газов (O_2 , CO_2 , H_2S + HS^- , H_2), присутствие реагирующего органического вещества.

Многолетние гидрогеохимические исследования показали, что в настоящее время в пределах распространения газоводных растворов Восточных Карпат можно выделить в общем виде следующие основные природные геохимические обстановки:

1. Воздушно-окислительная обстановка имеет $Eh = 250\text{--}810$ мВ при $pH = 1\text{--}8,5$. Эти показатели величин Eh и pH определяются конечными продуктами окисления пирита и марказита в области жизнедеятельности железистых бактерий. В этой области железо находится в растворе главным образом в трехвалентном состоянии. Газы, растворенные в поверхностных и грунтовых водных растворах, отражают равновесие с атмосферой, % об.: $N_2 = 75$; $O_2 + Ar = 18$; $CO_2 = 7$; $CH_4 = 0$.

Основная причина активного газоводного круговорота и развития воздушно-окислительной геохимической обстановки с газовым составом вод преимущественно атмосферного происхождения (N_2 , O_2 , CO_2 и др.) — это разность механических потенциалов, обусловленная положением местной области питания и базисом дренирования.

2. Переходная (окислительно-восстановительная) обстановка ограничена в пространстве нижней и верхней границами. За нижнюю границу переходной обстановки можно принять следующие показатели: $Eh = 0$ мВ при $pH = 5,5\text{--}9,5$. Верхняя граница мобильна и чаще всего имеет следующие параметры: $Eh = 250\text{--}300$ мВ; $pH = 6\text{--}8,5$. На стадии переходной геохимической обстановки водные растворы постепенно теряют кислород и азот, но обогащаются углекислотой и метаном, % об.: $CO_2 = 90,8$; $N_2 = 5,8$; $O_2 = 2,2$; $CH_4 = 1,2$ (скв. 2т Берегово).

По существу, переходная геохимическая обстановка характеризуется отсутствием в подземных водных растворах как ярко выраженных окислителей, так и активных восстановителей. В случае стабильности геотектонического режима в такой относительно нейтральной геохимической обстановке в масштабе геологического времени могут идти как окислительные, так и восстановительные процессы. В первом случае в породах и сопряженных с ними водных растворах Eh будет иметь низкие положительные значения; во втором величина потенциала резко снизится до отрицательных значений.

3. Восстановительная обстановка характеризуется следующими параметрами: $Eh = 0\text{--}(-350)$ мВ при $pH = 6,5\text{--}8,5$. В водных растворах с резко восстановительными условиями газовый состав коренным образом меняется: в несколько раз увеличи-

вается доля метана и появляется сероводород, % об.: $\text{H}_2\text{S} = 39,62$; $\text{CO}_2 = 33,91$; $\text{N}_2 + \text{Ar} = 24,35$; $\text{CH}_4 = 2,12$ (скв. 1р Немиров). В этой обстановке H_2 присутствует в недиссоциированной форме, а восстановительное железо может находиться, частично или полностью, в форме иона закисного железа.

Таким образом, изменения параметров в системе Eh – pH водных растворов наглядно показывают, что именно группа "активных" газов – O_2 , H_2S , CO_2 – в сочетании с минеральными и органическими реагентами осадочных пород формирует окислительно-восстановительную обстановку. Однако источником энергии этих процессов служат реакции между продуктами солнечного фотосинтеза (биосинтеза) – воздушным кислородом и органическим веществом.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗОНЕ КАТАГЕНЕЗА

Учение о катагенезе как необходимом звене в неразрывной цепи формирования и преобразования осадочных и вулканогенно-осадочных пород достигло высокого уровня развития. Особую роль в этом сыграли фундаментальные исследования отечественных и зарубежных ученых.

В нашей стране становление генетического направления в изучении процессов катагенеза связано с именами Н.М. Страхова [1983], Л.В. Пустовалова [1964], Н.Б. Вассоевича [1975], П.П. Тимофеева [1981], Н.К. Игнатовича [1948] и др. В основе этого направления лежит широкий историко-генетический подход к природным явлениям, позволяющий выяснить условия накопления осадков в водной среде с последующим преобразованием их в горные породы и полезные ископаемые. Такой подход возможен при условии глубокого проникновения в вещественный состав первичных осадков и горных пород на базе физико-химических методов, в том числе методов изучения экзогенных и эндогенных источников энергии, управляющих осадочным процессом.

Под катагенезом понимается совокупность изменений, возникших в уже сформировавшейся, но еще не утратившей основных черт нормального осадочного образования породе. В зоне катагенеза важнейшими факторами, влияющими на всеобщее уплотнение пород и преобразование их минерального и органического вещества, являются высокие давления и повышающиеся с глубиной температуры; именно они определяют характер взаимодействия в системе порода $\rightleftharpoons$ вода $\rightleftharpoons$ газ. В этих условиях при взаимодействии породы и воды энергично происходит преобразование реагирующего вещества с выделением газов и переходом в водные растворы отдельных компонентов пород. С гидрогеохимической точки зрения катагенетические изменения протекают в условиях элизионного движения подземных газоводных растворов в результате отжима диагенетически преобразованных седиментационных вод морского и континентального генезиса из уплотняющихся образований.

В стадию катагенеза происходит главным образом залечивание первичной пористости, связанной с выжиманием растворов, дегидратацией и окаменением пород. Этот процесс осуществляется посредством перекристаллизации и перераспределения вещества, а часто и путем заполнения первичных пор иными минеральными образованиями.

Зона катагенеза включает нижнюю часть осадочного чехла, где породы еще не утратили основных черт осадочного образования и не находятся под воздействием атмогенных и биогенных факторов. В качестве верхней границы описываемой зоны служат региональные водоупоры, представленные в основном слабопроницаемыми гипсо-ангидрито-соляными и алевроито-глинистыми толщами, что обуславливает естественную герметизацию подстилающих пород.

Газоводные растворы зоны катагенеза на территории Восточных Карпат приурочены к трем основным геологоструктурным обстановкам: Закарпатскому внутреннему прогибу, Предкарпатскому краевому прогибу и Складчатым Карпатам.

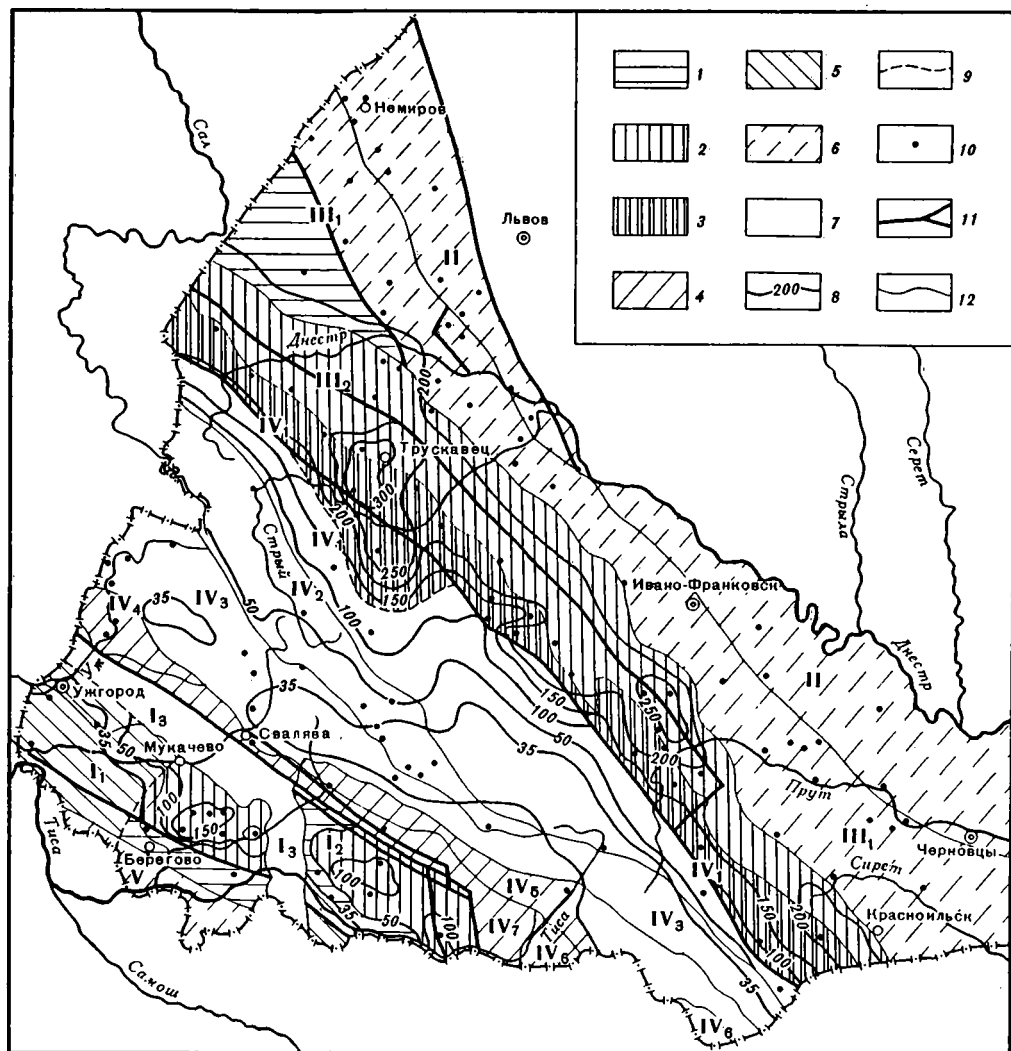


Рис. 5. Газогидрогеохимическая схема зоны катагенеза Восточных Карпат

1–6 – основные химические типы газоводных растворов: 1 – метаново-азотные хлоридно-натриево-кальциевые, 2 – метаново-хлоридные натриево-кальциевые, 3 – метаново-углекислые хлоридно-натриево-кальциевые, 4 – метаново-азотно-углекислые хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, 5 – углекисло-метановые хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, 6 – азотно-метановые хлоридно-натриевые в зоне гипергенеза; 7 – площади, не изученные в отношении газового состава; 8 – изолинии минерализации газоводных растворов, г/л; 9 – граница между площадями развития основных химических типов газоводных растворов; 10 – опорная скважина; 11 – линии крупных тектонических разломов; 12 – границы основных тектонических зон: I – Закарпатский прогиб; I₁ – Чоп-Мукачевская впадина, I₂ – Солотвинская впадина, I₃ – Выгорлат-Гутинская вулканическая гряда; II – юго-восточный склон Восточно-Европейской платформы; III – Предкарпатский прогиб; III₁ – внешняя зона, III₂ – внутренняя зона; IV – Карпатская складчатая область: IV₁ – Скибовая зона, IV₂ – Силезская зона, IV₃ – Дуклянская и Черногорская зоны, IV₄ – Магурская зона, IV₅ – Раховская зона, IV₆ – Мармарошский кристаллический массив, IV₇ – Мармарошская зона; V – Панонская впадина

Основные химические типы газоводных растворов зоны катагенеза Закарпатского внутреннего прогиба. Закарпатский внутренний прогиб состоит из двух межгорных впадин: Чоп-Мукачевской и Солотвинской, – выполненных вулканогенно-осадочными образованиями мезозойско-кайнозойского возраста общей мощностью более 3 км. Для этого прогиба в настоящее время отчетливо намечаются две крупные термо-

Таблица 1

Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
Закарпатского прогиба в зоне катагенеза

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °C	pH	Общее газонасыщение, мл/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7
Чоп-Мукачевская впадина						
Метаново-азотные хлоридные						
Закарпатская обл., с. Доро-братово Скв. 1 Залуж-ская	2159–2171	Песчаники, алевролиты $N_1^2 t$	117	6,0		$M_{170,5} \frac{Cl_{99,3}}{(Na + K) 88 Ca 12}$ $CH_4 76 N_2 23$
Скв. 2 Залуж-ская	1693–1677	Песчаники, алевролиты K_2				$M_{169,9} \frac{Cl_{98}}{Na 97 Ca 2}$ $CH_4 82 N_2 17$
Скв. 3 Залуж-ская	2165–2195	Туфы, алевролиты $N_1^2 t$	120	5,3		$M_{141} \frac{Cl_{99}}{(Na + K) 87 Ca 12}$ $(CH_4 + TY) 80 N_2 18$
Скв. 6 Залуж-ская	2342–2370	Алевролиты N_1^2				$M_{138,6} \frac{Cl_{97,2}}{(Na + K) 89 Ca 10}$ $CH_4 83 N_2 16$
Метановые хлоридные						
с. Гребля Скв. 2 Иршавская	3154–3203	Мергели, известняки, песчаники K_2		6,2	800	$M_{189} \frac{Cl_{99,3}}{(Na + K) 89 Ca 8}$ $CH_4 88 N_2 8$
Солотвинская впадина						
Метановые хлоридные						
Скв. 2г Тереблян-ская	2450	Алевролиты, песчаники K_2	101 (3000 м)			$M_{157} \frac{Cl_{99}}{(Na + K) 90 Ca 8}$ $CH_4 94 N_2 3,8 CO_2 1,6$
Скв. 4г Тереблян-ская	2160–2190	Туфы, алевролиты $N_1^2 h$	92,7 (2000 м)	6,7	730	$M_{107,8} \frac{Cl_{97}}{(Na + K) 99}$ $(CH_4, TY) 98,7 N_2 0,9$
Скв. 6г Тереблян-ская	2300	То же	102 (2000 м)			$M_{146} \frac{Cl_{99}}{Na 90 Ca 10}$ $N_2 89,6 CO_2 9$
Скв. 5 Солотвино	3670	Песчаники, алевролиты P_2	102			$M_{129} \frac{Cl_{99}}{(Na + K) 93}$ $CH_4 96 N_2 6$

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Метановые хлоридные						
Скв. 1 Сокирница	3020–3058	Алевро- литы K_2		5,8	269,5	$M_{3,4} \frac{Cl90}{(Na+K)96}$ $CH_4 86 N_2 9$
Чоп-Мукачевская впадина						
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные						
Ужгородский погребенный выступ фун- дамента Скв. 1т Розовка	1733–2047	Сланцы метаморфи- ческие PZ	99	7,3	6700	$M_{3,1,8} \frac{Cl84 HCO_3 16}{(Na+K)97}$ $CO_2 97 CH_4 3$
Скв. 2т Рус- ские Кома- ровцы	1308–1400	Алевро- литы, песча- ники $N_1^3 s$	100	7,5		$M_{3,0} \frac{Cl84 HCO_3 16}{(Na+K)99}$ $CO_2 93,1 CH_4 5$
	1728–1751	Алевролиты, песчаники $N_1^3 t_2$	99	8,1	3390	$M_{1,9,1} \frac{Cl75 HCO_3 24}{(Na+K)99}$ $CO_2 75 (CH_4 + TY) 15$
Скв. 4у Чоп	1687–1744	Алевролиты, песчаники $N_1^3 s_1$	100	8,3		$M_{1,4,1} \frac{Cl83 HCO_3 10}{(Na+K)95}$ $CO_2 82 CH_4$
Мукачевская впадина						
Метаново-водородные хлоридные						
Припаннон- ская зона разломов Скв. 3т Ивановка	420–1220	Алевролиты, песчаники $N_1^3 s - N_1^3 t_2$	82	5,8	444,2	$M_{7,1,1} \frac{Cl99}{(Na+K)69 Ca30}$ $(CH_4 + TY) 48H_2 38N_2 17$
Тереблян- ская зона разломов Скв. 3т Тереблян- ская	3728–4000	Песчаники, алевролиты, мергели K_2	143	5,0	1380	$M_{7,1} \frac{Cl99,74}{(Na+K)86 Ca12}$ $(CH + TY) 94 H_2 3$

геохимические зоны, разделенные региональным водоупором — галогенной толщей среднемиоценового возраста (тереблинская свита).

Первая, нижняя, зона катагенеза приурочена к отложениям нижнего неогена (новоселицкая свита) и сильно дислоцированным образованиям фундамента. Вследствие затрудненной циркуляции и относительной замкнутости среды для значительной части разреза этой зоны характерен относительно застойный гидродинамический режим хлоридных растворов с высокими температурами (более 100 °C). Вторая, верхняя, зона гипергенеза приурочена к плиоценовым и миоценовым вулканогенно-осадочным образованиям.

Для условий Закарпатского внутреннего прогиба подземные водные растворы зоны

катагенеза обычно разделяются по ионно-солевому составу на два основных типа: а) хлоридные натриево-кальциевые и б) хлоридно-гидрокарбонатные натриевые.

Составленная газогидрогеохимическая схема (рис. 5), а также данные о химических параметрах (табл. 1) зоны катагенеза отражают пространственное положение выделенных типов растворов. Рассмотрим кратко их особенности.

Первый тип — хлоридные натриево-кальциевые водные растворы с минерализацией от 35 до 190 г/л. Изолинии минерализации растворов этого типа (150 г/л) четко прослеживаются в центральной части впадины, где протягиваются две крупные антиклинальные складки: Залужская и Иршавская. Эти складки вытянуты в одну линию, являющуюся, вероятно, продолжением к западу полосы складок центральной части Солотвинской впадины. Зеркальным отражением контура полосы этих складок в области распространения тереблинской галогенной формации является изолиния минерализации водных растворов 100 г/л. От центра Чоп-Мукачевской и Солотвинской впадин к их южным периферийным частям наблюдаются глубокие синклинальные погружения, для которых характерно резкое снижение солености газоводных растворов, с изолиниями минерализации 100 и 35 г/л.

Ионно-солевой и газовый составы подземных водных растворов Закарпатского внутреннего прогиба изменяются как по площади, так и в разрезе. В основном выдерживается прямая гидрогеохимическая зональность. С увеличением глубины залегания водоносных комплексов увеличиваются минерализация, содержание Cl и Na.

Зоной повсеместного распространения газов углеводородного состава являются меловые отложения фундамента Закарпатского прогиба. Подземные водные растворы этих отложений содержат растворенные газы, состоящие на 95–98% об. из метана. Количество растворенных углеводородов на глубине порядка 2500 м в них 700–800 мл/л и увеличивается с погружением отложений до 1400 мл/л. Растворы часто недонасыщены растворенным газом ($P_r/P_{пл}$ колеблется от 0,117 до 0,652). Кроме растворенных углеводородов, в меловых отложениях на площадях Теребля и Солотвино установлены залежи углеводородных газов. Дебиты скважин при свободных газопроявлениях достигали 10 000 м³/сут.

В водоносных комплексах миоценовых отложений Закарпатского прогиба, залегающих на глубинах 400–1980 м, выделяется зона растворенных газов углеводородно-азотного состава. В Солотвинской впадине газы указанного состава распространены в тортонском водоносном комплексе на глубинах до 500 м. Углеводородная часть их представлена метаном. В Чоп-Мукачевской впадине углеводородно-азотные газы насыщают растворы тортонских отложений.

Состав углеводородно-азотных газов Чоп-Мукачевской впадины несколько отличается от состава аналогичных газов Солотвинской впадины. Наряду с азотом и метаном в них присутствуют также тяжелые углеводороды (до 2%). Кроме того, для этих водных растворов характерно более высокое содержание метана.

Таким образом, газонасыщенность и упругость газов углеводородного состава возрастают с глубиной, что позволяет высоко оценивать перспективы меловых отложений в более глубоких частях разреза в отношении поисков промышленных залежей природного газа.

Второй тип — хлоридно-гидрокарбонатные натриевые водные растворы с минерализацией от 14 до 140 г/л (Вышково). Изолиния минерализации 35 г/л четко оконтуривает юго-западную площадь Чоп-Мукачевской впадины, где в зоне катагенеза имеют широкое распространение водные растворы второго типа. Появление Na⁺ в сочетании с HCO₃⁻ наблюдается при взаимодействии углекислых водных растворов с натриевыми плагиоклазами, полимиктовыми песчаными отложениями, аркозовыми песчаниками и другими породами подобного состава.

Углекисло-метановые водные растворы развиты в вулканогенных и осадочных отложениях прибортовой части прогиба (Береговский блок, зона Ивановского разлома и др.). Химический состав раствора HCO₃—Cl—Na с повышенным содержанием Fe, Sr, Ba, Br, I. Минерализация до 25 г/л. Температура растворов достигает 70–80 °C в усло-

виях пласта и 40 °С на устье скважины. Водные растворы углекисло-метанового типа были вскрыты также в пределах Ужгородского погребенного выступа фундамента на участках сел Розовка, Русские Комаровцы и г. Чоп.

Углекисло-метановые растворы метаморфических сланцев палеозоя получены в скв. 1т (интервал 1733–2046 м) вблизи с. Розовка, расположенной в северо-восточной части Чоп-Мукачевской впадины. Статический уровень установился на глубине 13 м от устья, однако после кратковременного возбуждения скважина начала фонтанировать водным раствором с CO_2 и CH_4 . В процессе опытной эксплуатации наблюдалось отложение травертина на стенках. Состав раствора $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ с минерализацией 48,27–51,8 г/л. Дебит газоводного раствора достигает 300 м³/сут при T на устье 59 °С; пластовая $T = 99$ °С; общая газонасыщенность 6700 мг/л.

На участке с. Русские Комаровцы углекисло-метановые водные растворы вскрыты скв. 2т в интервале 1308–1400 м в алевролитах и песчаниках сармата и в интервале 1728–1751 м в отложениях тортона. Состав раствора $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ с минерализацией 19,1–30 г/л соответственно вскрытым интервалам. Скважина фонтанировала с дебитом 36,8 м³/сут при T на устье 99 °С; пластовая $T \sim 108$ °С; общая газонасыщенность нижнего интервала 3390 мг/л.

Углекисло-метановые растворы в песчано-алевролитовых отложениях сармата на Чопском участке вскрыты скв. 4у в интервале 1687–1744 м. При этом наблюдался самоизлив растворов состава $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ с небольшим дебитом (11 м³/сут) при T на устье 82 °С; пластовая $T = 100$ °С.

Результаты термогидрогеохимических исследований показывают, что в границах Закарпатского прогиба не наблюдается четкой зависимости между возрастом водовмещающих пород, распределением и пространственным изменением температуры. Это положение четко подтверждается, по данным Е.С. Гавриленко [1974], изотермой 100 °С, которая в крайних юго-западных частях прогиба (площадь Ужгорода) проходит в палеозойских отложениях, в центральной части прогиба (площадь Залуж) перемещается в отложения тортона, а в границах Солотвинской впадины (площадь Теребля, Солотвино) пересекает отложения мела, палеогена и гельвета.

Область аномально высоких температур тяготеет к полосе антиклинальных структур центральной части Закарпатского прогиба. Так, в скв. 1 Залуж на глубине 2300 м температура пород 123 °С; в скв. 113р Иршава на глубине 3160 м – 150 °С. В пределах Солотвинской впадины высокие температуры характерны для Тереблянской структуры, где в скв. 3 на глубине 3780 м температура пород (K_{1-2}) 143 °С.

На температурный режим территории Закарпатского прогиба огромное влияние оказывают, с одной стороны, литологический состав пород и, с другой – затрудненный водообмен. Высокий температурный фон Чоп-Мукачевской впадины объясняется большой плотностью глинистых отложений миоцена, которые имеют низкую теплопроводность. Снижение геотермических параметров на отдельных участках Солотвинской впадины связано, по-видимому, с развитием в ее границах солянодиапировых структур, которые служат каналами для оттока глубинного тепла к земной поверхности. Геотермический градиент в Солотвинской впадине несколько ниже (около 4°/100 м), чем в Чоп-Мукачевской (5°/100 м).

Основные химические типы газоводных растворов зоны катагенеза Предкарпатского краевого прогиба. В пределах Предкарпатского краевого прогиба выделяются внешняя и внутренняя зоны, разделенные крупным региональным надвигом, по которому внутренняя зона надвинута на внешнюю, и отличающиеся между собой по истории развития, структурным особенностям и характеру осадков. В целом это закрытая структура, сформировавшаяся благодаря развитию мощных водоупорных толщ в верхней части разреза – глинистых отложений сармата во внешней зоне и соленосных (стебниковской и вортыщенской) толщ нижнего миоцена во внутренней.

Внешняя зона, примыкающая к юго-западному борту Русской платформы, отличается большим количеством разломов северо-западного и северо-восточного простирания, ограничивающих линейно вытянутые блоки карпатского направления. Северо-

западный и юго-восточный блоки глубоко погружены и представляют собой крупные грабены с герцинским складчатым фундаментом; между ними расположен центральный блок, который является слабо опущенным участком платформы.

Западная, наиболее погруженная часть внешней зоны Предкарпатского прогиба является самостоятельной тектонической подзоной, названной Крукеничской. Здесь на глубине 2000–4579 м вскрыты палеозойские и неогеновые терригенные отложения, представленные алевролитами и аргиллитами, местами с прослоями известняков, песчаников и кварцитов. Обводненными являются в основном песчаные разности пород. Толща нижнесарматских глинистых образований служит водоупорным чехлом зоны катагенеза.

В пределах Крукеничской подзоны, где мощность неогеновых образований увеличивается до 4000–4500 м, встречены перегретые газоводные рассолы, температура которых на глубинах 3423–4579 м достигает 110–132 °С. По ионно-солевому составу эти рассолы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу (табл. 2). Следует отметить, что среди рассолов устанавливается различная степень насыщения хлоридами. Например, в скв. 1 Чижевичи (интервал 3423–3439 м) в нижнем неогене концентрация солей 193 г/л, а в скв. 1 Майничи (3971–4031 м) в отложениях палеозоя – 241 г/л.

Газы пластовых водных растворов, вскрытых скв. 1, 31 и др. в пределах Крукеничской подзоны, характеризуются преимущественно метаново-азотным составом, % об.: $\text{CH}_4 = 84\text{--}91$, $\text{N}_2 = 8\text{--}17$. Газонасыщенность растворов от 250 до 400 мл/л. Газоводные растворы Крукеничской подзоны обычно не фонтанируют, их статические уровни колеблются от 30 до 2000 м ниже земной поверхности. Дебит скважин при откачках от 10 до 500 м³/сут.

Юго-восточная часть внешней зоны Предкарпатского прогиба соответствует Косовско-Угерской тектонической подзоне, представленной палеозойскими, мезозойскими и кайнозойскими терригенными отложениями. В пределах этой части прогиба газоводные растворы зафиксированы на разведочных площадях Гриновка, Назавизов и др.

В палеозойских отложениях водные растворы обнаружены в скв. 25 Гриновка в интервале 2316–2322 м. По химическому составу растворы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу с минерализацией 163 г/л. Притоки растворов низкие, пьезометрические уровни находятся на глубине 160–200 м.

Наибольшего внимания по водообильности заслуживает юрский водоносный комплекс, прослеживающийся широкой полосой от с. Угеровка до с. Назавизов. Максимальная концентрация солей (275,3 г/л) в водных растворах юры зафиксирована в скв. 12 на площади Назавизов в интервале 3679–3774 м. Растворы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу; пластовая температура около 100 °С.

Внутренняя зона Предкарпатского прогиба сложена мощной толщей верхнемелового и палеогенового флиша, смятого в асимметричные антиклинальные складки. Сверху эта толща перекрыта нижнемеловыми (воротыщенскими и стебниковскими) соленосными молассами, которые являются региональным водоупором.

Водоносные горизонты флишевых отложений имеют линзовидный характер. Песчаники и алевролиты мела и палеогена обводнены по трещинам. Фациальная изменчивость этих отложений, а также сложная тектоника определяют неоднородный характер водообильности коллекторов и обуславливают незначительные притоки водных растворов в скважины.

Поперечные тектонические разрывы часто играют роль экранов и способствуют созданию изолированных гидродинамических систем в границах отдельных структур. Так, значения приведенных статических уровней для меловых и палеогеновых водоносных горизонтов внутренней зоны Предкарпатского прогиба, вскрытых рядом скважин, показывают, что отметки пьезометрического уровня меняются от 424 до –500 м. Обычно дебиты скважин не превышают 100 м³/сут. В пределах отдельных площадей дебиты водных растворов из скважин при самоизливе от 500 (скважина Сливкинская) до 1440 м³ (скв. 3 Доброгогов). Температура растворов на устье скважин около 50–62 °С.

Таблица 2
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
Предкарпатского прогиба в зоне катагенеза

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °C	pH	Общее газонасыщение, мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7

Метановые хлоридные натриево-кальциевые
Внешняя зона прогиба (Крукеничская подзона)

Львовская обл.

Скв. 1 Чижевичи	3423—3439	Песчаники, алевролиты $N_1^{t_1}$	131,8		400	$M_{193,5}$ $\frac{Cl99,5}{(Na+K)75 Ca22}$ $CH_4 92 N_2 7$
Скв. 1 Майничи	3971—4031	Песчаники, алевролиты $\epsilon-N_1$	110		355	$M_{241,75}$ $\frac{Cl99,2}{(Na+K)84 Ca13}$ $CH_4 91 N_2 8$
Скв. 45 Опары	2336—2500	Песчаники, алевролиты PZ-J				M_{153} $\frac{Cl99,6}{(Na+K)84 Ca12}$ $CH_4 90 N_2 9$
Скв. 31 Залужаны	4579	Песчаники, алевролиты N_1^{ts}	50	6,8		M_{203} $\frac{Cl99}{(Na+K)61 Ca37}$ $CH_4 92 N_2 7$

Внешняя зона прогиба (Косовско-Угерская подзона)

Ивано-Франковская обл.

Скв. 25 Грыновка	2316—2322	Песчаники, алевролиты PZ	70		430	M_{163} $\frac{Cl98,8}{(Na+K)82 Ca12}$ $CH_4 94 N_2 6$
------------------	-----------	--------------------------	----	--	-----	---

Львовская обл.

Скв. 8 Ковалевка-Черешенка	1822—1856	Песчаники, алевролиты $N_1^{t_2}$	61		862	$M_{215,8}$ $\frac{Cl99}{(Na+K)84 Ca10}$ $CH_4 93 N_2 6$
Скв. 12 Назавизов	3525—3547	Песчаники, алевролиты J				$M_{274,3}$ $\frac{Cl99}{(Na+K)87 Ca12}$ $(CH_4 + TY) 75 N_2 24$

Внутренняя зона прогиба

Скв. 11 Монастырец	3940—3950	Песчаники, алевролиты P_1				$M_{233,5}$ $\frac{Cl99,8}{(Na+K)68 Ca28}$ $CH_4 95$
--------------------	-----------	-----------------------------	--	--	--	---

западный и юго-восточный блоки глубоко погружены и представляют собой крупные грабены с герцинским складчатым фундаментом; между ними расположен центральный блок, который является слабо опущенным участком платформы.

Западная, наиболее погруженная часть внешней зоны Предкарпатского прогиба является самостоятельной тектонической подзоной, названной Крукеничской. Здесь на глубине 2000–4579 м вскрыты палеозойские и неогеновые терригенные отложения, представленные алевролитами и аргиллитами, местами с прослоями известняков, песчаников и кварцитов. Обводненными являются в основном песчаные разности пород. Толща нижнесарматских глинистых образований служит водоупорным чехлом зоны катагенеза.

В пределах Крукеничской подзоны, где мощность неогеновых образований увеличивается до 4000–4500 м, встречены перегретые газоводные рассолы, температура которых на глубинах 3423–4579 м достигает 110–132 °С. По ионно-солевому составу эти рассолы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу (табл. 2). Следует отметить, что среди рассолов устанавливается различная степень насыщения хлоридами. Например, в скв. 1 Чижевичи (интервал 3423–3439 м) в нижнем неогене концентрация солей 193 г/л, а в скв. 1 Майничи (3971–4031 м) в отложениях палеозоя – 241 г/л.

Газы пластовых водных растворов, вскрытых скв. 1, 31 и др. в пределах Крукеничской подзоны, характеризуются преимущественно метаново-азотным составом, % об.: $\text{CH}_4 = 84\text{--}91$, $\text{N}_2 = 8\text{--}17$. Газонасыщенность растворов от 250 до 400 мл/л. Газоводные растворы Крукеничской подзоны обычно не фонтанируют, их статические уровни колеблются от 30 до 2000 м ниже земной поверхности. Дебит скважин при откачках от 10 до 500 м³/сут.

Юго-восточная часть внешней зоны Предкарпатского прогиба соответствует Косовско-Угерской тектонической подзоне, представленной палеозойскими, мезозойскими и кайнозойскими терригенными отложениями. В пределах этой части прогиба газодные растворы зафиксированы на разведочных площадях Гриновка, Назавизов и др.

В палеозойских отложениях водные растворы обнаружены в скв. 25 Гриновка в интервале 2316–2322 м. По химическому составу растворы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу с минерализацией 163 г/л. Притоки растворов низкие, пьезометрические уровни находятся на глубине 160–200 м.

Наибольшего внимания по водообильности заслуживает юрский водоносный комплекс, прослеживающийся широкой полосой от с. Угеровка до с. Назавизов. Максимальная концентрация солей (275,3 г/л) в водных растворах юры зафиксирована в скв. 12 на площади Назавизов в интервале 3679–3774 м. Растворы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу; пластовая температура около 100 °С.

Внутренняя зона Предкарпатского прогиба сложена мощной толщей верхнемелового и палеогенового флиша, смятого в асимметричные антиклинальные складки. Сверху эта толща перекрыта нижнемеловыми (воротыщенскими и стебниковскими) соленосными молассами, которые являются региональным водоупором.

Водоносные горизонты флишевых отложений имеют линзовидный характер. Песчаники и алевролиты мела и палеогена обводнены по трещинам. Фациальная изменчивость этих отложений, а также сложная тектоника определяют неоднородный характер водообильности коллекторов и обуславливают незначительные притоки водных растворов в скважины.

Поперечные тектонические разрывы часто играют роль экранов и способствуют созданию изолированных гидродинамических систем в границах отдельных структур. Так, значения приведенных статических уровней для меловых и палеогеновых водоносных горизонтов внутренней зоны Предкарпатского прогиба, вскрытых рядом скважин, показывают, что отметки пьезометрического уровня меняются от 424 до –500 м. Обычно дебиты скважин не превышают 100 м³/сут. В пределах отдельных площадей дебиты водных растворов из скважин при самоизливе от 500 (скважина Сливкинская) до 1440 м³ (скв. 3 Доброготов). Температура растворов на устье скважин около 50–62 °С.

Т а б л и ц а 2
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
Предкарпатского прогиба в зоне катагенеза

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °C	pH	Общее газонасыщение, мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7

Метановые хлоридные натриево-кальциевые
Внешняя зона прогиба (Крукеницкая подзона)

Львовская обл.

Скв. 1 Чижевичи	3423–3439	Песчаники, алевролиты $N_1^1 t_1$	131,8		400	$M_{193,5}$ $\frac{Cl99,5}{(Na+K)75 Ca22}$ $CH_4 92 N_2 7$
Скв. 1 Майничи	3971–4031	Песчаники, алевролиты $\in -N_1$	110		355	$M_{241,75}$ $\frac{Cl99,2}{(Na+K)84 Ca13}$ $CH_4 91 N_2 8$
Скв. 45 Опары	2336–2500	Песчаники, алевролиты PZ–J				M_{153} $\frac{Cl99,6}{(Na+K)84 Ca12}$ $CH_4 90 N_2 9$
Скв. 31 Залужаны	4579	Песчаники, алевролиты $N_1^3 s$	50	6,8		M_{203} $\frac{Cl99}{(Na+K)61 Ca37}$ $CH_4 92 N_2 7$

Внешняя зона прогиба (Косовско-Угерская подзона)

Ивано-Франковская обл.

Скв. 25 Грыновка	2316–2322	Песчаники, алевролиты PZ	70		430	M_{163} $\frac{Cl98,8}{(Na+K)82 Ca12}$ $CH_4 94 N_2 6$
Львовская обл. Скв. 8 Ковалевка-Черешенка	1822–1856	Песчаники, алевролиты $N_1^3 t_2$	61		862	$M_{218,8}$ $\frac{Cl99}{(Na+K)84 Ca10}$ $CH_4 93 N_2 6$
Скв. 12 Назавизов	3525–3547	Песчаники, алевролиты J				$M_{274,3}$ $\frac{Cl99}{(Na+K)87 Ca12}$ $(CH_4 + TY) 75 N_2 24$

Внутренняя зона прогиба

Скв. 11 Монастырец	3940–3950	Песчаники, алевролиты P_1				$M_{233,5}$ $\frac{Cl99,8}{(Na+K)68 Ca28}$ $CH_4 95$
--------------------	-----------	-----------------------------	--	--	--	---

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Внутренняя зона прогиба						
Скв. 15 Борислав	3070-3264	Песчаники, алевролиты P ₃ ml				$\frac{M_{279,17} \text{ Cl}99,3 \text{ SO}_4 0,4}{(\text{Na} + \text{K})88 \text{ Ca}16}$ $\text{CH}_4 97$
Скв. 1542 Борислав	2655-2665	Песчаники, алевролиты P ₁₋₂				$\frac{M_{329} \text{ Cl}99,8}{(\text{Na} + \text{K})74 \text{ Ca}23}$ $\text{CH}_4 95$
Скв. 781 Сходница	2157-2615	Песчаники, алевролиты K				$\frac{M_{210,72} \text{ Cl}99}{(\text{Na} + \text{K})75 \text{ Mg}20 \text{ Ca}5}$ $\text{CH}_4 98$
Скв. 25 Иваники	3285-3297	Песчаники, алевролиты P ₁₋₂				$\frac{M_{324} \text{ Cl}99,7}{(\text{Na} + \text{K})73 \text{ Ca}23}$ $\text{CH}_4 98$
Скв. 3 Тынява	4235-4280	Песчаники, алевролиты P ₂ vg	5,2			$\frac{M_{242} \text{ Cl}99,6}{(\text{Na} + \text{K})79 \text{ Ca}20}$ $\text{CH}_4 96$
Ивано- Франков- ская обл. Скв. 2 Болохов	668-682	Песчаники, алевролиты P				$\frac{M_{104} \text{ Cl}98,9}{(\text{Na} + \text{K})77 \text{ Ca}15}$ $\text{CH}_4 96$
Скв. 32 Северная Долина	3108-3153	То же	5,8			$\frac{M_{307} \text{ Cl}99,7}{(\text{Na} + \text{K})71 \text{ Ca}15}$ $\text{CH}_4 92$
Скв. 20 Старуня	1130-1150	Песчаники, алевролиты P ₃	6,3			$\frac{M_{299,4} \text{ Cl}99,9}{(\text{Na} + \text{K})77 \text{ Ca}18}$ $\text{CH}_4 95$
Скв. 105 Гвиздец- кая	3133-3271	Песчаники, алевролиты P ₂	4,2			$\frac{M_{320,1} \text{ Cl}99,9}{(\text{Na} + \text{K})76 \text{ Ca}18}$ $\text{CH}_4 89$
Скв. 3 Сло- бода Ран- гурская	3077-3314	Песчаники, алевролиты K	6,7			$\frac{M_{199,4} \text{ Cl}99,9}{(\text{Na} + \text{K})86 \text{ Ca}12}$ $\text{CH}_4 91$

По химическому составу газодонные растворы меловых и палеогеновых отложений внутренней зоны прогиба относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу с минерализацией от 104 до 329 г/л; газовый состав преимущественно метановый. В пределах глубин 2500–5400 м пластовая температура растворов этих отложений колеблется от 55 до 135°C.

Основные химические типы газодонных растворов зоны катагенеза Складчатых Карпат. Область Складчатых Карпат характеризуется развитием мощных флишевых толщ юры, мела и палеогена, подразделяющихся на ряд свит. Среди этой области в соответствии с тектоническими и фациальными особенностями выделяется несколько зон. Изученность их неравномерна. Информация по геохимии газодонных растворов нижнего этажа горной части Карпат имеется, по существу, только по трем зонам: Пенинских утесов, Дуклянской и Скибовой.

Зона Пенинских утесов является самой южной, отделяющей флишевые Карпаты от Закарпатского прогиба; она протягивается узкой полосой почти вдоль всех Восточных Карпат, от р. Тересвы до р. Боржавы. На большей части своего распространения зона перекрыта неогеновыми эффузивами. Для Пенинских утесов характерно развитие тектонических массивов флишевых пород юры и мела, которые образуют оболочку утесов.

В глубоких водоносных горизонтах мел-палеогенового флиша зоны Пенинских утесов распространены пластово-трещинные газодонные растворы, приуроченные к пластам песчаников $K_{1.2}$. Отдельные скважины самоизливались термальными растворами (T до 65°C) с дебитом от 3 до 17,3 м³/сут. В пределах с. Долгое (скв. 1) и с. Драгово (скв. 38) водные растворы относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриевому типу; минерализация их колеблется от 19,7 до 42 г/л (табл. 3). Среди газодонных компонентов обнаружены метан (до 78%), углекислота (до 35%) и азот (до 19%). Однако растворенные в водных растворах газы приобретают преимущественно метаново-азотный (или азотно-метановый) состав, который наиболее характерен для зоны сочленения Складчатых Карпат с Закарпатским прогибом. Поэтому вдоль зоны глубинного разлома иногда развиты растворы смешанного метаново-азотно-углекислого состава.

Дуклянская зона охватывает значительную часть территории южного склона Карпат и прослеживается в виде полосы, постепенно расширяющейся на юго-восток (до 30 км в бассейне р. Латорицы). Сложена зона толщей песчано-глинистых пород от нижнего мела до олигоцена включительно. В этой зоне установлена серия крупных поперечных разрывных нарушений, обусловивших в толще флиша сложную систему блоков.

Наличие глинистых флишевых пород и региональных надвигов, являющихся преимущественно экранами, а также глубоко прогнутых блочных структур создает в интервале 1220–3050 м Дуклянской зоны условия затрудненного водообмена. Наиболее изученный район расположен в зоне Закарпатского глубинного разлома, который является юго-восточной границей Дуклянской зоны. С этим разломом связаны проявления плиоцен-антропогенного вулканизма, а также развитие пластовых интрузий в мел-палеогеновых породах Дуклянской и Пенинской структурных зон, которые вскрыты скважинами на площади Сваява. Характерной особенностью разреза пород верхнего мела данной площади является слабый самоизлив термальных газодонных растворов ($T = 50–63^\circ\text{C}$) с дебитом около 3–10 м³/сут. По ионно-солевому составу растворы этих отложений резко меняются. Так, в интервале 1578–1730 м растворы верхнемеловых песчаников, вскрытые скв. 1с, относятся к гидрокарбонатно-хлоридному натриевому типу, их минерализация 16,4 г/л. В более глубоком интервале (2380–3066 м) из скв. 3с получены самоизливающиеся рассолы хлоридного натриево-кальциевого типа с минерализацией 33,4 г/л. В составе растворенного газа преобладает метан (74–78%); в подчиненных количествах находятся азот (18–22%) и углекислота (1,5–8%).

Скибовая зона является самой широкой северо-восточной полосой флишевых Карпат, для которой характерно развитие крупных складок — скиб, надвинутых одна на другую с юго-запада на северо-восток, а иногда перекрывающих полностью соседние

Таблица 3
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
Складчатых Карпат в зоне катагенеза

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	$T_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	pH	Общее газонасыщение, мл/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7
Метаново-азотно-углекислые хлоридно-гидрокарбонатные Пенинская (Утесовая) зона						
Закарпатская обл., Хустский район Скв. 1 Долгое	2413–3153	Известняки, песчаники $K_1 - J_1$	~95	6,8	480	$M_{2,0,3} \frac{Cl 63 \text{ HCO}_3 37}{(Na + K) 96 \text{ Mg } 3}$ ($CH_4 + TY$) 78/ N_2 18 CO_2 3
Метаново-углекисло-азотные хлоридно-гидрокарбонатные						
	1500–1800	То же	~80	6,3	930	$M_{1,9,7} \frac{Cl 65 \text{ HCO}_3 32}{(Na + K) 97}$ CH_4 46 CO_2 35 N_2 19
Скв. 38 Драгово	1530	"	~60		810	$M_{4,2} \frac{Cl \text{ HCO}_3}{Na \text{ Ca}}$ CH_4 51 CO_2 32 N_2 16
Метаново-азотно-углекислые гидрокарбонатно-хлоридные Дуклянская зона						
Скв. 1с Свалява	1578–1730	Известняки брекчированные $K_1 - J_2$	60	6,8	960	$M_{1,6,4} \frac{HCO_3 54 \text{ Cl } 44}{(Na + K) 99,6}$ ($CH_4 + TY$) 74 N_2 18 CO_2 8
Метаново-азотно-углекислые хлоридные						
Скв. 3с Свалява	2258–3066	Песчаники, известняки $P_1 - K_2$	94	5,1	1300	$M_{3,3,4} \frac{Ca 67 (Na + K) 26}{Cl 99,9}$ CH_4 72 N_2 19 CO_2 9
Скибовая зона						
Метаново-углекислые хлоридные натриево-кальциевые рассолы						
Львовская обл., Скв. 1 Воля Блажевская	2826–2890	Песчаники, алевролиты P_3 ml		6,7	940	$M_{2,2,3} \frac{Cl 99,6}{(Na + K) 82 \text{ Ca } 15}$ ($CH_4 + TY$) 84 N_2 14 CO_2 2
Метаново-углекислые хлоридные						
Скв. 2 Сходница	5300	То же	130		4000	$M_{3,24,6,5} \frac{Cl 99,9}{(Na + K) 73 \text{ Ca } 24}$ ($CH_4 + TY$) 95 CO_2 5
Скв. 1Сколе	3987–4000	Песчаники, алевролиты K_2	103	4,8	1120	$M_{3,2,6} \frac{Cl 99,8}{(Na + K) 50 \text{ Ca } 25}$ CH_4 79 CO_2 18
Скв. 15 Семитиновская	3670–3710 3760–3780	Песчаники, алевролиты P_3 ml	100	6,3	2000	$M_{1,3,4} \frac{Cl 99,8}{(Na + K) 85 \text{ Ca } 10}$ CH_4 59 CO_2 36

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Метаново-углекислые хлоридные						
Скв. 5 Тынява	4200–4255	То же		7,1	830	$M_{9,8} \frac{Cl 86 HCO_3 12 SO_4 0,8}{(Na + K) 99,8}$ (CH ₄ + TY) 72 CO ₂ 27
Скв. 100г Тынява	5333–5382	Песчаники, алевролиты P ₁		6,4	570	$M_{1,7,8} \frac{Cl 99}{Na 80 Ca 18}$ CH ₄ 92 CO ₂ 27
Скв. 6 Завода	4806–4871	Песчаники, алевролиты P ₁ jm		6,8	800	$M_{1,7,7} \frac{Cl 99}{(Na + K) 84 Ca 13}$ (CH ₄ + TY) 91 CO ₂ 9
Ивано- Франковская обл. Скв. 73 Витвица	3925–3995	Песчаники, алевролиты P ₂ ml		5,9	940	$M_{1,3,8,9} \frac{Cl 97 HCO_3 3}{(Na + K) 99,4}$ CH ₄ 79 CO ₂ 20
Скв. 1 Луги	6195–6240	Песчаники, алевролиты P ₁ jm	145	$\frac{4,5}{Eh + 260 мВ}$	500	$M_{2,1,7,6} \frac{Cl 99,9}{(Na + K) 74 Ca 22}$ CH ₄ 88 CO ₂ 11
Скв. 21 Луква-Пе- регинская	3517–3787	Песчаники, алевролиты P ₂ ml		6,2	1430	$M_{2,4,2} \frac{Cl 99}{Na 80 Ca 15}$ (CH ₄ + TY) 92 CO ₂ 6
Метаново-азотно-углекислые хлоридные						
Скв. 482 Битков	2570–2600	Песчаники, алевролиты P ₂		5,4		$M_{2,1,1} \frac{Cl 99,7}{(Na + K) 76 Ca 21}$ (CH ₄ + TY) 49 N ₂ 37 CO ₂ 14
Скв. 20 Делятин	3770–3810	То же		4,6		$M_{1,8,2,9} \frac{Cl 99,8}{(Na + K) 80 Ca 17}$ CH ₄ 51 N ₂ 33 CO ₂ 15
Водородные смешанные гидрокарбонатно-хлоридные натриевые растворы						
Латорицкая зона разломов Скв. 14 Нелипино	45,5–67,5 72,3–92,0	Песчаники K ₂ в'с	12	6,6	752,4	$M_{6,1,5} \frac{HCO_3 97 Cl_2}{(Na + K) 88 Ca 7}$ H ₂ 37 CO ₂ 36 CH ₄ 23
Скв. 12 Нелипино	51,6–100,0	То же	13,8	6,8	468,4	$M_{6,4} \frac{HCO_3 95 Cl_4}{(Na + K) 83 Ca 9 Mg 7}$ CO ₂ 51 CH ₄ 25 N ₂ 17 H ₂ 7
Мармарошская зона разломов Скв. 5е Рахов	30–65	Песчаники K ₁		6,4		$M_{6,8} \frac{HCO_3 63 Cl 37}{(Na + K) 87 Ca 10}$ CO ₂ 85 CH ₄ 7H ₂ 5

складки. Надвиги, разделяющие скибы, пологие. В строении Скибовой зоны принимают участие верхнемеловые и палеогеновые флишевые отложения. Они либо смяты в складки, либо разорваны и осложнены надвигами, кальмотированными милонитовыми породами. В связи с этим здесь отсутствуют выдержанные по площади водоносные горизонты.

В флишевых отложениях водоносные горизонты приурочены к маломощным пропласткам трещиноватых песчаников и алевролитов, залегающих в толщах глин. Пористость песчаников не превышает 3–12%. Установлено, что на глубинах более 1000 м распространены высокоминерализованные рассолы (см. табл. 3). Так, в скв. 1 на площади Воля Блажевская в интервале 2826–2890 м в алевролитах и песчаниках $F_3 m_1$ встречен приток рассолов хлоридного натриево-кальциевого типа с минерализацией 233 г/л, а на глубине 5300 м в тех же самых отложениях и близких по химическому составу рассолах минерализация доходит до 324, 6 г/л (скв. 2 Сходница). Рассолы хлоридного натриево-кальциевого типа с минерализацией 328 г/л были встречены также в аналогичных верхнемеловых породах (3987–4000 м) и в скв. 1 Сколе.

Развитие в пределах Складчатых Карпат высокоминерализованных рассолов хлоридного натриево-кальциевого типа дает основание предполагать, что их распространение контролируется поднадвиговыми структурами. Отличительной особенностью рассольных растворов, вскрытых рядом скважин в погруженных частях складок, является высокая хлоридность и наличие газовой составляющей преимущественно CH_4 или смешанного состава CH_4 и CO_2 .

Наличие галогенных фаций нижнего миоцена в Бориславско-Покутской зоне, сопряженных с мел-палеогеновыми отложениями Складчатых Карпат, указывает на то, что минерализация водных растворов во многих местах уже первоначально была высокой, и соответственно этому процесс формирования хлоридных натриево-кальциевых рассолов мог идти с достаточно высокой первичной соленостью. Нет ничего необычного в том, что погруженные складки, закрытые и вмещающие галогенные фации, дают на глубине рассолы. Очевидно, на таких глубинах заключаются еще непромытые породы. Начиная с далекого геологического времени эти глубоко погруженные складки были хорошо изолированы от влияния мигрирующих вод и факторов земной поверхности. Такая литологическая закрытость сохраняла в структурах и углеводороды, и те древние газодонные растворы, которые сформировали рассолы хлоридного натриево-кальциевого типа.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

К зоне гипергенеза мы относим верхнюю часть земной коры, находящуюся под активным воздействием атмосферных, гидрогенных и биогенных факторов. В ней миграция химических компонентов и их соединений происходит в газодонных средах при относительно низких температурах и давлениях. В этой зоне идут процессы мобилизации вещества за счет разрушения минералов и горных пород, а также переноса и осаждения его на участках аккумуляции в условиях воздействия солнечной энергии, воды, газов, растительности и животного мира. И хотя коэффициент полезного действия систем этих процессов в суточных, внутрисезонных и годичных энергообменных циклах мал, все же за геологические отрезки времени они совершают гигантскую работу, преобразующую состав и строение не только коренных пород земной поверхности, но также глубоких частей континентальных блоков.

В настоящее время накоплена большая информация о типах природных геохимических обстановок подземных газодонных растворов в зоне гипергенеза Восточных Карпат и прилегающего склона Восточно-Европейской платформы. Для зоны гипергенеза характерны в общем виде следующие геохимические обстановки: восстановительная, переходная (восстановительно-окислительная) и окислительная.

Химический состав газодонных растворов восстановительной геохимической обстановки в сероводородной части зоны гипергенеза. Газодонные растворы восстановительной

геохимической обстановки в сероводородной части зоны гипергенеза характеризуются различной степенью минерализации, от пресных (около 1 г/л) до минерализованных вод и рассолов (до 300 г/л и более). В межгорной и предгорной впадинах наблюдается нарастание минерализации водных растворов по мере углубления от регионального базиса эрозии к центру структурных депрессий. Особенно высокая минерализация вод свойственна регионам с широким распространением соляных отложений. По мере нарастания степени минерализации происходит и изменение ионного и газового состава подземных водных растворов. Чаще всего прослеживаются сульфатно-хлоридные растворы; в рассольных растворах ионный состав преимущественно натриевый или натриево-кальциевый. Для них характерно наличие растворенных H_2S , CO_2 , CH_4 , N_2 и химически нейтральных газов; иногда встречается H_2 , генерируемый в процессе преобразования органического вещества.

Сероводород – химически активный газ и может присутствовать в водных растворах как слабая кислота (H_2S), диссоциирующая в зависимости от значения pH среды на гидросульфид- и сульфид-ионы: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$; $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$. Геохимическую среду сероводородных водных растворов определяют следующие параметры: $Eh = 0 - (-350)$ мВ; $pH = 4,5 - 8,5$; $T = 5 - 75^\circ C$. Общая газонасыщенность изменяется от 30 до 37 мл/л. Потенциалзадающими, вероятно, являются системы $S^{2-} \rightleftharpoons S^0$ и $S^{2-} - S^6$. При $Eh \leq 0,0 - 0,06$ pH (резко восстановительная обстановка) воды содержат в значительном количестве водород.

Образование H_2S происходит особенно отчетливо, с одной стороны, в районах распространения торфяно-болотных массивов (долины рек Завадовая, Шкло, Верещица и др.) и, с другой – в краевых частях нефтяных структур (Трускавец, Борислав, Долина и др.). В первом случае H_2S образуется биохимическим путем (восстановлением сульфатов органическим веществом). Источником органического и гумусового вещества являются воды многочисленных болот и почв. Сульфатный состав воды приобретают за счет растворения гипсо-ангидритовых пород или окисления пирита, содержащегося в толщах пород. Общее количество органического вещества в полях формирования сероводородных вод, как правило, невелико (20–50 мг/л), а отсюда – небольшие концентрации в них H_2S (обычно 10–50 мг/л, иногда больше). Низкие температура и минерализация этой группы водных растворов свидетельствуют об относительно неглубокой их циркуляции по трещинам и порам пород.

Во втором случае, наиболее распространенном, в подземных водных растворах H_2S образуется за счет процессов, в которых участвуют нефть, твердые битумы, углеводородные газы и реагирующее органическое вещество, рассеянное в коренных породах. Генерация H_2S и CO_2 происходит в результате редукции сульфатов углеводородами при участии бактерий в анаэробной среде по следующей реакции: $C_6H_{12}O_6 + 3Na_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2S + 3H_2O + Q_{кал}$. О ходе такой реакции свидетельствует повышенное содержание H_2S (3–15%) и CO_2 (5–25%) в подземных водных растворах, контактирующих с нефтяными и газовыми залежами. Однако генерация H_2S подземных растворов обусловлена не только присутствием сульфатов, углеводородов, органического вещества и сульфатредуцирующих бактерий в восстановительной среде, но также их контактом с окислительными водами, содержащими аэробы. Последние готовят углеводородный или органический субстрат для сульфатредуцирующих бактерий, активизируя образование сероводорода.

Наиболее характерные группы подземных сероводородных растворов в вулканогенно-осадочной и осадочной толщах можно видеть на примере Закарпатского внутреннего прогиба, юго-западного склона Восточно-Европейской платформы и Прикарпатского краевого прогиба.

В Закарпатском внутреннем прогибе с нижней частью зоны гипергенеза связаны три группы сероводородных растворов (табл. 4): 1) сульфатно-гидрокарбонатных, 2) хлоридно-гидрокарбонатных и 3) хлоридных.

Группа сульфатно-гидрокарбонатных растворов с переменным катионным составом и минерализацией 1–3 г/л прослеживается на участке Синяк в пределах Выгорлат-Гутин-

Таблица 4

Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
в нижней части зоны гипергенеза Закарпатского прогиба

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	Т воды, °С	pH, мВ	Общее газонасыщение, мл/л	СO ₂ , мл/л	H ₂ S + HS ⁻ , мг/л $\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000}$	Состав воды, газа
Выгорлат-Гутинская вулканическая гряда								
Сероводородные сульфатно-гидрокарбонатные								
Закарпатская обл. Скв. 17р санаторий "Синяк"	82,1–105	Андезиты трещиноватые, пиритизированные, туфы N ₂ ht	11,2	$\frac{7,2}{-170}$	13,2	$\frac{16,2}{-16,6}$	M _{1,0}	$\frac{\text{SO}_4 83 \text{HCO}_3 12}{\text{Ca} 68 (\text{Na} + \text{K}) 19}$ N ₂ 96,6 (CO ₂ + H ₂ S) 3,3
Скв. 1р санаторий "Синяк"	550	То же	27			$\frac{22}{-12,5}$	M _{2,7}	$\frac{\text{SO}_4 95 \text{HCO}_3 5}{(\text{Na} + \text{K}) 73 \text{Ca} 24}$
Солотвинская впадина								
Сероводородно-метановые хлоридно-гидрокарбонатные								
Скв. 3 Данилово	7–69	Алевролиты N ₁ tr s ₂	13,5	$\frac{7,3}{-}$	22	$\frac{21}{-}$	M _{2,6}	$\frac{\text{Cl} 87 \text{HCO}_3 13}{(\text{Na} + \text{K}) 98}$ CH ₄ 88 N ₂ 11 (H ₂ S + CO ₂) 1
	152–154	То же		$\frac{7,3}{-}$		20	M _{2,74}	$\frac{\text{Cl} 73 \text{HCO}_3 24}{(\text{Na} + \text{K}) 98}$
Сероводородно-метановые хлоридные								
Скв. 8 Нересница, долина р. Лужанки	280,8	Алевролиты пиритизированные N ₁ ² tr s ₂	28	$\frac{\sim 7,6}{-}$		$\frac{\sim 30}{-}$	M _{2,6,8}	$\frac{\text{Cl} 99}{(\text{Na} + \text{K}) 90 \text{Ca} 5}$
Скв. 17 Водица, долина р. Апишица	281–283	Туфиты с линзами ангидрита N ₁ nv–K ₂		$\frac{7,2}{-}$		$\frac{57,8}{-}$	M _{4,5,2}	$\frac{\text{Cl} 99}{(\text{Na} + \text{K}) 92 \text{Ca} 4}$

ской вулканической гряды. Эта гряда обязана своим происхождением развитию здесь крупных разломов, к которым были приурочены многочисленные верхнеплиоценовые излияния и выбросы эффузивных пород. Среди эффузивных пород развиты андезитобазальтовые и другие лавы и в значительной мере туфы, отложившиеся в водной среде. Выгорлат-Гутинская гряда разбита на крупные блоки.

На участке Синяк сероводородные растворы состава SO₄–HCO₃ развиты локально в зонах тектонической трещиноватости пиритизированных андезитобазальтов, подвергшихся интенсивному выветриванию. Глубина их распространения 20–500 м, минерализация 1–2,7 г/л, температура 11,2–27°С. Максимальное содержание H₂S в водных растворах в настоящее время достигает 15–22 мг/л, но в процессе эксплуатации оно все время падало. Во вновь пробуренных на территории санатория "Синяк" скв. 1р, 17р и 18р

в интервале глубин 105–550 м концентрация H_2S снизилась в 2–3 раза. Отмечено изменение содержания H_2S по разрезу. Так, водные растворы каптированного шурфа-источника в верхней части разреза содержали H_2S до 75 мг/л, а растворы глубоких скважин – в среднем около 17–18 мг/л. При этом в значительной мере изменяется и их ионный состав за счет увеличения содержания хлора и натрия и уменьшения сульфата и гидрокарбоната.

Группа хлоридно-гидрокарбонатных растворов характерна для верхнетортонских отложений среднего миоцена Солотвинской впадины (Теребля, Данилово и др.). По газовому составу эти растворы относятся к сероводородно-метановым, их минерализация около 3 г/л, температура 13–15°С.

Группа хлоридных растворов характерна для пиритизированных алевролитов и туффигов с линзами ангидрита верхнего тортон. Они вскрыты скв. 8, 17 и другими в пределах Солотвинской впадины (Нересница, Водица и др.) в интервале глубин 250–300 м.

В пределах Предкарпатского краевого прогиба с нижней частью зоны гипергенеза связаны три группы сероводородных растворов (табл. 5): 1) хлоридно-сульфатных, 2) хлоридно-гидрокарбонатных и 3) хлоридных. Несмотря на крайне неполную и несовершенную гидрогеологическую документацию по скважинам, вскрывшим сероводородные растворы на территории Предкарпатского прогиба, представляется возможным охарактеризовать в общих чертах их геохимические особенности.

Хлоридно-сульфатные сероводородные растворы вскрыты в Малогорожанском тектоническом блоке, где в ряде скважин (Сороки, Гримно, Рубановка) они приурочены к гипсоносным известнякам тортон или к песчаникам и алевролитам сармата. Глубина их залегания 145–400 м. Общая минерализация 5–32 г/л, содержание H_2S = 100–340 мг, CO_2 = 130–360 мг/л.

Широкое распространение сероводородных водных растворов различного ионного состава наблюдается в пределах Станиславской тектонической подзоны, выполненной отложениями юры, мела и тортон. Типичные проявления таких растворов установлены в районах Загайполья, Коршева, Устья и др.

В Загайпольском серном месторождении сероводородные хлоридно-сульфатные растворы прослеживаются в узкой полосе метасоматических известняков верхнего тортон вдоль сбросовых зон. Ширина этой полосы около 5 км. В интервале глубин 200–350 м этого месторождения водные растворы порово-трещинного типа. Они имеют относительно однородный химический состав и близкие отметки пьезометрических поверхностей во всех горизонтах. Общая минерализация растворов 7,8–11 г/л и достигает 40 г/л в окремненных известняках верхнего мела. Содержание H_2S = 130–300 мг/л.

Хлоридно-гидрокарбонатная группа сероводородных растворов характерна для районов Коршева, Устья, Брусницы и др. Они встречаются в верхнеюрских, верхнемеловых и тортонских отложениях. В районе с. Коршева верхнеюрский горизонт представлен кавернозными и трещиноватыми гипсоносными известняками мощностью 120–150 м, содержащими пластово-трещинные сероводородные растворы. Общая их минерализация 4–4,8 г/л, содержание H_2S = 300–320,4 г/л. В тортонских отложениях встречаются также хлоридно-гидрокарбонатные растворы с минерализацией 7,3 г/л и содержанием H_2S = 196,5 мг/л. В районе сел Брусницы и Боробцы водовмещающие отложения верхнего мела представлены трещиноватыми песчаниками, известняками, мергелями и опоками. Растворы хлоридно-гидрокарбонатные натриевые с минерализацией 3,9–7 г/л и содержанием H_2S = 143–340 мг/л.

Хлоридные сероводородно-метановые растворы характерны для территории Косовско-Угерской тектонической подзоны, выполненной трещиноватыми известняками верхней юры и песчаниками, мергелями и алевролитами верхнего мела и сармата. Типичными представителями этой группы растворов являются растворы Северных Медынчей, Рудков, Судовой Вишни, Красноильска, вскрытые буровыми скважинами в интервале глубин 1300–2000 м. Обращает на себя внимание то, что хлоридные растворы являются в большинстве случаев натриевыми. Общая минерализация хлоридных натриевых рас-

Таблица 5

Термогеохимическая характеристика газоводных растворов в нижней части
зоны гипергенеза юго-западного склона Восточно-Европейской платформы

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °C	pH Ен, мВ	Общее газонасыщение, мг/л	CO ₂ , мг/л	H ₂ , мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводородные сульфатно-гидрокарбонатные								
Львовская обл., г. Немиров, в 1-2 км к юго-западу								
Скв. 10н	55-70	Известняки гипсоносные с серой N ₁ ² t ₂	10,0	$\frac{6,8}{-180}$		167		M _{2,46} $\frac{SO_4 84 Cl 11}{Ca 64 (Na + K) 29}$ CO ₂ 39 H ₂ S 38 N ₂ 21 CH ₄ 2
Скв. 169	274-278,9	То же	16	$\frac{6,7}{-187}$		190		M _{4,6} $\frac{SO_4 77 HCO_3 13}{(Na + K) 43 Ca 34 Mg 22}$ H ₂ S 40 CO ₂ 32 N ₂ 25 CH ₄ 3
Скв. 1989 Немировское серное месторождение	200	„	9	$\frac{7,0}{-}$		233	200	M _{6,0} $\frac{SO_4 88 HCO_3}{(Na + K) 75 Ca 16 Mg 9}$
Скв. 1 курорт "Шкло"	18-20	„		$\frac{6,8}{-140}$		$\frac{22,2}{-}$		M _{2,4} $\frac{SO_4 83 HCO_3 15}{Ca 93 (Na + K) 5}$ N ₂ H ₂ S CO ₂
г. Городок		„	9,2	$\frac{7,2}{-}$		28		M _{1,5} $\frac{SO_4 72 HCO_3 26}{Ca 88}$ N ₂ 67 CO ₂ 31 CH ₄ 1,8 H ₂ SO ₂ 15
Скв. 1 к Любень Великий	11-21,5	„	10,0	$\frac{6,8}{-220}$		158,4	81,6	M _{2,0} $\frac{SO_4 72 HCO_3 26}{Ca 88}$ N ₂ 67 CO ₂ 31 CH ₄ 1,8 H ₂ SO ₂ 15
с. Пустомыты	29-35,5	„	10,0	$\frac{6,9}{-}$		42		M _{2,3,1} $\frac{SO_4 81 HCO_3 17}{Ca 93}$
с. Никонковичи, в 3 км западнее с. Ширец	14,4	Известняки, песчаники N ₁ ²				62,5		M _{2,2,3} $\frac{SO_4 83 HCO_3 12}{Ca 62 (Na + K) 38}$
ст. Черкасы	16,3-48,3	Известняки гипсоносные с серой N ₁ ² t ₂				21,8		M _{2,2,8} $\frac{SO_4 83 HCO_3 16}{Ca 92}$
Роздольское серное месторождение	76,5-92,0	То же	11,0	$\frac{7,0}{-}$		100,3		M _{1,49} $\frac{SO_4 74 HCO_3 36}{Ca 8 4 Na 13}$

Таблица 5 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Сероводородные		сульфатно-гидрокарбонатные				
Скв. 7 Черемхово	23,8–24,4	Известняки, песчаники N_1^2		7,0 —			36,5	$M_{2,1,6} \frac{SO_4 80 HCO_3 20}{Ca 85 Mg 11}$
Скв. 468/204 Черче	10,7–19,0	Известняки гипсонос- ные с се- рой $N_1^2 t_2$	8,0	6,9 —220			65,0	$M_{2,3} \frac{SO_4 83 HCO_3 16}{Ca 93}$
Ивано- Франков- ская обл., скв. 1938 Тлумач		Известняки, песчаники $N_1^2 t$		7,0 —			51,0	$M_{4,0} \frac{SO_4 83 HCO_3 12}{(Na + K) 52 Ca 41}$
Черновиц- кая обл., скв. 112 Щербинцы	35–97	Песчаники, гипсы $K_2 + N_1^2 t$	11,8	5,5 —160		91	50,3	$M_{3,3} \frac{SO_4 83 HCO_3 17}{Ca 61 (Na + K) 27}$
Львовская обл., скв. 1 к курорт "Немиров"	35–50	Известня- ки гипсо- носные с серой $N_1 t_2$	10,0	7,1 —		85	176	$M_{2,7} \frac{SO_4 84 Cl 11}{Ca 64 (Na + K) 29}$ $CO_2 39 H_2 S 38 N_2 21 CH_4 2$
Скв. 0816 Немиров- ское сер- ное место- рождение	195,9– 210,6	То же	16	6,7 —195		220	180	$M_{3,7} \frac{SO_4 78 Cl 13}{(Na + K) 47 Ca 45 Mg 8}$ $H_2 S 42 CO_2 37 N_2 16 CH_4 5$
Скв. 33 Язовское серное месторож- дение	212,8– 220,3	"		7,8 —			167	$M_{3,8} \frac{SO_4 75 Cl 14}{(Na + K) 54 Ca 38 Mg 8}$
Скв. 51	267,6– 279,7	"		7,8 —			148	$M_8 \frac{SO_4 52 Cl 36}{(Na + K) 76 Ca 24}$
Скв. 6403ц Цетуля, для курорта "Шкло"	120,2– 141,1	Известняки $N_1^2 t_2$	13	6,7 —100			119	$M_{3,0} \frac{SO_4 82 Cl 14}{Ca 93 (Na + K) 5}$ $N_2 H_2 SCO_2$
		Сероводородные хлоридно-гидрокарбонатные						
Скв. 38г Язовское серное месторож- дение	119,1– 156,2	Известняки гипсоносные, песчаники N_1^2		7,8 —360			180	$M_{1,0,9} \frac{Cl 73 HCO_3 23}{(Na + K) 97 Mg 2}$
Скв. 1г	110–145	То же						$M_{7,5} \frac{Cl 57 HCO_3 29}{(Na + K) 97}$

творов 35–145 г/л, содержание $H_2S = 45–200$ мг/л. Растворенный газ преимущественно метановый и метаново-азотный. Газонасыщенность изменяется от 250 до 700 мг/л, уменьшаясь с северо-запада на юго-восток; в этом же направлении увеличивается количество азота.

В пределах внутренней зоны Предкарпатского прогиба территория обширной Бориславской антиклинали выделяется как весьма обособленный район распространения

сероводородных водных растворов. Эти растворы приурочены в основном к засоленным и загипсованным песчано-глинистым отложениям верхневоротышенской свиты миоцена. Химический состав описываемых растворов изучен на примере курорта "Трускавец". Здесь по анионному составу все известные представители сероводородных растворов являются хлоридно-сульфатными и реже сульфатно-хлоридными (табл. 6).

Хлоридно-сульфатные растворы при общей минерализации от 35 до 350 г/л относятся к группе рассолов. В анионном составе их на первом месте стоит хлор-ион, относительное содержание которого достигает 95%-экв/л, на втором — сульфат-ион, присутствующий в количестве 6–25%-экв/л. Из катионов главным является ион натрия, которому принадлежит 75–96%-экв/л. Таким образом, описываемые рассолы по подавляющему числу анализов могут быть названы хлоридно-сульфатными натриевыми. Глубина циркуляции этих рассолов находится в интервале 30–150 м. Содержание H_2S = 35–185 мг/л (скв. 85рг Трускавец). В составе растворенных газов, помимо сероводорода, содержатся азот, метан и уголекислота. Газонасыщенность растворов 50–80 мг/л.

Сульфатно-хлоридные растворы вскрыты старой шахтой на склоне Курортной балки, расположенной в 400 м от центральной части курорта. Эта шахта получила наименование "Эдвард" и эксплуатируется с 1910 г. Она имеет глубину 6,3 м и вскрыла отложения верхневоротышенской свиты, представленные глинами с прослоями песчаников. Породы загипсованы и битуминозны. Раствор сероводородный с содержанием H_2S около 30 мг/л. Газонасыщенность 75 г/л. Общая минерализация растворов 3,7 г/л. По катионному составу они преимущественно натриево-кальциевые.

Химический состав газодных растворов переходной геохимической обстановки зоны гипергенеза. Переходная (восстановительно-окислительная) геохимическая обстановка широко распространена в условиях Восточных Карпат и характерна главным образом для горно-складчатых структур, а также отдельных тектонических блоков и депрессий, расположенных между уровнями местного и регионального базисов эрозий. Эта обстановка характеризуется неустойчивым геохимическим режимом с переменным содержанием в растворах сероводорода (до 10 мг/л) и кислорода (до 1 мг/л). В этих условиях в подземных растворах отсутствуют как ярко выраженные восстановители, так и ярко выраженные окислители. Геохимическая среда описываемых растворов характеризуется Eh = 0–150 мВ при pH = 5,5–8,5.

Известны случаи, когда в относительно полураскрытых слоях с глубоким залеганием растворовмещающих пород происходит медленная боковая миграция более молодых водных растворов, которая в масштабе геологического времени неизбежно приводит к существенному изменению газового режима подземных растворов, частичному или полному уничтожению в растворах сульфатов и углеводов. Углеводороды при благоприятных термогеохимических условиях окисляются за счет восстановления сульфатов с образованием CO_2 , H_2S , N_2 и H_2O . Уголекислота и сероводород в силу своей активности частично связываются, и только азот (остаточный продукт биохимического разложения органического вещества) сохраняется в пластах. Как малоактивный газ азот и есть показатель определенных химических процессов. В этих условиях в газовой среде, как правило, отсутствуют CO_2 , H_2S , N_2 , что обусловлено закономерным ходом физико-химических процессов в конкретной термогеохимической обстановке.

В переходной геохимической обстановке в природных условиях Восточных Карпат распространены две основные группы газодных растворов. Первая группа — уголекислые трещинно-пластовые и трещинно-жильные растворы, формирующиеся в зоне гипергенеза за счет подтока с глубин (из фундамента) уголекислых газодных струй, а также биогенных и химических процессов (разложение реагирующего органического вещества до CO_2 , воздействие серной кислоты на соли карбонатов). Вторая группа — азотные трещинно-пластовые растворы, формирующиеся в зоне гипергенеза преимущественно за счет обогащения водных растворов седиментационных бассейнов и инфильтрационных вод биогенным, радиогенным и атмосферным азотом.

Установлено, что в пределах Восточных Карпат выделяются площади, где внутри мощного чехла кислородно-азотных вод отмечаются локальные уголекислые газодные

Т а б л и ц а 6
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
в нижней части зоны гипергенеза Предкарпатского прогиба

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	Т вод., °С	pH Eh, мВ	Общее газонасыщение, мл/л	CO ₂ , мг/л	H ₂ S, мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Внешняя зона Предкарпатского прогиба								
Сероводородные сульфатно-гидрокарбонатные								
Львовская обл. Скв. 2г Подорожное месторождение		Известняки гипсоносные с серой N ₁ ² t ₂	8,2	8,2		205,3		M _{3,7} $\frac{SO_4 63 HCO_3 34}{(Na + K) 92}$
Сероводородные хлоридно-сульфатные								
Скв. 236г Сороки	146–175	То же	—	7,6		338		M _{3,2} $\frac{Cl 36 SO_4 36}{(Na + K) 84 Mg 6 Ca 5}$
Скв. 230г Гриммо	287–305	”				102		M _{2,4,8} $\frac{Cl 71 SO_4 27}{(Na + K) 82 Ca 12 Mg 5}$
Скв. 4 Рубановка	300	Песчаники, алевролиты N ₁ ³ s ₁		8,0		157		M _{2,3,3} $\frac{Cl 90 SO_4 8}{(Na + K) 92}$
	400	То же		8,0		249		M _{3,1,2} $\frac{Cl 92 SO_4 8}{(Na + K) 92}$ CH ₄ 98 N ₂ H ₂ S
Загайпольское серное месторождение								
Скв. 3230	232,5–238,8	Известняки гипсоносные с серой N ₁ ² t ₂		8,0		297,4		M _{8,2} $\frac{Cl 44 SO_4 42}{(Na + K) 81 Ca 9}$
Скв. 3322	272,6–276,6	То же		7,5		137		M _{7,8} $\frac{Cl 47 SO_4 46 HCO_3 7}{(Na + K) 74 Ca 20}$
Скв. 3280	260,5–285,4	”		8,0		236,3		M _{1,0,9} $\frac{Cl 52 SO_4 47}{(Na + K) 83 Ca 10}$
Скв. 3225	250,7–303,5	Известняк загипсованный K ₂ t		6,0		250		M _{4,0} $\frac{Cl 92 SO_4 4}{Ca 80 (Na + K) 16}$
Загайпольское серное месторождение (северо-восточная часть)								

Т а б л и ц а 6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводородные хлоридно-сульфатные								
Скв. 3995	226–233,2	То же		<u>7,5</u> —			25	$M_{7,3} \frac{Cl49 SO_4 47}{(Na + K)74 Ca21}$
Скв. 4017	177,4– 182,6	”		<u>7,5</u> —			25	$M_{7,3} \frac{Cl47 SO_4 44}{(Na + K) 80 Ca15}$
Скв. 4020	177– 184,4	”		<u>7,5</u> —			43,3	$M_{8,0} \frac{Cl53 SO_4 41}{(Na + K)69 Ca26}$
Скв. 4030	185– 192,2	”		<u>7,2</u> —			12,4	$M_{1,6} \frac{Cl75 SO_4 31}{(Na + K)58 Ca38}$
Скв. 4036	234– 239,5	”		<u>7,5</u>			40,7	$M_{8,2} \frac{Cl64 SO_4 31}{(Na + K)58 Ca38}$
Сероводородные сульфатно-хлоридные								
Скв. 4 Коршев	317–325	Известняки, алевролиты N_2^1		<u>7,4</u>			128	$M_{4,2} \frac{SO_4 57 Cl38}{Ca42 (Na + K)29}$
Сероводородно-углекислые хлоридно-гидрокарбонатные								
Ивано-Франковская обл.								
Скв. 3 Коршев	625–640	Песчаники, алевролиты $N_1^2 t_2$					196,5	$M_{7,3} \frac{Cl93 HCO_3 6}{(Na + K)97 Ca2}$
	430–460	Известняки загипсованные J_3					315	$M_{4,6} \frac{Cl94 HCO_3 5}{(Na + K)94 Ca3}$
								$CH_4 H_2 S CO_2$
Скв. 515 Устье	170,5– 205,9	”					20	$M_{3,3} \frac{Cl73 HCO_3 23}{(Na + K)94 Ca6}$
Черновицкая обл.								
Скв. 31 Брусница	205–223	Известняки загипсованные, песчаники $K_2 c$	12,5	<u>6,9</u> —290			279	$M_{6,8} \frac{Cl65 HCO_3 27}{(Na + K) 97}$
								$H_2 S 33 CO_2 32 CH_4 26$
Брусница	229–238	То же	12,3	<u>7,6</u> —			340	$M_{3,9} \frac{Cl57 HCO_3 42}{(Na + K) 99}$
Боробцы	137–221	”	14	<u>7,4</u> —			143	$M_{4,7} \frac{Cl70 HCO_3 26}{(Na + K) 96 Ca4}$
Скв. 367 Мельничувка		Известняки гипсоносные J_3		<u>7,8</u>			317	$M_{4,5} \frac{Cl53 HCO_3 33}{(Na + K)83 Mg11 Ca6}$
								$H_2 CO_3 CH_4$
Скв. 2 Залу-жаны	1142– 1146	То же	38	<u>7,1</u> —			100	$M_{2,1,9} \frac{Cl97 HCO_3 2}{(Na + K) 91 Ca4 Mg4}$
Скв. 6 Пыняны	1211– 1225	”		<u>7,2</u> —			100	$M_{2,6} \frac{Cl93 HCO_3 7}{(Na + K)90 Ca5}$
								$CH_4 98 N_2 1 CO_2 0,5 H_2 SO_5$

Таблица 6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводородно-углекислые хлоридно-гидрокарбонатные								
Скв. 9 Пыляны	2019– 2038	"	62,2	<u>6,0</u>			52	$\frac{\text{Cl}85 \text{ HCO}_3 \text{ 14}}{\text{M}_{2,4,8} (\text{Na} + \text{K})88 \text{ Ca}8}$
Сероводородно-метановые хлоридные								
Львовская обл. Скв. 8 Се- верные Медьнич	1890– 1915	Известняки 61 гипсоносные J ₃ km-t					120	$\frac{\text{Cl}99}{\text{M}_{14,1,4} (\text{Na} + \text{K})83}$
Скв. 11 Се- верные Ме- дичичи	1510– 1530	Песчаники, мергели, K ₂ sh		<u>5,5</u> –		163	48,8	$\frac{\text{Cl}98}{\text{M}_{120,5} (\text{Na} + \text{K})87}$
Скв. 1 Се- верные Ме- дичичи	1336– 1400	Песчаники, алевролиты N ₁ s ₁		<u>6,7</u> –		303	126	$\frac{\text{Cl}98}{\text{M}_{35,4} (\text{Na} + \text{K})88}$
Скв. 160 Рудки	1675– 1690	Известняки гипсоносные J ₃ km-t					100	$\frac{\text{Cl}98}{\text{M}_{13,5} (\text{Na} + \text{K})84}$
								CH ₄ 97 N ₂ 2 H ₂ S + CO ₂ 1
Скв. 4 Новоселки	1990– 2000	То же	72	<u>6,8</u> –			160	$\frac{\text{Cl}99}{\text{M}_{103,4} (\text{Na} + \text{K})88 \text{ Ca}11}$
								CH ₄ 97 N ₂ 2,3 CO ₂ 0,3
Скв. 15 Су- довая Виш- ня	1840–1850	"		<u>6,9</u> –			200	$\frac{\text{Cl}98,7}{\text{M}_{138,1} (\text{Na} + \text{K})86 \text{ Ca}11}$
								CH ₄ 90 H ₂ S 7
Ивано-Фран- ковская обл. Скв. 1 Красно- ильск	1570–1620	"		<u>6,1</u> –			100	$\frac{\text{Cl}89}{\text{M}_{45,3} (\text{Na} + \text{K})82 \text{ Ca}11}$
Скв. 6 Бого- родчаны	2390–2470	"		<u>7,0</u>			100	$\frac{\text{Cl}99}{\text{M}_{189,4} (\text{Na} + \text{K})85 \text{ Ca}12}$
								CH ₄ N ₂ H ₂ S CO ₂
Скв. 9 Бо- городчаны	1305–1313	Известняки N ₁ t ₂		<u>6,0</u>			100	$\frac{\text{Cl}91,2}{\text{M}_{120,7} (\text{Na} + \text{K})85 \text{ Ca}9}$
								CH ₄ 95 N ₂ 4 (H ₂ S + CO ₂) 1
Внутренняя зона Предкарпатского прогиба								
Сероводородные сульфатно-хлоридные								
Львов- ская обл. Шахта "Эдвард"	0–6,3	Песчано- глинистая соленосная толща	6,3	<u>7,2</u>			27	$\frac{\text{SO}_4 \text{ 62 Cl}23}{\text{M}_{3,7} \text{ Ca}54 (\text{Na} + \text{K})22}$
Сероводородные хлоридно-сульфатные								
Скв. 8рк Трускавец	95–100	То же	8,0	<u>6,6</u> –140			115	$\frac{\text{Cl}77 \text{ SO}_4 \text{ 23}}{\text{M}_{328} (\text{Na} + \text{K})76 \text{ Mg}24}$
								CH ₄ 56 H ₂ S 18 CO ₂ 15 N ₂ 11

Т а б л и ц а 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводородные хлоридно-сульфатные								
Скв. 85рг Трускавец	57-71	"	12,5	5,8 -180		396	185	$M_{3,4,9}$ $\frac{Cl86 SO_4 14}{(Na + K) 91 Mg8}$ $CO_2 H_2 S N_2$
Источник № 7 "Фердинанд"		"	9,2	7,1 -			85	$M_{3,0,0}$ $\frac{Cl95 SO_4 6}{(Na + K) 97 Mg2}$
Шахта 10 "Катерина" (участок Помярки)	32-43	"		7,2 -			37	$M_{5,5}$ $\frac{Cl94 SO_4 6}{(Na + K) 96 Mg4}$
Скв. 22рг (участок Помярки)	44-131	"	9,8	7,0			108	$M_{7,5}$ $\frac{Cl94 SO_4 6}{(Na + K) 95 Mg3}$
С. Моршин, в 5 км к югу от р. Бережница	90	"					101,3	$M_{1,0,2}$ $\frac{Cl52 SO_4 47}{Mg 57 Ca 23 (Na + K) 20}$
Ивано-Франковская обл., с. Старуня, источник		"	10,0	7,2			157	$M_{1,6,0}$ $\frac{Cl80 SO_4 40}{(Na + K) 70 Ca20}$

проявления в виде восходящих источников и самоизливающихся скважин. Такие наложенные проявления углекислых газоводных растворов распространены главным образом в раскрывающихся геоструктурах Закарпатского прогиба и Складчатых Карпат. Здесь можно выделить главнейшие типы геоструктурных зон углекислых газоводных растворов, вытянутых согласно основному простиранию Восточных Карпат. Эти зоны контролируются дизъюнктивными или пликативными надвиговыми геоструктурами, имеющими общую линейную вытянутость и значительную протяженность. В разгрузке углекислых растворов большое значение имеют также крупные поперечные (оперяющие) разломы, часто совпадающие с долинами рек. Поперечные дизъюнктивные нарушения обуславливают блоковое строение описываемой территории. Одни из блоков приподняты, другие опущены. В каждом из блоков развита своя серия пликтивных складок, не имеющих продолжения в соседних.

Закарпатский внутренний прогиб богат углекислыми газоводными растворами различного ионно-солевого состава, на базе которых развита сеть курортов. Здесь проявления углекислых растворов приурочены к двум основным зонам глубинных разломов: Припаннонского и Ужгородского.

Анализ имеющихся фактических данных показывает, что вдоль южной окраины Чоп-Мукачевской и Солотвинской впадин проходит ряд глубинных разломов, выделяемых в самостоятельную Припаннонскую (Береговую) тектоническую зону. Эта зона не является непрерывной и четко выраженной регионально, а состоит из отдельных разломов небольшой протяженности. К линиям разломов Припаннонской зоны приурочены излияния липаритов и андезитов тортонского и сарматского времени.

На участках, где породы смяты и нарушены разломами Припаннонской зоны, протягивающейся более чем на 100 км, углекислые растворы переходной геохимической

обстановки вскрыты буровыми скважинами в ряде пунктов (Шаян, Вышково, Буштына, Боржава, Берегово и др.). Проявления углекислых растворов приурочены к разным стратиграфическим комплексам — от палеозойских до четвертичных. Среди углекислых растворов Припаннонской зоны можно выделить по анионному составу три основные группы (табл. 7): 1) гидрокарбонатно-хлоридных, 2) хлоридно-гидрокарбонатных и 3) хлоридных.

Группа гидрокарбонатно-хлоридных растворов характерна для санатория "Шаян", расположенного в юго-западной части Солотвинской впадины. Гидроминеральная база санатория представлена тремя эксплуатационными скважинами глубиной 150–200 м, изливающимися углекислыми растворами, и одним каптированным источником. Общей свободной углекислоты в растворах скважин 2–2,5 г/л, а в источнике — 1,4 г/л. Горизонты напорных минеральных растворов, насыщенных углекислотой, приурочены здесь к Припаннонской зоне тектонических нарушений, установленных вдоль подножия гор Большой Шаян и Малый Шаян. Наиболее обильные выходы углекислых растворов наблюдаются на участках внедрения в осадочную толщу гранодиорит-порфировых интрузий, а также в толще верхнемеловых кремнистых известняков, вскрытых разведочной скв. 9т в интервале глубин 1172,2–1246,1 м. По катионному составу растворы этой группы относятся преимущественно к натриево-кальциевому типу с минерализацией 1,4–12,6 г/л. Формирование их ионно-солевого состава связано с процессами углекислого выщелачивания химических элементов (Na, Ca и др.) из алюмосиликатов и карбонатов в условиях высокого парциального давления углекислоты.

Группа хлоридно-гидрокарбонатных растворов прослеживается в районе городов Берегово, Хуст, Тячев и хутора Ракоши и приурочена к осадочно-туфогенной толще нижнего сармата и тортона в интервале глубин 200–1000 м. По катионному составу эти растворы типично натриевые с минерализацией 6,5–47,5 г/л. Геохимическая среда хлоридно-гидрокарбонатных натриевых растворов (скв. 2т, 8т Берегово) имеет следующие показатели: $Eh = 0–200$ мВ; $pH = 6,3–6,8$; содержание $CO_2 = 1100–1200$ мг/л; $T = 50–59^\circ C$. Дебиты скважин около 350 м³/сут при понижении уровня воды на 70–75 м.

Присутствие в газовой составляющей водных растворов этой группы значительных количеств углекислоты связано, по данным Р.С. Жарниковой, с условиями залегания тортонских отложений. Известно, что сарматские и левантинские осадки перекрывают отложения тортона и служат экраном на всей территории Чоп-Мукачевской впадины и частично в западной части Солотвинской впадины примерно по линии г. Хуста. Именно с данной территорией и связаны проявления углекислых газов. На территории восточнее г. Хуста почти не встречено повышенных (более 10%) содержаний углекислоты в растворенном газе.

Группа хлоридных растворов вскрыта глубокими скважинами в районе сел Вышково (1т) и Боржава (4т) в интервале глубин соответственно 592,4–713,9 и 1316–1530,6 м среди липаритовых туфов, песчаников и конгломератов нижнего миоцена. Высокие содержания растворенной углекислоты (1410–1500 мг/л) свидетельствуют о большой дренажной роли Припаннонской зоны глубинных разломов в обогащении этим газом водных растворов, вскрытых скважинами.

Повышенная концентрация солей (130–137 г/л) в хлоридных натриевых растворах в осадочной туфогенной толще нижнего миоцена не позволяет допустить формирование таких рассолов за счет нормального солевого комплекса, заключенного в этой толще пород. Логичнее предположить воздействие соленосного комплекса среднего миоцена (теребянской свиты), залегающего на образованиях нижнего миоцена.

Геохимическая среда углекислых хлоридных натриевых растворов скв. 1т Вышково и 4т Боржава имеет следующие параметры: $Eh = 50–140$ мВ; $pH = 6,3–6,6$; содержание $CO_2 = 1400–1500$ мг/л; $T = 42–75^\circ C$.

Ужгородская зона глубинного продольного разлома выделяется внутри Чоп-Мукачевской впадины по линии повышенных градиентов силы тяжести. В неогене она контролировала магматическую деятельность — внедрение дацитовых куполов в районе с. Среднего, г. Мукачево, с. Рокосова и в других пунктах. Крупное месторождение угле-

Т а б л и ц а 7
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
переходной геохимической обстановки Восточных Карпат

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	Т воды, °С	pH Еh, мВ	CO ₂ , мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7
Закарпатский прогиб						
Углекислые гидрокарбонатно-хлоридные						
Зона Припаннонского глубинного разлома, Хустский район						
Скв. 242 Шаян	23–246	Гранодиорит-порфиры γ N ₁ –2	16,9	<u>6,6</u>	1364	M _{4,6} $\frac{\text{HCO}_3 81 \text{ Cl } 7}{(\text{Na} + \text{K}) 75 \text{ Ca } 21}$
Скв. 9т Шаян	1172,2–1246,1	Известняк кремнистый K ₂	71	7,0	$\frac{7,0}{1200}$	M _{12,6} $\frac{\text{HCO}_3 68 \text{ Cl } 27}{(\text{Na} + \text{K}) 85 \text{ Ca } 12}$ CO ₂ 99,93
Скв. 1т Вышково (хутор Ракоши)	532–592	Песчаники, брекчий N ₁ ¹ t (sl)	-30	<u>7,2</u>	1000	M _{6,8} $\frac{\text{Cl } 86 \text{ HCO}_3 11}{(\text{Na} + \text{K}) 92}$
Скв. 2т Берегово	926–977	Туф липаритовый N ₁ ² h _{pv} –N ₁ ² t(tr + sl)	59	$\frac{6,3}{+53}$	1200	M _{20,4} $\frac{\text{Cl } 82 \text{ HCO}_3 10}{(\text{Na} + \text{K}) 93}$ CO ₂ 96 N ₂ 3 CH ₄ 1
Скв. 8т Берегово	876–888 918–949 955–993	То же	59	$\frac{6,8}{+60}$	1100	M _{24,6} $\frac{\text{Cl } 83 \text{ HCO}_3 10}{(\text{Na} + \text{K}) 94}$ CO ₂ 96 N ₂ 3
Солотвинская впадина						
Скв. 1т Вышково	592,4–713,9	Туфы липаритовые, гранодиорит-порфиры N ₁ ² s + N ₂ рп	42	$\frac{6,3}{-}$	1500	M _{13,0} $\frac{\text{Cl } 98}{(\text{Na} + \text{K}) 91}$ CO ₂ 96 CH ₄ 2 N ₂ 1,5
Скв. 4т Боржава	1316–1530,6	Песчаники, конгломераты K + N ₁ ¹ B	75	$\frac{6,6}{-}$	1410	M _{137,8} $\frac{\text{Cl } 97}{(\text{Na} + \text{K}) 96}$
Зона Ужгородского глубинного разлома г. Ужгород, стадион "Спартак"						
Скв. 5т Ужгород	48–71	Туфы N ₂	14,6	<u>5,8</u>	1500	M _{1,1} $\frac{\text{HCO}_3 65 \text{ Cl } 31}{(\text{Na} + \text{K}) 51 \text{ Ca } 27 \text{ Mg } 17}$
Скв. 5т Ужгород	1048–1135	Известняки мраморизованные MZ	74 (1162 м)	$\frac{6,7}{+237}$	1400	M _{12,9} $\frac{\text{Cl } 52 \text{ HCO}_3 45}{(\text{Na} + \text{K}) 97}$ CO ₂ 88 N ₂ 8

Таблица 7 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Солотвинская впадина						
Зона Припанионского глубинного разлома, Тычевский район						
Скв. 2 Буштына	238–300	Туф липаритовый $N_1^{2h} nv - N_1^{2t}$ (tr + sl)	25	$\frac{7.0}{-}$	2030	$M_{47.7} \frac{Cl 81 HCO_3 18}{(Na + K) 95}$ $CO_2 96.8 CH_4 2.4$
Зона Закарпатского глубинного разлома						
Скв. 4т Чинадиево	1316–1530,6	Песчаники, конгломераты $K + N_1^1 B$ (буркаловская свита)	75	$\frac{6.6}{-}$	1410	$M_{137.8} \frac{Cl 97}{(Na + K) 96}$
Хустский район						
Скв. 11 Большая Уголька	348	Известняки трещиноватые K_2 (соймульская свита)	22,3	7,1	845	$M_{10.7} \frac{HCO_3 77 Cl 21}{(Na + K) 96}$ $N_2 62 CO_2 31 CH_4 5$ (спонтанный газ)

кислых газоводных растворов выявлено в последние годы на территории Ужгородского погребенного выступа фундамента. Здесь распространены углекислые растворы двух групп (см. табл. 7): 1) гидрокарбонатно-хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатных. Приурочены они к разным стратиграфическим толщам. Выходы этих растворов связаны, по данным Н.И. Радько [1975], с Ужгородским глубинным разломом, который прослеживается от г. Ужгорода через села Холмечь, Ракошин и затухает в направлении г. Мукачево.

Большие ресурсы углекислых гидрокарбонатно-хлоридных растворов имеются в районе г. Ужгорода. Кроме существующих здесь неглубоких колодцев с углекислым водным раствором этого анионного состава в районе университета, при разведочном бурении на стадионе "Спартак" в интервале глубин 48–71 м из туфов верхнеплиоценового возраста был получен мощный фонтан углекислых гидрокарбонатно-хлоридных растворов с дебитом 242 м³/сут. Минерализация фонтанирующих растворов 1,1 г/л: рН = 5,8; содержание CO₂ = 1500 мг/л; T = 14,6°С.

На этом же участке г. Ужгорода в мраморизованных известняках мезозоя в интервале глубин 1048–1135 м (скв. 5 т) вскрыты бурением углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые растворы с минерализацией 12,6 г/л; рН = 6,7; содержанием CO₂ = 1400 мг/л; T = 74°С.

Типично азотные водные растворы распространены в Закарпатье локально. Залегая, как правило, под кислородно-азотными растворами, реже – под сероводородно-азотными, азотные растворы, имеющие приповерхностный генезис, вскрываются чаще

в породах тортона и сармата в Чоп-Мукачевской и Солотвинской впадинах на различных глубинах. Высокие концентрации растворенного в воде азота (более 90% об.) встречаются редко. Имеющиеся гидрохимические данные по Чоп-Мукачевской впадине показывают, что в направлении погружения ее склонов газовый состав азотных водных растворов сменяется на азотно-углекислый или азотно-метановый.

Наиболее четко азотные водные растворы прослеживаются в юго-западной части Чоп-Мукачевской впадины (Беганьский участок), где они приурочены преимущественно к туффитам и песчаникам сармата. По составу здесь встречаются два типа азотных водных растворов: гидрокарбонатно-хлоридных с низкой минерализацией (0,18–0,46 мг/л) и хлоридно-гидрокарбонатных с повышенной минерализацией (0,64–7,6 г/л).

Во внутренней части Чоп-Мукачевской впадины (Залужская структура) азотные растворы вскрыты скв. 3 в интервале глубин 1950–1960 м. Это типичные хлоридные натриево-кальциевые рассолы с минерализацией 236 г/л. Такие глубины залегания азотных хлоридных рассолов известны также в Солотвинской впадине (Тереблянская структура), где в составе растворенных газов преобладает азот (до 90% об.). Эти рассолы характеризуются повышенной температурой (около 100°С) и наличием редких микрокомпонентов (В, Br, Sr и др.).

Проявления азотных терм с минерализацией до 10 г/л установлены также в пределах Берегово-Беганьского рудного поля. Заключены они в отложениях тортона, представленных липаритовыми ксенотуфами на контакте с липаритовыми туфами. Температура растворов на устье самоизливающихся скважин достигает 37°С. В газовом составе этих терм преобладает азот биогенного генезиса с небольшими количествами углекислоты и аргона. Содержание газа невелико и не превышает 30 см³/л.

Распределение газоводных растворов в условиях переходной геохимической обстановки на территории Складчатых Карпат определяется главным образом геоструктурными особенностями флишевой толщи. Флишевая толща Карпат представляет собой линейно вытянутую полосу протяженностью несколько сот километров и шириной 50–100 км. Это в основном южные склоны Восточных Карпат, сложенные переслаивающимися песчаниками, аргиллитами и грубообломочными породами мелового и палеогенового возраста. В геологическом строении района принимают участие также известняки и мергели юрско-мелового возраста, вскрытые скв. 5 Свалява.

Очаги разгрузки углекислых и азотных водных растворов на территории Складчатых Карпат контролируются размещением участков интенсивно-трещиноватых, дробленных и катаклазированных флишевых пород в надвиговых зонах закрытых антиклинальных структур. Естественные выходы углекислых источников на земную поверхность приурочены к трещиноватым коллекторам, осложненным тектоническими нарушениями разломного и надвигового характера; они наиболее ярко проявляются в местах эрозионных врезов.

В предгорном районе Карпат углекислые растворы большей частью связаны с участками, где широко проявлялись процессы магматизма и интрузивная деятельность различных стадий неогенового вулканизма. Месторождения углекислых водных растворов приурочены как к самым интрузивным телам, так и к вмещающим их вулканогенно-осадочным породам. Газовый состав этих водных растворов представлен в основном СО₂ (98–100% об.). Лишь в районах нефтепроявлений (район р. Ужа) иногда отмечается повышенное содержание СН₄ (до 14% об.). Большинство углекислых водных растворов при выходе на поверхность интенсивно газует (выделяет спонтанную СО₂). Суммарная концентрация СО₂, включая спонтанный газ, достигает 3 г/л.

По ионно-солевому составу углекислые водные растворы Складчатых Карпат можно разделить на три группы (табл. 8): 1) гидрокарбонатных; 2) гидрокарбонатно-хлоридных; 3) хлоридно-гидрокарбонатных.

Группа углекислых гидрокарбонатных водных растворов характеризуется переменным катионным составом и невысокой минерализацией (1–3 г/л). Растворы этой

Т а б л и ц а 8
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
переходной геохимической обстановки Складчатых Карпат

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °С	pH <i>Eh, мВ</i>	CO ₂ , мг/л	Состав воды, газа
1	2	3	4	5	6	7
Углекислые гидрокарбонатные						
Силезская зона, Межгорский район, с. Келечин	41,2–101,2	Песчаники P ₂	11	6,7	994	$M_{1,7} \frac{HCO_3 99}{(Na + K)50 Ca33 Mo17}$ CO ₂ 98 N ₂ 2
Углекислые гидрокарбонатно-хлоридные						
Дуклянская зона, система Латорицкого регионального разлома Скв. 11р место-рождение Новая Поляна	200	Песчаники P ₁	14	6,9 —	2000	$M_{9,5} \frac{HCO_3 90 Cl 10}{(Na + K)92 Ca6}$ CO ₂ 97,5 N ₂ 2
Скв. 213а Свалява	25,0–100,7	Песчаники K ₂ вщ	12	6,9 —	1593	$M_{9,0} \frac{HCO_3 90 Cl 10}{(Na + K)91 Ca8}$ CO ₂ 97 N ₂ 3
Скв. 1к Пасека	288–302	Известняки J ₃ –K ₁	28	6,9 —	805	$M_{24,7} \frac{HCO_3 83 Cl 117}{(Na + K)99}$ CO ₂ 99 N ₂ 1
Мармарошская зона, Раховский район, скв. 131 Кобылецкая Поляна	30–40	Песчаники K ₁	10	6,8	1000	$M_{2,6} \frac{HCO_3 87 Cl 12}{(Na + K)67 Mg18 Ca15}$ CO ₂ 91 N ₂ 9
Силезская зона, Межгорский район, скв. 3р Соймы	62	Песчаники P ₂	12	6,8 —	2200	$M_{11,2} \frac{HCO_3 Cl 47}{(Na + K)55 Ca36}$ CO ₂ 99,8
Раховская зона, скв. 4к Рахов	49,7–67,2	Песчаники K ₁	12	6,8 —	880	$M_{9,8} \frac{HCO_3 69 Cl 31}{(Na + K)84 Mg12 Ca4}$ CO ₂ 92 CH ₄ 6 N ₂ 2
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные						
Силезская зона, скв. 3 Колочава	100–159	Песчаники P	10,5	6,0 —	668	$M_{1,7} \frac{Cl 58 HCO_3 40}{(Na + K)61 Ca36}$ CO ₂ 98 N ₂ 1 CH ₄ 1

Т а б л и ц а 8 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные						
Зона Пенинских утесов, Хустский район, скв. 83 Драгово						
92-115	Песчаники, алевролиты $K_2 - P_2$	15	6,7	2200	$M_{19,7}$	$\frac{Cl53 HCO_3,47}{(Na + K)96}$ $CO_2,92 N_2,1$
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные растворы поднадвиговых структур						
Дуклянская зона, Велико-Березнякский район, с. Соль						
80-119	Алевролиты, песчаники P	12	6,6	1400	$M_{1,6}$	$\frac{Cl84 HCO_3,16}{(Na + K)79 Ca17}$ $CO_2,94 N_2,5$
Черногорская зона, Межгорский район, скв. 22 Вучково						
10,5-61,7	Песчаники P	13	6,9	1857	$M_{20,2}$	$\frac{Cl85 HCO_3,15}{(Na + K)96}$ $CO_2,92 N_2,7$
Магурская зона, Перечинский район, скв. 226 Заричево						
43	Песчаники K	15	7,2	1390	M_{40}	$\frac{Cl80 HCO_3,20}{(Na + K)99}$ $CO_2,96 N_2,4$
Силезская зона, Тячевский район, с. Усть-Черная, источник						
—	Алевролиты, песчаники $P_2 - P_3$	19	7,0	1400	M_{46}	$\frac{Cl94 HCO_3,6}{(Na + K)66 Ca30}$ $CO_2,93 N_2,7$
Раховская зона, с. Квасы, скв. 352 Горно-тисенское месторождение						
4,5-59	Песчаники K_{1-2}	10,2	6,4	2640	M_{36}	$\frac{Cl79 HCO_3,21}{(Na + K)90 Ca5}$ $CO_2,99 N_2,1$
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные						
Львовская обл., Скибовая зона, Скв. 1 Козева						
677	Песчаники, алевролиты P_{1-2}	20	7,6	228	$M_{5,4}$	$\frac{Cl80 HCO_3,10}{(Na + K)90}$ $CO_2,86 N_2,13$
Скв. 781 Сходница						
1210	Песчаники, алевролиты P_1	35	7,8	630	M_{18}	$\frac{Cl91 (HCO_3 + CO_3),9}{(Na + K)90}$ $CO_2,89 N_2,11$

Таблица 8 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные						
Ивано-Франковская обл. Скв. 7а Жабье	240–677	То же	21	7,8	1600	$\frac{\text{Cl}79\text{HCO}_3, 20}{\text{M}_{2,9}(\text{Na} + \text{K})94 \text{ Ca}3}$ $\text{CO}_2, 93\text{N}_2, 7$
Азотные хлоридно-гидрокарбонатные						
Скв. 3 Верховина	442–676,5	"				$\frac{\text{Cl}83 \text{ HCO}_3, 16}{\text{M}_{4,5}(\text{Na} + \text{K})90 \text{ Ca}7}$ $\text{N}_2, 84 \text{ CH}_4, 9 \text{ CO}_2, 7$

группы формируются на участках довольно значительного водообмена и расположены в основном на территории водоразделов. Углекислые гидрокарбонатные газодонные растворы широко распространены во флишевых Карпатах в интервале глубин 200–500 м. Кроме того, они локально развиты в вулканогенно-осадочных отложениях верхнего неогена в пределах Выгорлат-Гутинской гряды.

В межгорных долинах Раховского района многочисленные источники углекислых гидрокарбонатных растворов со сложным катионным составом известны вблизи сел Билин, Косовая Поляна, Қобылецкая Поляна и в междуречье Черной и Белой Тисы (месторождение Богдан). Преимущественно это пресные или солоноватые водные растворы с содержанием минеральных солей 0,5–3 г/л, углекислого газа 0,6–2,9 г/л.

Группа углекислых гидрокарбонатно-хлоридных натриевых водных растворов контролируется региональной зоной Закарпатского пограничного глубинного разлома, отделяющего Складчатые Карпаты от Закарпатского внутреннего прогиба. Однако свободный дренаж углекислых растворов осуществляется через поперечные разломы, оперяющие Закарпатский разлом. Именно поперечным разломам и отводится определяющая роль в образовании месторождений углекислых водных растворов. Пространственно эти месторождения "нанизаны" на зоны поперечных разломов (Латорицкий–Пасека, Свалява, Голубиное, Поляна).

Зона Латорицкого разлома служит основной областью дренажа углекислых водных растворов. Разлом заложен в подфлишевом фундаменте Восточных Карпат и полностью рассекает флишевый чехол. Наблюдения показывают, что зоны глубокой тектонической трещиноватости, связанные с поперечными разломами, являются в условиях флиша основной емкостной природной обстановкой, в которой накапливались и формировались подземные углекислые растворы.

По долине р. Латорицы и вдоль ее притоков в районе сел Свалява и Поляна вытекает много естественных источников, выносящих из недр по трещинам горных пород минеральные водные растворы этой группы. В Свалявском районе, кроме того, уже разведано бурением несколько крупных месторождений углекислых растворов боржомного типа. Общая минерализация их 0,5–25 г/л в интервале глубин 20–300 м. Наиболее значительные из них эксплуатируются курортами "Поляна", а также заводами разлива минеральных водных растворов ("Поляна Квасова", "Лужанский" и др.). Дебиты скважин в среднем 50–170 м³/сут, а в отдельных местах до 865 м³/сут (с. Плоское).

Группа углекислых хлоридно-гидрокарбонатных водных растворов представлена в северо-западной и юго-восточной частях Складчатых Карпат. Приурочены они главным образом к меловым и палеогеновым флишевым отложениям. По условиям цир-

куляции это трещинно-жильные напорные газоводные растворы. Следствием высоконапорного характера этих растворов является их разгрузка в урезах рек. Естественные источники известны в долинах рек Ужа (Костринское месторождение), Люты, Тисы (Горнотисенское месторождение) и др. Краткая их характеристика частично отражена в табл. 8.

Выходы углекислых хлоридно-гидрокарбонатных водных источников известны по периферии Мармарошского кристаллического массива, что позволяет связывать их с надвинутой частью метаморфической толщи на флишевую Раховскую зону, которая, в свою очередь, надвинута на Черногорскую зону. Поперечные дизъюнктивные нарушения обуславливают блоковое строение описываемой территории. Источники известны в районе сел Косовская Поляна, Красный Плес, в верховье руч. Красного и р. Черный Черемыш.

Во флишевой толще восточной части Складчатых Карпат углекислые растворы распространены значительно шире. Здесь известен целый ряд проявлений и месторождений углекислых растворов в районе сел Кобылецкая Поляна, Квасы и др. Пространственное совпадение разгрузки этой группы углекислых растворов, а также наличие их в зоне надвига (Горнотисенское месторождение) дали основание В.И. Марусу и В.П. Валеишо [1972] предполагать, что распространение этих газоводных растворов контролируется надвигами.

Минерализация углекислых хлоридно-гидрокарбонатных растворов изменяется от 1,7 (скв. 3 с. Колочава) до 46 г/л (с. Усть-Черная, источник). Среди растворенных в воде газов преобладает CO_2 (86–99% об.); спутниками углекислого газа являются N_2 (до 13%) и CH_4 (от следов до 6%). Обычно углекислые хлоридно-гидрокарбонатные водные растворы характеризуются следующими геохимическими показателями: $Eh = 20\text{--}300$ мВ; $pH = 6\text{--}8$; температура растворов на изливе $10,2\text{--}35^\circ\text{C}$; содержание углекислоты 0,3–2 г/л.

Для всей территории распространения углекислых хлоридно-гидрокарбонатных растворов наблюдается следующая закономерность: с увеличением минерализации растворов возрастает содержание хлора и уменьшается количество гидрокарбонатов. Представляет определенный интерес выяснение происхождения и условий формирования солевого и газового состава подземных углекислых водных растворов Восточных Карпат. По изотопному составу растворителя они классифицируются как воды преимущественно инфильтрационного происхождения. Наблюдения показывают, что генерация и разгрузка CO_2 в горно-складчатых областях происходят преимущественно в зонах активной сейсмичности в молодых орогенических поясах в процессе термометаморфизма карбонатсодержащих пород (морских карбонатов или известковистых кремнистых осадков) и деструкции органического вещества. Районы Закарпатского внутреннего прогиба и Складчатых Карпат характеризуются высокой сейсмической активностью и высокими тепловыми потоками.

Наиболее вероятным процессом, приводящим к генерации углекислоты при взаимодействии карбонатных пород с водой при высоких температурах ($100\text{--}200^\circ\text{C}$ и выше), является гидролиз карбонатов, интенсивность которого возрастает с повышением температуры. Схематично эти реакции для кальцита и магнезита можно выразить следующими суммарными уравнениями: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$; $2\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$. Процесс образования волластонита при метаморфизме общеизвестен. При этом выделяется большое количество углекислоты.

Таким образом, в формировании и локализации подземных газоводных растворов на территории Восточных Карпат ведущими факторами являются: неоген-четвертичная интрузивная и гидротермальная деятельность; высокая неотектоническая активность; глубинные продольные и поперечные разломы; глубокие эрозионные впадины.

Распространение подземных азотных газоводных растворов в верхних частях осадочного чехла в Складчатых Карпатах — закономерное зональное явление. Залегают они, как правило, под кислородно-азотными пресными или слабоминерализованными водами приповерхностного генезиса. Прослеживаются азотные воды отдельными сква-

жинами в ряде горноскладчатых систем и занимают локальные площади. Генетически эти подземные воды по отношению к кислородно-азотным наиболее древние, длительное время подвергавшиеся воздействию атмосферных и биогенных факторов. Изучены азотные воды слабо.

Научный анализ эмпирически установленных фактов показывает, что подземные азотные воды формируются в тех частях геологических структур, которым свойственны сравнительно небольшая мощность осадочного чехла и обедненность пород органикой. На таких площадях часто отсутствуют скопления жидких и газообразных углеводородов.

Химический состав газоводных растворов воздушно-окислительной геохимической обстановки зоны гипергенеза. Подземные газоводные растворы воздушно-окислительной геохимической обстановки на территории Восточных Карпат имеют почти повсеместное распространение. К важнейшим газовым факторам физико-химических процессов верхней части зоны гипергенеза можно отнести свободный кислород, обладающий в водных растворах высокой химической активностью. Свободный кислород участвует в самых разнообразных реакциях, протекающих в земной коре. Воздушно-окислительная среда кислородных водных растворов с $pH = 5,5-8,5$ в общем ограничивается величинами Eh от 250 до 750 мВ. В этой среде содержание свободного кислорода примерно от 0,1 до 14 мг/л.

Большое значение имеют процессы окисления глубинных образований при помощи инфильтрационных вод, содержащих часто значительные количества растворенного кислорода или комплексные кислородсодержащие анионы, например SO_4^{2-} , способные в восстановительных условиях отдавать кислород. Однако область относящихся сюда явлений еще недостаточно разработана и находится в стадии становления.

В пределах Закарпатья встречаются проявления углекислых, углекисло-азотных, азотно-углекислых и азотно-метановых водных растворов с примесью кислорода от 0,5 до 10% об. Они распространены на глубинах больше 1000 м, отмечены в районах Ужгорода, Берегово, с. Иршава и других местах.

В стадию литогенеза в глубоких зонах земной коры генерация свободного кислорода, очевидно, связана, с одной стороны, с термометаморфогенными процессами и указывает на наличие в соответствующих структурах специфической геохимической среды, с другой — с радиолизом подземных вод *in situ*. Имеется много данных по содержанию в подземных водах свободного кислорода, причем нередко он встречается в таких количествах (до нескольких десятков и сотен $см^3/л$) и на таких глубинах (2000–5000 м), что объяснить его присутствие там проникновением атмосферного кислорода невозможно.

Кислород при радиолизе воды выделяется в виде высокореакционных соединений (OH_2 , H_2O_2 , HO_2), которые выполняют окислительные функции и, лишь реагируя между собой, дают небольшой выход свободного кислорода. Общее количество кислорода, образовавшегося за счет разложения воды в земной коре, по данным И.Ф. Вовка [1979], почти в 20 раз превышает его современное содержание в атмосфере ($1 \cdot 10^{15}$ т), что свидетельствует о большой роли этого источника кислорода в окислительных процессах, протекающих в земной коре.

Следовательно, зоной активного окислительного выветривания можно назвать лишь ту часть подземной гидросферы и вмещающей ее литосферы, в которой благодаря интенсивному или значительному обмену с поверхностью есть свободный кислород. Основная причина глубокого развития воздушно-окислительной обстановки, активного газоводного круговорота с газовым составом вод как атмосферного (O_2 , N_2 , CO_2 и др.), так и глубинного (CO_2) происхождения — это разность гравитационных потенциалов, обусловленная положением области питания и базиса дренирования.

Геохимическая эволюция воздушно-окислительной обстановки газоводных растворов верхней части зоны гипергенеза связана с неотектоникой, т.е. с новейшими перемещениями водовмещающих слоев, опусканием и поднятием отдельных, часто смежных участков. Вместе с разнонаправленным по вертикали движением слоев земной

коры происходит медленное перемещение вод: на участках поднятия сверху вниз, а на участках опускания снизу вверх.

В водах поднимающихся слоев наблюдается резкое опреснение вследствие разбавления нисходящими кислородно-азотными газоводными растворами малой минерализации. Тип ионного состава водных растворов в этом случае мало или совсем не меняется. В водных растворах опускающихся слоев, наоборот, увеличивается минерализация за счет подтока более концентрированных газоводных растворов снизу и процессов смешения, что часто приводит к изменению их химического состава. Изменения газоводного режима водовмещающих горизонтов или комплексов горных пород возникают прежде всего при внедрении в их закрытые системы инфильтрационных вод с окислительным потенциалом, которые, с одной стороны, опресняют частично или полностью засоленные горизонты, а с другой — окисляют реагирующие органические вещества и минеральные ассоциации пород, а также приводят к их разрушению и переотложению.

Формирование ионно-солевого состава подземных вод верхней части зоны гипергенеза происходит, по-видимому, в результате ряда одновременно идущих процессов: выщелачивания и растворения солей из вмещающих горных пород, обменных реакций, особенно с участием газовых компонентов, а также смешения с остатками древних седиментационных газоводных растворов. Последний процесс в большей мере определяет преобразование движущихся в течение длительного периода времени напорных подземных вод и рассолов.

На отдельных участках, иногда больших по площади, главное значение приобретают растворение солей (например, в районах расположения соленосных и гипсоносных отложений Предкарпатья и Закарпатья) и смешение пресных вод с восходящими потоками глубоких минерализованных водных растворов в зонах дренирования (в среднем течении р. Латорицы, в долине р. Тисы).

В настоящее время отмеченные выше гидрогеохимические особенности верхней части зоны гипергенеза на территории Восточных Карпат выявлены в самом общем виде и не все из них могут быть закартированы. Сравнительно полно изучены особенности изменения степени минерализации, ионного и газового состава подземных вод Закарпатья и некоторых участков Предкарпатья до глубины 100–300 м, редко больше.

Вследствие неравномерного распределения буровых скважин, а на отдельных площадях и полного их отсутствия системы Складчатых Карпат изучены значительно хуже. О гидрогеохимических особенностях складчатых систем приходится судить по аналогии с данными о водах естественных источников и на основании теоретических предположений.

Результаты исследований гидрохимических особенностей изученного региона отражены на газогидрогеохимической схеме верхней части зоны гипергенеза Восточных Карпат, составленной Н.Д. Козловой и А.В. Щербаковым (рис. 6). Для анализа природных окислительных процессов в зоне гипергенеза на схеме изолиниями впервые показана глубина распространения свободного кислорода в подземных водах наиболее изученных районов. Вследствие глубокой дренированности и промытости геологических структур подошва кислородно-азотных вод часто распространяется на значительные глубины (до 300–500 м и более).

Активная деятельность инфильтрационных вод, обогащенных растворенным кислородом, глубоко затронула периферийные части артезианских бассейнов, сопряженных с горно-складчатыми областями. Движение подземных вод происходит от областей питания к областям стока. Можно выделить основные и дополнительные области питания подземных вод; точно так же можно выделить основные и дополнительные области стока. За основные области питания мы принимаем Центральную горную цепь, состоящую из Главного водораздельного хребта, Скибовой зоны Карпат и Полонинского хребта, и высоко приподнятые участки суши, где значительные по мощности комплексы пород обнажены на поверхности. К дополнительным областям питания следует отнести междуречные массивы, на которых происходит питание атмосферными осадками преимущественно верхних горизонтов подземных вод.

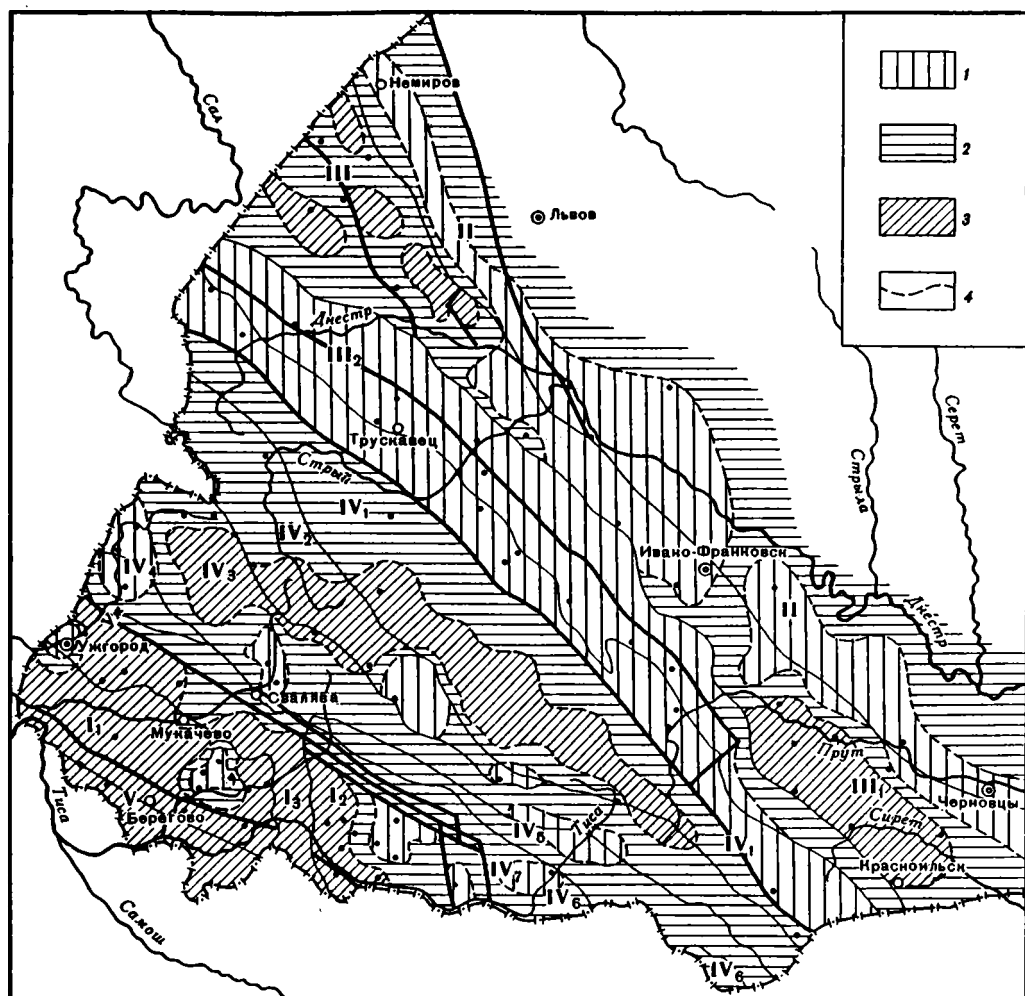


Рис. 6. Газогидрогеохимическая схема верхней части зоны гипергенеза Восточных Карпат

1-3 — площади распространения кислородно-азотных вод по глубине, м: 1 — менее 100, 2 — 100-200, 3 — 200-300 и более; 4 — граница между площадями различных глубин подошвы кислородной подзоны. Остальные условные обозначения см. на рис. 5

Основной сток направлен избирательно в тектонические депрессии (Закарпатский и Предкарпатский прогибы) вдоль ранее разработанных путей движения вод. К дополнительным путям стока следует отнести древние эрозийные врезы долин рек. Имеющиеся наблюдения показывают, что направление подземного стока наиболее выдержанных водоносных горизонтов юго-западное, к бассейну Тисы, и северо-восточное, в сторону долин Днестра и Прута.

В Закарпатском внутреннем прогибе зона интенсивного водообмена охватывает толщу четвертичных пород и чопскую свиту эоплейстоцена на большей части Чоп-Мукачевской впадины, а также трещиноватую толщу эффузивных пород Выгорлат-Гутинского хребта, Береговского и Косиновского холмогорий. Кроме того, интенсивный водообмен происходит в отложениях миоцена в пределах северо-западной части Солотвинской впадины, на границе с флишевой зоной Карпат и Выгорлат-Гутинской вулканической зоной. Основной областью питания этих водоносных горизонтов является

Т а б л и ц а 9
Термогеохимическая характеристика газоводных растворов
в верхней части зоны гипергенеза Закарпатья

Местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы, их возраст	T воды, °C	pH	O ₂ , мг/л, Общее газонасыщение, мл/л	Состав воды, газа
Кислородно-азотные гидрокарбонатные Выгорлат-Гутинская вулканическая гряда						
Закарпатская область, Мукачевский район, с. Бобовище	40	Туфы трещиноватые N ₂ ht		7,0	4,5 37,2	HCO ₃ , 87 M _{0,13} $\frac{\text{Ca}37(\text{Na} + \text{K})32 \text{Mg}28\text{Fe}4}{\text{N}_2 78 \text{O}_2 12 \text{CO}_2 9}$
Ужгородский район, с. Среднее	192	То же			1,5	HCO ₃ , 76 Cl 18 M _{0,67} $\frac{(\text{Na} + \text{K})76 \text{Ca}20}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$
Чоп-Мукачевская впадина						
Мукачевский район, с. Макарово	55–140	Алевролиты, песчаники N ₁			2,7	HCO ₃ , 76 SO ₄ , 14 M _{0,42} $\frac{\text{Ca}43 (\text{Na} + \text{K})43}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$
Мукачевский район, с. Боркасово	199–232,4	Туфы, пески N ₂ + Q			1,2	Cl 56 HCO ₃ , 43 M _{0,8} $\frac{(\text{Na} + \text{K})57 \text{Ca}26 \text{Mg}17}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$
Иршавский район, с. Иршава	314–350	Песчаники, туфы N ₁ –2p			3,0	HCO ₃ , 96 M _{0,3} $\frac{\text{Ca}48 (\text{Na} + \text{K})42}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$
Иршавский район, с. Белки	314–458	Туфы N ₁ –2p			0,8	HCO ₃ , 41 SO ₄ , 36 Cl 23 M _{0,45} $\frac{(\text{Na} + \text{K})59 \text{Ca}33}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$
г. Берегово, скв. 2	389–443	Песчаники, алевролиты N ₁	31	6,9 (Eh + 200)	1,2	Cl 52 HCO ₃ , 30 SO ₄ , 17 M _{0,85} $\frac{(\text{Na} + \text{K})63 \text{Ca}18 \text{Mg}17}{\text{N}_2 61 \text{CO}_2 30 \text{O}_2 9}$

Выгорлат-Гутинский хребет, абсолютные отметки которого находятся в пределах 1000 м над уровнем моря.

Условия питания подземных вод в вулканических породах неогена определяются характером рельефа эффузивов, степенью их трещиноватости и обнаженности. Мощность покровных образований небольшая, что создает благоприятные условия для инфильтрации выпадающих здесь обильных осадков. Так, воды с кислородной газовой составляющей прослеживаются в северо-западной части Выгорлат-Гутинского хребта (села Среднее, Русские Комаровцы, Бобовище и др.) в трещиноватых туфах плиоцена до глубины 200–300 м. Соответственно с увеличением минерализации изменяется ионный состав подземных вод. Пресные (менее 1 г/л) гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды замещаются слабоминерализованными (1–3 г/л) гидрокарбонатно-хлоридными и хлоридными натриево-кальциевыми (табл. 9).

Глубина вскрытия пресных кислородно-азотных вод в отложениях паннона в восточной части Чоп-Мукачевской впадины (села Иршава, Белки, Дубравка и др.) достигает 580 м. Минерализация их до 1 г/л, ионный состав — гидрокарбонатный кальциево-натриевый.

Зона интенсивного водообмена, имеющая на большей части территории Чоп-Мукачевской впадины мощность в среднем 200–300 м, резко сокращается как в пределах Залужской антиклинальной структуры (до 100 м), так и особенно в полосе развития солянокупольных структур Солотвинской впадины (до 10–50 м). Количество растворенных кислородно-азотных газов в водных растворах зоны интенсивного водообмена Закарпатского прогиба 35–50 мг/л, из которых на долю кислорода приходится 0,5–20% об.

Формирование ионно-солевого состава вод в верхней части зоны гипергенеза Закарпатья происходит исключительно за счет растворения и выщелачивания солей из водосодержащих толщ. Минерализация трещинных вод в эффузивных породах обычно 0,3–1 г/л; по ионному составу воды гидрокарбонатные кальциевые, кальциево-натриевые; минеральные вещества в этих водах накапливаются главным образом в результате растворения продуктов выветривания эффузивных толщ.

Некоторой активизации процессов выщелачивания и растворения пород способствует наличие в воде растворенной углекислоты. На участках проявления эксталий углекислоты минерализация вод возрастает от 1,1 (г. Ужгород) до 4,2 г/л (с. Вышково); ионный состав становится гидрокарбонатно-хлоридным натриево-кальциевым и натриевым. Пресные кислородно-азотные водные растворы в эффузивных породах вскрываются преимущественно до глубин 350 м.

В Предкарпатском краевом прогибе питание водоносных горизонтов в отложениях различных свит неогена осуществляется за счет атмосферных осадков, а также разгрузки аллювиальных вод. Вследствие неглубокого вреза эрозионных систем зона современного дренирования подземных вод неогена, а следовательно, и интенсивного водообмена распространяется на небольшую глубину. Во внешней зоне Предкарпатского прогиба она составляет 100–200 м на северо-западе и до 250 м в долине р. Прут, во внутренней зоне — до 100 м.

Слабая дренированность территории Предкарпатского прогиба и глинистый характер неогеновых отложений обусловили медленное вытеснение морских вод и формирование подземных кислородно-азотных вод атмосферного происхождения. Наиболее благоприятные условия водообмена имеют место в юго-восточной части внешней зоны прогиба (район г. Косова), где отсутствуют глинистые отложения нижнего сармата и наблюдается значительно более глубокий врез эрозионной сети (до 300 м). Это создает условия для интенсивного движения инфильтрационных вод в песчаных отложениях верхнего тортона, благодаря чему пресные кислородно-азотные воды развиты до глубины 300 м. Так, на поисковой площади Косов в интервале глубин 433–457 м (скв. 35 и 55) наблюдается повсеместное присутствие растворенного кислорода в зоне пресных вод, приуроченных к дренированным и хорошо проницаемым отложениям верхнего тортона (косовская свита). По ионному составу воды этих отложений являются хлоридно-гидрокарбонатными кальциево-натриевыми и натриевыми. Содержание растворенных в них газов, среди которых преобладает азот, 20–65 мл/л. На долю кислорода приходится около 10–15% об.

Ионно-солевой состав всех горизонтов зоны интенсивного водообмена Предкарпатского прогиба свидетельствует об атмосферном происхождении вод. Анализ соотношения характерных ингредиентов минерализации указывает на то, что солевой состав вод определяется процессами растворения и выщелачивания водовмещающих и водоупорных пород.

Гидрогеологическая область складчатых Восточных Карпат выделяется в пределах сложного горного сооружения, расположенного между Закарпатским и Предкарпатским прогибами. Она сложена ритмично переслаивающейся толщей пород (алевролитов, аргиллитов, песчаников, известняков) палеогенового и мелового возраста, составляю-

ших флишевую формацию. Водонасность мел-палеогенового комплекса в вертикальном разрезе неодинакова. В значительной степени обводнены верхние интенсивно разрушенные породы, где в зоне интенсивного водообмена развиты преимущественно кислородно-азотные и кислородно-азотно-углекислые воды. По условиям залегания и циркуляции это трещинные воды с преимущественно свободной поверхностью. Только на отдельных участках они имеют слабонапорный характер, что обуславливает излив воды из скважин.

Основным источником современного пополнения подземных вод флишевых отложений мела и палеогена является инфильтрация атмосферных осадков. Однако вследствие резкой расчлененности рельефа и наличия глинистого слабопроницаемого делювиального покрова выпадающие осадки быстро стекают в долины рек и лишь незначительная часть их проникает по трещинам во флишевую толщу. Дренаживание пресных кислородно-азотных вод в верхней части флишевых отложений происходит за счет густо развитой здесь речной и овражно-балочной сети.

Мощность зоны пресных кислородно-азотных вод и интенсивность водообмена непостоянны. Минимальная мощность (около 100 м) наблюдается на территории северо-восточной части Скибовой зоны. К югу она заметно увеличивается и достигает 300 м и более в центральной водораздельной части Карпат, являющейся основной областью питания подземных вод региона. Ионный состав пресных кислородно-азотных вод изменяется от гидрокарбонатно-сульфатного кальциево-магниевого до гидрокарбонатно-хлоридного кальциево-натриевого. Минерализация вод этой группы не превышает 1 г/л.

Подземные кислородно-азотно-углекислые воды зоны значительного водообмена характерны для юго-западной части Складчатых Карпат, включающей ряд структурно-тектонических зон (Силезскую, Дуклянскую, Черногорскую, Раховскую, Пенинскую и др.). Здесь известна группа источников и колодцев с кислородно-азотно-углекислой водой. Такого же типа воды были вскрыты буровыми скважинами в районе с. Нелипино в интервале глубин 11,4–50 м (скв. 13) в песчаниках верхнего мела, а также в районе с. Семиречка в интервале глубин 63–67,5 м (скв. 1) в песчаниках палеогена.

Воды этого типа, вскрытые в Складчатых Карпатах, не отличаются высокой минерализацией. Преимущественно это пресные воды с содержанием минеральных солей 0,2–1 г/л. Ионный состав большинства кислородно-азотно-углекислых вод гидрокарбонатный натриево-кальциевый и натриево-магниевый; общее содержание газа 0,3–1,5 г/л. Среди растворенных газов преобладает CO_2 (75–95% об.); содержание азота и кислорода 5–25% и более.

Кислородно-азотно-углекислые воды формируются на участках довольно значительного водообмена и расположены в основном на территории водоразделов. В этих условиях подземные воды, несущие атмосферные (кислород, азот) и глубинные (углекислота) газы, стимулируют развитие аэробных процессов, выполняя функции окисляющего, выщелачивающего, транспортирующего, а иногда и осаждающего агентов.

Таким образом, энергетическую роль растворенного в подземных водах свободного кислорода в геохимических процессах верхней части зоны гипергенеза Восточных Карпат оценить не так легко. Однако уже сейчас можно утвердительно говорить об огромном влиянии этого фактора, с одной стороны, на интенсивность тех химических реакций, которые протекают с изменением валентности реагирующих элементов, а с другой – на разрядку потенциальной химической энергии осадочных пород, обогащенных органическим веществом. Не следует связывать разрядку потенциальной энергии с одним из реагирующих элементов, например с углеводородом, так как при недостатке кислорода, как это имеет место в глубоких зонах земной коры, отложения углерода в виде угля и графита никак не могут проявить своей энергии.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ГЕОХИМИЯ ГАЗО-МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

ОКИСНАЯ СИСТЕМА

Направленность и скорость протекания процессов седименто- и литогенеза во многом зависят от составов газов, формирующихся *in situ* или привнесенных извне. Атмосфера и биосфера являются постоянно действующим источником газов группы $N_2-O_2-CO_2$ — основных агентов, воздействующих на вход гипергенных преобразований пород и седиментации. Генерация газов сопровождается преобразование осадка на любой стадии литификации, начиная с раннего диагенеза и кончая метаморфизмом, причем каждой соответствует своя доминирующая газовая система.

В любом бассейне осадконакопления независимо от солености господствует система атмосферных газов $N_2-O_2-CO_2$, но уже в первых сантиметрах осадка поровый раствор имеет иное соотношение между растворенными газовыми компонентами: при стабильных условиях $N_2-CO_2-(CH_4)$, при метастабильных $N_2-CO_2-(O_2, H_2S, CH_4)$. Для зоны начального диагенеза морских осадков характерно именно метастабильное соотношение газов, когда атмосферная группа разбавляется кислыми газами и нередко метаном, которые продуцируются реакциями аэробного и анаэробного брожения первичного органического вещества.

При увеличении глубины погружения (а следовательно, $P-T$ -условий) в зависимости от качественного состава осадков происходит видоизменение газовой системы поровых растворов до $CO_2-N_2-H_2S$ (40–80 °C) или $CH_4-CO_2-N_2$ (более 100 °C), хотя известны отклонения от этой закономерности. Кроме вариаций минерального и органического состава осадков, благоприятным фактором газообмена с более глубокими или поверхностными зонами является их проницаемость.

Таким образом, в отдельно выбранном слое (или комплексе слоев) газовая система формируется из газов различного генезиса: 1) продуцируемых *in situ*; 2) привнесенных или остаточных атмосферного происхождения; 3) эндогенных (не обязательно магматических, но поступающих из нижележащих горизонтов). Подобная полигенность газов порой приводит к серьезному искажению их нормальной вертикальной зональности, заключающейся в постепенной или скачкообразной замене атмосферных газов (N_2 и O_2) сначала кислыми газами (CO_2 и H_2S), затем предельными углеводородами (CH_4).

Известно, что независимо от высотных отметок и положения на земной поверхности состав атмосферы постоянен, % об.: $N_2 = 78,09$; $O_2 = 20,95$; $Ar = 0,93$; $CO_2 = 0,03$; $He = 0,0005$; $H_2 = 0,00005$. Некоторые отклонения от приведенных значений может вносить лишь техногенное влияние, что характерно для крупных промышленных центров.

В растворенном состоянии атмосферные газы имеют несколько иное соотношение. Практически чистая вода в контакте с атмосферой ($T = 20$ °C) приобретает общий газовый фактор 20,36 мл/л и следующие концентрации растворенных газов, % об.: $N_2 = 62,8$; $O_2 = 33,8$; $Ar = 1,6$; $CO_2 = 1,4$. Приведенные цифры в какой-то степени отражают состав атмосферных осадков, что предполагает отсутствие в растворе биогенного или хемогенного углекислого газа. Тем не менее в речных, озерных и морских водах отношение азота к кислороду выдерживается примерно на одном уровне (1,9–2) до тех пор, пока окислительно-восстановительные процессы не уменьшат абсолютную концентрацию кислорода.

Учитывая тот факт, что азот в условиях поверхности поступает исключительно из атмосферы, величина N_2/O_2 может служить индикатором начавшегося окислительного процесса между раствором и восстановителями (органическое вещество, сульфиды, соединения переменновалентных металлов).

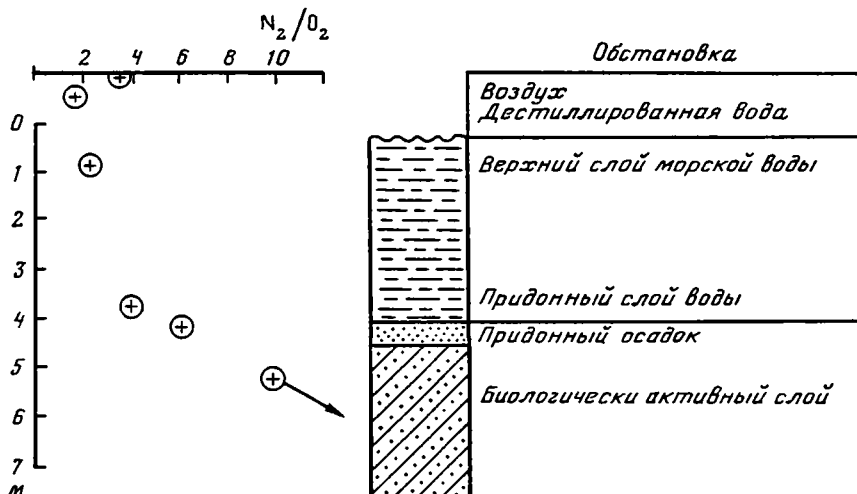


Рис. 7. Распределение значений отношения N_2/O_2 в поровых растворах шельфовых осадков Каспия (Большой Туркменский залив)

Заметное уменьшение концентраций кислорода наблюдается в придонном слое морской воды, где величина N_2/O_2 становится большей, чем в воздухе (рис. 7). В поровом растворе прибрежных песчаных осадков Каспия в 20–50 см от дна отношение N_2/O_2 скачкообразно возрастает и в зависимости от интенсивности окислительно-восстановительного процесса на органическом веществе принимает значения 6–10 и более. В осадках современных заливов Каспия, где биогенная генерация сероводорода максимальна, величину N_2/O_2 практически невозможно определить, поскольку кислород либо аналитически не обнаруживается, либо имеет невысокие, но различные концентрации вследствие метастабильной обстановки, возникающей при совместном присутствии кислорода с сероводородом.

Такое же положение наблюдается на сероводородном месторождении Синяк (Закарпатье), где в составе растворенных газов наряду с H_2S присутствует O_2 . Газовый состав раствора, % об.: $N_2 = 76,4$; $O_2 = 13,6$; $H_2S = 6$; $CO_2 = 4$; газовый фактор 17 мл/л; $N_2/O_2 = 5,6$.

На Предкарпатских серных месторождениях наблюдается возрастание N_2/O_2 от области питания подземных вод на платформе к рудному телу, в пределах которого это отношение становится неопределенным, поскольку растворы практически нацело лишены кислорода (Немиров). Вначале расходование кислорода связано с окислением болотного органического вещества, поступающего вместе с водами в тортонский водоносный комплекс ($N_2/O_2 = 4–6$). Затем, при соприкосновении подземных вод с осерненными известняками, поглощение кислорода интенсифицируется ($N_2/O_2 > 10$). И, наконец, в водах, омывающих серную залежь, где содержание $H_2S + HS^-$ достигает 10 мг-экв/л, отношение N_2/O_2 становится бесконечно большой величиной. Газовый состав воды, % об.: $H_2S = 59–63$; $CO_2 = 10–11$; $N_2 = 26–29$; O_2 – нет или следы; $CH_4 = 0,5–1$; газовый фактор 70–100 мл/л.

Вопреки бытующему представлению о чрезвычайной активности кислорода в реакциях с восстановителями в пластовых водах, часто наблюдается его необычайная инертность. Пример тому – присутствие кислорода (до 2–3% об.) в составе газов некоторых нефтяных месторождений [Вассоевич, 1967], в пластовых водах угольных коллекторов и даже в растворах, содержащих сероводород.

Кислород обнаруживается на значительных глубинах. Так, в Ферганской котловине на глубинах более 1000–2000 м его количество составляет 1–3 мг/л (или 2–5% об.); в Закарпатском прогибе (Берегово) на глубине около 1000 м углекислые термальные

Т а б л и ц а 10
Содержание атмосферных газов и CO_2 в углекислых водах Закарпатья, % об.

Местоположение, номер водопункта	$T, ^\circ\text{C}$	O_2	N_2 + ред-кие	CO_2	Газовый фактор, л газа / л воды	$\frac{\text{N}_2}{\text{O}_2}$
Квасы, скв. 2	11	1,8	35,7	62,5	2,35	19,2
Квасы, ист. 1	12	5,6	23,9	70,5	1,76	4,3
Квасы, ист. 2	12	0,6	3,6	95,8	0,73	6,0
Квасы, ист. 3	13	0,3	1,9	97,8	1,07	6,3
Шаян, скв. 3	13	1,6	3,1	95,3	0,80	1,9
		1,4	10,0	88,6	1,93	7,1
Шаян, скв. 2	15	0,9	1,4	97,7	0,98	1,6
		1,5	7,5	91,0	2,30	5,0
Шаян, скв. 1		2,0	13,3	84,7	1,20	6,6
Варгедь, источник	12	2,4	5,5	92,1	0,87	2,3
		3,7	6,8	89,3	0,87	1,8
Костылевка, источник	12	9,0	22,0	60,0	1,24	2,4
		4,5	9,6	85,9	1,24	2,1
Берегово, скв. Т-2	53	2,2	5,8	92,0	0,32	2,6
		1,7	3,2	95,1	0,20	1,9
Берегово, скв. Т-3	18	8,7	61,3	30,0	0,02	7,0
Ужгород, скв. 5	20	0,4	7,8	91,8	0,50	19,5
		0,4	5,4	94,2	0,50	13,5

П р и м е ч а н и е. Анализы выполнены непосредственно на водопунктах при использовании полевого газоанализатора, чувствительность 0,2 % об.

(53 °C) воды содержат 4,2 мг/л кислорода при отношении $\text{N}_2/\text{O}_2 = 1,8$. Газовый состав воды, % об.: $\text{CO}_2 = 95$; $\text{O}_2 = 1,7$; $\text{N}_2 = 3,2$; CH_4 — следы, газовый фактор 192 мл/л.

К сожалению, объем информации о содержании кислорода в глубоких горизонтах невелик. Априорные представления об отсутствии кислорода в пластовых водах ниже зоны аэрации зачастую приводили к тому, что аналитики готовы были признать определения кислорода ошибочными, например из-за "нечистого" отбора газов, нежели согласиться с присутствием O_2 в смеси с H_2S или с углеводородами. Такое положение привело к "исправлению" многих газовых анализов, при котором вместе с кислородом вычиталось пропорциональное количество азота (соответственно их соотношению в воздушной смеси). Под влиянием подобного подхода утрачены многие определения растворенных газов в пластовых водах, а самое главное — искажено представление об истинной минералообразующей среде зоны кислородного гипергенеза.

Имея в виду исключительную важность данных по кислороду — мощному агенту гипергенных преобразований, мы произвели специальное исследование по разработке методики его извлечения и определения в насыщенных углекислотой подземных водах Закарпатского прогиба. Методическая трудность выделения кислорода из раствора заключалась в том, что содержание газа-доминанта (CO_2) в десятки и сотни раз превышало количество O_2 (табл. 10).

Извлечение растворенного газа производилось в вакуумном дегазаторе при естественной температуре раствора. Термовакuumная дегазация не использовалась, поскольку при повышенной температуре часть ионов HCO_3^- преобразуется в CO_2 и данные по углекислоте искусственно завышаются. Применявшийся дегазатор с хлоридно-натриевой подкисленной затворной жидкостью позволял вакуумировать один и тот же объем воды (0,25–1 л) неограниченное число раз до тех пор, пока в результате очередной вакуумизации выход газа не снижался до 1–2 мл. На этом дегазация водной пробы

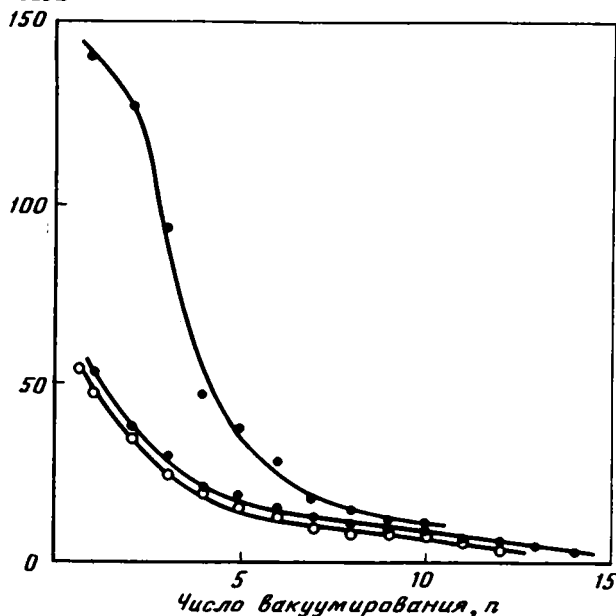


Рис. 8. Кинетика извлечения растворенных газов углекислых вод Закарпатья при многократной вакуумной дегазации

прекращалась. Для полного извлечения газов из углекислых вод требовалось не менее 10–15 вакуумизаций одной пробы (рис. 8).

В процессе вакуумизации соотношения между извлекаемыми газами закономерно менялись. Первым из раствора выходил углекислый газ, имеющий наибольшее парциальное давление. Характерно, что состав газов при первой вакуумизации полностью соответствовал составу спонтанно выделяющихся газов (табл. 11). После проведения серии аналогичных экспериментов по вакуумированию углекислых вод и реакционному анализу было

установлено, что первая фракция газа (так же как и проба спонтанно выделяющегося газа) не отвечает истинному соотношению между растворенными газами. Только глубокая и полная дегазация водной пробы позволяет судить о количественном и качественном составе растворенных газов.

Впоследствии в целях ускорения процесса вакуумной дегазации воды было применено добавление в сосуд-пробоотборник 50–80 г сухого хлористого натрия. Искусственно снижая растворимость газов, удавалось достичь полной дегазации пробы за 2–3 вакуумирования.

Оценивая содержания атмосферных газов в водах углекислых источников (см. табл. 10), нетрудно прийти к выводу, что во многих случаях как O_2 , так и N_2 пересыщены относительно растворимости при $T = 10–15^\circ C$ и соответствующих парциальных давлениях в воздушной смеси. Это справедливо и в отношении углекислоты из холодных источников, где расчетное парциальное давление CO_2 превышает единицу. Но если для углекислоты подобное пересыщение является нормальным, поскольку она генерируется в самой осадочной толще, то для кислорода и азота, имеющих на изучаемой территории единственный источник — атмосферу, найти объяснение причин 5–10-кратного пересыщения гораздо труднее.

Не задаваясь пока целью рассмотреть вопрос о генезисе углекислоты в источниках Закарпатья, отметим важную черту, объединяющую все группы углекислых проявлений. Карбонатизация вод практически во всех случаях является наложенной, т.е. формирование ионного состава растворов (за исключением катионов, осаждаемых карбонатом) происходит автономно. Другими словами, приповерхностные подземные воды любого происхождения становятся углекислыми, соприкасаясь со струями "сухой" углекислоты, поступающей с некоторых глубин по разрывным нарушениям. Можно с уверенностью утверждать, что на площади современной разгрузки углекислых источников существуют изолированные карбонатом газоподводящие каналы, по которым движется не газоводная смесь, а "сухой" газ под давлением, превышающим напор грунтового потока ("верховодки"). Газовая струя, состоящая в основном из углекислоты, формируется на глубине пересыщения исходного углекислого раствора, которое возникает при уменьшении гидростатического давления в процессе подъема раствора к поверхности.

Т а б л и ц а 11
Состав спонтанно выделяющихся газов и газов,
извлекаемых из раствора методом ступенчатой вакуумизации, % об.

Место отбора пробы	CO ₂	N ₂ + редкие	O ₂	Объем извлекаемого газа, мл
Шаян, скв. 2				
Спонтанно выделяющийся газ	97,0	3,0	Нет	—
Вакуумизация:				
I	96,5	3,5	Нет	100
II + III	92,0	6,4	1,6	130
IV + V	91,0	15,2	2,4	113
Итоговый состав	90,2	8,4	1,4	343
Участок Западный Варгедь, источник				
Спонтанно выделяющийся газ	92,3	6,2	1,5	—
Вакуумизация:				
I + II	85,0	12,4	2,6	90
III + IV	67,4	26,3	6,3	77
V + VI	49,2	41,2	9,6	67
Итоговый состав	69,0	25,2	5,8	234

П р и м е ч а н и е. Анализы выполнены на полевом волюмометрическом анализаторе, чувствительность 0,2% об.

Дегазация CO₂ из первичных углекислых вод способствует выводу из них сопутствующих атмосферных газов — O₂, N₂, Ar. Можно предполагать, что в этот поток вовлекаются и некоторые другие газы — H₂S, H₂, He, а также редкие летучие соединения — арсин (Квасы), элементарная ртуть (Вышково).

Приповерхностное растворение углекислого потока в грунтовых водах происходит под некоторым давлением, приблизительно равным давлению в газовой струе. Отсюда следует, что концентрации атмосферных газов в сформированной углекислой воде могут быть гораздо выше их концентрации в условиях контакта с атмосферой. Выравнивание парциальных давлений N₂ и O₂ относительно атмосферы в выведенном на поверхность растворе происходит сравнительно медленно. Как уже говорилось, из пересыщенного раствора первым в спонтанную фазу переходит CO₂, как газ-доминант, и только затем N₂ и O₂; поэтому анализ непосредственно на источнике часто дает завышение их концентраций относительно растворимости.

Если вышеприведенная модель верна, то эффект пересыщения холодных углекислых вод атмосферными газами закономерен. Кроме того, возникает возможность определить примерную глубину дегазации первичных углекислых растворов (десятки — первые сотни метров) по степени их пересыщения.

Присутствие в осадочной толще Закарпатского прогиба кислородсодержащих газовых струй предопределяет особенности развития зоны окислительного гипергенеза в этом районе. Помимо верхних азрированных горизонтов, определяемых уровнем современного эрозионного вреза, эта зона имеет пластовый характер и охватывает глубокие участки погружения легкопроницаемых туфогенно-осадочных толщ (скв. Т-2 Берегово, глубина 1000 м), в которые вместе с инфильтрационными водами поступает кислород воздушного происхождения. В прибортовых частях Солотвинской и Чоп-Мукачевской впадин, осложненных тектоническими нарушениями, можно наблюдать штокверковое расположение гипергенной зоны, которая минералогически отбивается по комплексу вторичных окисных соединений железа — гематиту, гидрогетиту, гетиту.

Гидрохимически зона окисления устанавливается не только по присутствию в составе водорастворимых газов свободного кислорода. Один из самых важных критериев,

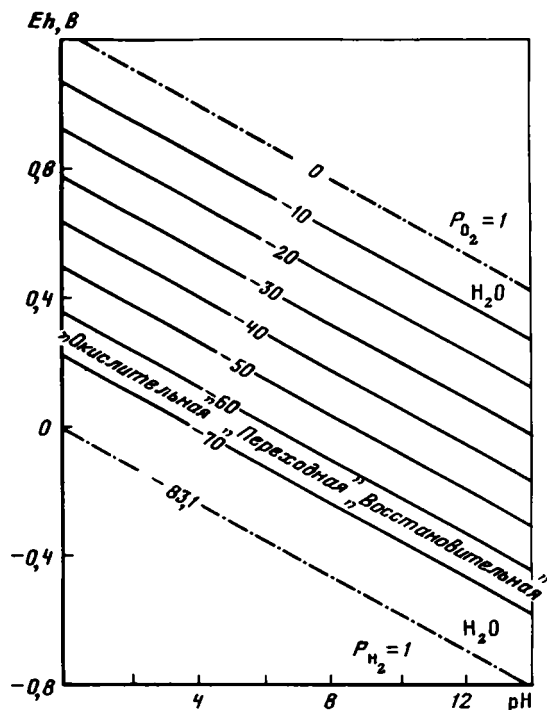


Рис. 9. Диаграмма равновесного состояния реакции $2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{O}_{2\text{газ}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$. Цифры на линиях — логарифмы парциального давления кислорода, связанного с водой

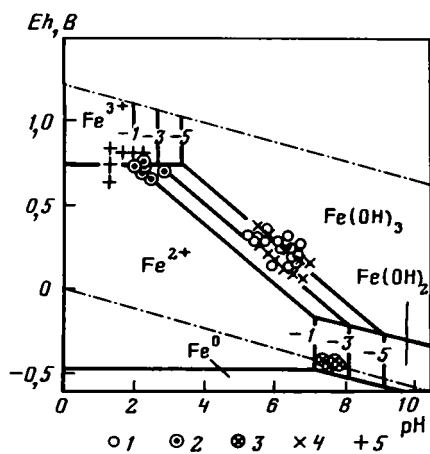


Рис. 10. Диаграмма состояния железосодержащих соединений, при $T = 25^\circ\text{C}$. Цифры на линиях — активности Fe^{2+}

1 — углекислые источники Закарпатья; 2 — растворы окисления рудных месторождений (Берегово-Бегань); 3 — эксперимент по осаждению $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 4 — эксперимент по титрованию щелочью железосодержащих (10^{-3} и 10^{-5} моля) растворов, открытых на воздух; 5 — эксперимент определения потенциала систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ в ультранизких условиях

свидетельствующих о существовании современных окислительных процессов, — это наличие буферной окислительно-восстановительной обстановки, соответствующей Eh — pH -переходу $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$. Правда, следует оговориться, что само понятие "окислительный процесс" в теоретической химии и практической геохимии имеет различный смысл.

Оценивая сущность понятия окислительно-восстановительного потенциала, В.Ф. Сташук [1968], безусловно, прав, что более высокая или низкая величина Eh не говорит о преобладании окислительных или восстановительных процессов для всех переменновалентных элементов. Если, допустим, при $pH = \text{const}$ Eh -потенциал соответствует переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, то для Mn^{3+} эта среда является восстановительной, однако для системы Fe и тем более S — окислительной. При $pH = 7$ и $Eh > -200$ мВ элементарная сера окисляется до состояния шестивалентной (сульфат), но эта же среда способствует восстановлению Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) до Fe^{2+} . Наконец, для свободного водорода окислительной границей служит нижний предел устойчивости воды, однако эта среда имеет слишком высокий уровень восстановительности, чтобы система серы ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$) являлась потенциалзадающей.

В практике геологических исследований установились определенные традиции выделения окислительных и восстановительных обстановок. Суть их можно свести к двум критериям: 1) среда, в которой неустойчивы сульфиды и где аналитически в растворах определяется кислород, — окислительная; 2) среда, где в течение длительного вре-

мени присутствуют в стабильном состоянии сульфиды и органическое вещество, а кислород аналитически не обнаруживается, — восстановительная. Попытки многих исследователей перевести понятие "окислительность-восстановительность" на язык цифр через абсолютное значение Eh -потенциала, к сожалению, оказались не совсем удачными.

Наиболее оправданными были схемы гидрохимиков [Щербаков, 1956, 1974], установивших границы окислительно-восстановительных сред по большому количеству анализов подземных вод. При этом окислительная обстановка определялась интервалом $Eh > 250$ мВ, слабоокислительная — $Eh = 250-100$ мВ, переходная — $Eh = 100-(-100)$ мВ и восстановительная — $Eh < -200$ мВ. Однако и здесь не удалось избежать формальности в выборе интервалов Eh . Если взглянуть на диаграмму (рис. 9), отражающую равновесие между чистой водой и кислородом в реакции



то нетрудно заметить, что линия равного парциального давления $P_{O_2} = 10^{-5.0}$ в кислой среде соответствует окислительной обстановке, при $pH \sim 9$ — переходной и в резко щелочных условиях — восстановительной. Следует повторить, что все это справедливо для одного и того же парциального давления O_2 .

Более контрастный пример можно привести для весьма типичной в природе обстановки перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} :



где наклон равновесной линии при $Eh = 1,057 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [Fe^{2+}]$, $T = 25^\circ$ гораздо круче, чем на рис. 9 (рис. 10). Здесь все типы обстановок от окислительной до восстановительной укладываются в диапазон $pH = 5-9$ ($[Fe^{2+}] = 10^{-5}$ моля), хотя уровень окислительности отвечает одной реакции и, по сути дела, неизменен.

Из сказанного можно сделать два вывода. Во-первых, только одной величиной Eh -потенциала невозможно характеризовать окислительно-восстановительную обстановку. Во-вторых, не существует окислительных или восстановительных сред вообще; это понятие применимо к конкретной химической системе, управляемой параметрами Eh — pH , или к определенной ассоциации соединений одного и того же элемента в различных валентных формах.

Несмотря на то что в природе существует множество реакций, в которых происходит параллельный обмен электронов и протонов, число стабильных (или потенциалзадающих) окислительно-восстановительных систем не так уж велико. Прежде всего отметим, что вопреки укоренившемуся представлению о преобладании в окислительной области потенциалзадающей пары O_2/O_2^- нет никакой корреляции между Eh и содержанием кислорода в воде. Это убедительно доказано опытами Л.Г.М. Баас-Беккинга и др. [1963] и неоднократно подтверждено экспериментами других исследователей. Согласно этим экспериментам, колебания в содержании молекулярного кислорода не влияют непосредственно на электродный потенциал, за исключением случаев очень низкого парциального давления кислорода.

Как отмечает Р.М. Гаррелс [Гаррелс, Крайст, 1968], обычный Eh -потенциал аэрированных растворов соответствует приближенному выражению:

$$Eh = 0,700 - 0,060 \text{ pH}, \quad (1-3)$$

которое в общем не согласуется с расчетными данными для равновесных условий, по которым

$$Eh = 1,23 - 0,059 \text{ pH (при } T = 25^\circ\text{C)}. \quad (1-4)$$

Из этого следует вывод, что если растворенный кислород принимает участие в равновесной системе, то он не влияет на изменение потенциала и ведет себя как очень слабый окислитель.

Таким образом, ряд линий, представленный на диаграмме (см. рис. 9), рисует сугу-

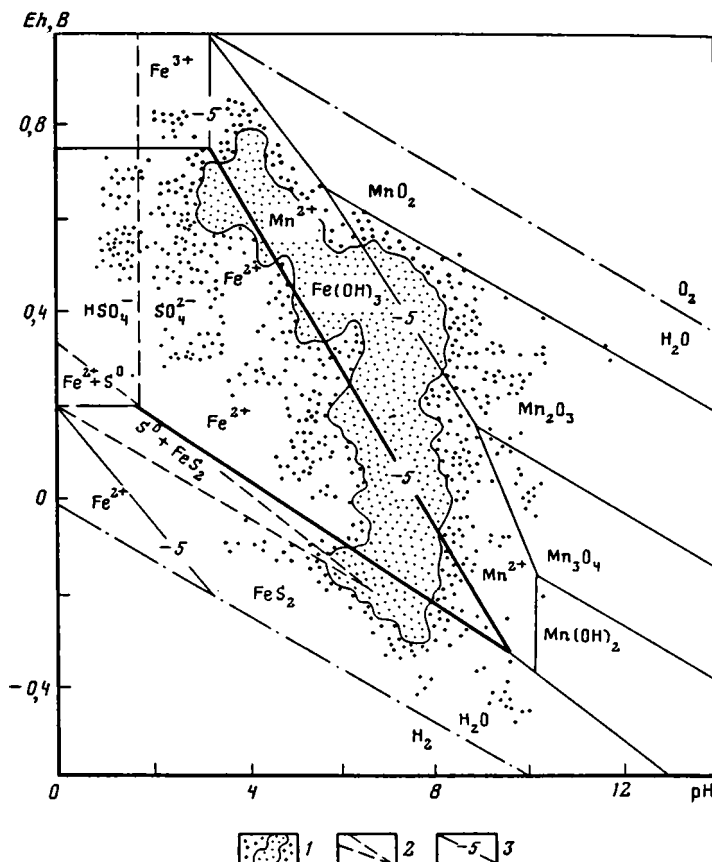


Рис. 11. Распределение окислительно-восстановительных параметров растворов земной коры [Баас-Беккинг и др.; 1963], нанесенное на термодинамические поля устойчивости соединений S, Fe и Mn (см. пояснения в тексте)

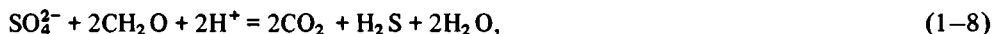
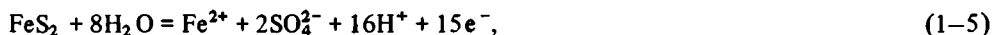
1 — массив точек, сливающихся в единое пятно; 2 — границы форм S при $T = 25^\circ\text{C}$ и $\Sigma S = 10^{-3}$ моля; 3 — равновесные границы; цифры на линиях — логарифмы активностей ионов Fe и Mn

бо теоретическую картину распределения парциальных давлений кислорода, связанного с водой в реакции (1–1). В реальных условиях морские, озерные или речные воды, находясь в состоянии, близком к насыщению кислородом относительно воздушного $\text{P}_{\text{O}_2} \sim 0,21$, по замеренным Eh – pH -параметрам оцениваются весьма низкими значениями парциального давления кислорода — 10^{-40} – 10^{-30} . Другими словами, наличие в растворе того или иного количества кислорода еще не определяет характера окислительно-восстановительной системы, т.е. невозможно однозначно сказать, будет ли в ней трехвалентный марганец окисляться до четырехвалентного, или двухвалентное железо до трехвалентного, или элементарная сера до шестивалентного состояния.

Используя огромный аналитический материал (более 6000 данных), Л.Г.М. Баас-Беккинг с сотрудниками [1963] попытались выявить доминирующие окислительно-восстановительные системы в растворах различного происхождения. В этой одной из самых обширных сводок по окислительно-восстановительным параметрам были показаны пределы колебаний pH и Eh природных сред, а точечный график (рис. 11) с тех пор стал цитироваться как классический во всех крупных работах по геохимии. В числе важнейших выводов Л.Г.М. Баас-Беккинг с соавторами отмечают как непреложный факт непосредственное участие различных бактериальных культур в стабилизации экстремально окислительных или восстановительных обстановок, а также в под-

держании предельно кислой или щелочной среды. По мнению исследователей, несмотря на значительный разброс точек, Eh — pH -параметры определяются главным образом реакциями фотосинтеза, бактериального дыхания и окисления—восстановления в системах с железом и серой.

На рис. 11 мы попытались конкретизировать последний вывод, нанеся на точечный график Л.Г.М. Баас-Беккинга с соавторами поля устойчивости соединений S, Fe, Mn — переменновалентных элементов, которые в силу своей распространенности достигают равновесных концентраций с твердой фазой во многих типах природных растворов. Теоретической основой построения полей устойчивости служил весьма характерный для осадочных пород цикл реакций между соединениями, содержащими Fe, S и O:



Поля устойчивости соединений марганца нанесены искусственно, без учета их взаимодействия с окислами железа, причем, так же как и для железа, за активную концентрацию иона марганца принята величина 10^{-5} моля. На самом деле соотношение $[Fe^{2+}] : [Mn^{2+}] = 1$ в природных растворах практически не встречается.

Из диаграммы видно, что генеральная совокупность точек отчетливо рисует как минимум две стабильные потенциалзадающие системы. Одна из них — "железоокисная" — описывается линией $Eh = 1,057 - 0,177pH - 0,059\lg[Fe^{2+}]$ (реакция (1-7)) при активных концентрациях железа $10^{-5} - 10^{-6}$ моля и значительном диапазоне $pH = 3,0 - 8,5$. Другая — "серная" — проявляет себя в более узком интервале: $pH = 5 - 8$ — и тяготеет к полю устойчивости элементарной серы, целиком находясь в поле сульфида железа. Между устойчивыми потенциалзадающими системами располагаются две метастабильные области. В исключительно кислой среде ($pH = 0 - 3,5$), формируемой окисляющимися сульфидами (реакция (1-5)), потенциалзадающей является электронная реакция (1-6). Если кислотные условия не препятствуют существованию иона трехвалентного железа, то значение окислительно-восстановительного потенциала зависит только от отношения активностей $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$:

$$Eh = 0,760^1 + 0,059 \lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) \quad (T = 25^\circ).$$

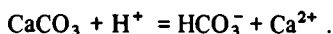
При малой величине этого отношения, например $10^{-8} - 10^{-7}$, Eh -потенциалы колеблются в интервале 290—350 мВ; в случае равновесия $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] - Eh = 760$ мВ. Более высокие потенциалы (800—850 мВ) образуются в довольно редкой ситуации, когда $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$.

В этой метастабильной области распределение Eh -потенциалов очень слабо реагирует на изменение концентраций водородного иона, да и то лишь при приближении к граничному значению pH , при котором выпадает в осадок гидрат окиси железа. На этой границе Eh -потенциалы стабилизируются и при подщелачивании среды уже полностью соответствуют буферной реакции (1-7), которая становится потенциалзадающей.

Вторая метастабильная область расположена в интервале $pH = 6,5 - 8$ и характеризуется размахом $Eh = 400 - 500$ мВ, причем большая группа точек лежит в простран-

¹ Стандартный потенциал реакции усреднен, исходя из данных, приводимых в различных публикациях (от 0,750 до 0,771 В), и в соответствии с собственными экспериментальными определениями автора.

ве либо между серным и железозоксидным окислительно-восстановительными барьерами, либо выше железозоксидного. Создается впечатление, что в этой части диаграммы между параметрами Eh и pH также не существует функциональной связи, однако дело обстоит гораздо сложнее. Если построить вариационный график распределения значений pH , то пик максимума встречаемости попадает на величины $pH = 7,2 - 7,3$. Этот максимум хорошо согласуется со среднестатистическими данными о содержаниях в природных растворах углекислоты и продуктов ее диссоциации, которые в контакте с твердыми карбонатами создают мощный буфер по параметру pH . Действие карбонатного буфера основано на том, что образование некоторой концентрации водородного иона (окисление) сопряжено с немедленной его нейтрализацией в реакции на твердом карбонате:



Если же по каким-то причинам возрастает щелочность, происходит обратный процесс — выделение в твердую фазу $CaCO_3$; при этом pH изменяется в узком промежутке и зависит в основном от температуры и суммы карбонатных компонентов в растворе (об этом более подробно в разделе "Карбонатная система"). Именно поэтому в забуференных по pH окислительно-восстановительных реакциях электронно-протонный обмен выражен только изменением Eh -потенциалов.

Особый интерес вызывают морские и океанические воды. При среднем pH около 8 диапазон изменения Eh -потенциалов значителен: 300—450 мВ. В некоторых случаях придонные растворы и поровые воды красных океанических глин характеризуются максимальными для щелочной обстановки значениями $Eh = 500-520$ мВ. Эти экстремальные потенциалы в осадках можно сравнительно легко объяснить достижением равновесия в марганцевой потенциалзадающей системе $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn_2O_3 \cdot MnO_2$. Но в водах открытого моря, где концентрация Mn^{2+} редко превышает 0,002 мг/л, вряд ли можно допускать стабилизирующее влияние марганцевой системы, поскольку растворы не содержат окислов марганца.

Вероятнее всего, морская вода находится под влиянием железозоксидной потенциалзадающей системы. Железо в морской воде (0,01 мг/л) находится в состоянии тонкодисперсного гидрата окиси и привносится в акваторию мутьевыми и воздушными потоками. Контакт с органическими взвесями, $Fe(OH)_3$ частично восстанавливается (разумеется, при участии микроорганизмов):



а при удалении с поверхности органического вещества ион двухвалентного железа снова окисляется кислородом морской воды до $Fe(OH)_3$. Реакции $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)_3$ на частицах органического вещества протекают в тонких пленочных объемах в условиях слабодисперсной — кислой среды, хотя морской раствор в целом имеет щелочной характер. Получается ситуация, аналогичная рассмотренной выше применительно к карбонатному буферу. Электронный обмен создает достаточно высокий потенциал, ориентируясь на кислую среду пленок, где происходит окислительно-восстановительная реакция, а pH основной массы раствора контролируется совсем другими компонентами, которые находятся за пределами реакционных объемов.

В искусственных незабуференных растворах Eh -потенциал реакции окисления двухвалентного иона железа в точности следует за изменением кислотности (см. рис. 10). Подкисляя (HCl) или подщелачивая (NaOH) открытый на атмосферу раствор с определенной концентрацией Fe^{2+} , удается воспроизвести расчетные уровни Eh — pH для окислительно-восстановительных реакций $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe(OH)_3$ и реакции гидролиза:

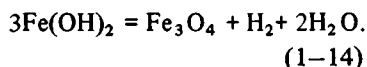


Сама по себе реакция (1-13), не являясь окислительно-восстановительной, резко изменяет Eh -потенциал раствора благодаря тому, что гидрозакись железа при малом дос-

Рис. 12. Эксперименты по титрованию щелочью кислых железосодержащих растворов, открытых на атмосферу (две дублированные пробы)

Условия: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{нач}} = 10^{-1}$ моля, $\Sigma S = 10^{-3}$ моля, в качестве восстановителя применялось $\text{FeS}_{\text{ТВ}}$

тупе кислорода разлагается на магнетит и молекулярный водород:



С появлением в растворе свободного водорода параметры Eh — pH ориентируются вдоль линии устойчивости воды $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, а при быстром образовании гидрата закиси железа за счет избытка щелочи наблюдается метастабильная ситуация, когда точка Eh — pH некоторое время находится ниже этой линии.

Эксперименты по титрованию щелочью кислых железосодержащих растворов, открытых на атмосферу, фактически моделировали поведение растворов окисляющего сульфидного месторождения. Рассматривались три ситуации, наблюдаемые в природных условиях: 1) кислые растворы находятся в контакте с неокисленными сульфидами; 2) кислые растворы выходят за пределы рудного тела и насыщают бескарбонатные породы; 3) кислые растворы контактируют со слабокарбонатными (CaCO_3) породами.

В первом случае (рис. 12) кислый раствор двухвалентного железа, куда было добавлено несколько кристаллов FeS , выдерживался несколько часов в закрытой посуде, а затем производилось медленное титрование щелочью (NaOH) с одновременным замером Eh — pH . При $pH=4$ раствор был проанализирован на содержание сероводорода, концентрации которого в двух сдублированных пробах оказались $\approx 10^{-3}$ моля.

Тренд изменения Eh -потенциалов по pH в растворах, где восстановителем служил FeS , имел весьма характерный облик. В интервале $pH = 1,5-5$ потенциалзадающей являлась система $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0$, о чем свидетельствуют точки, не выходящие из поля устойчивости элементарной серы. После $pH = 5$ более "загруженной" становится система $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$, но на весьма короткое время, так как при достижении $pH = 7,0-7,2$ начинается интенсивное образование гидрата закиси железа (реакция (1-13)). Одновременно в показаниях Eh проявляется действие реакции (1-14). Потенциалы под действием свободного водорода резко снижаются, что неудивительно, так как граница $\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ находится ниже уровня устойчивости воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Приведенная модель имеет значительные геохимические следствия. Известно, что свободный водород обнаруживается в растворах окисления многих сульфидных месторождений, главным образом тех, которые локализованы в бескарбонатных вулканогенно-осадочных или магматических породах [Щербakov, 1974]. Так, в пределах медноколчеданных месторождений Северного Кавказа водород повсеместно присутствует в составе кислых вод (табл. 12), выделения его весьма значительны — 800 л/сут (скв. 27, Худесское месторождение [Щербак, 1966]).

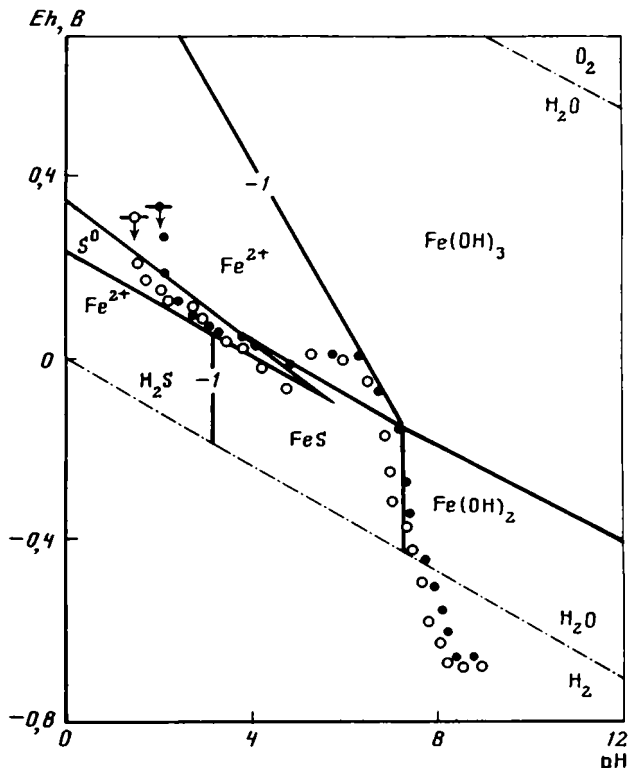


Таблица 12
Состав газов, растворенных в кислых рудничных водах,
Худесского медноколчеданного месторождения [Шербак, 1966], % об.

Место отбора пробы	N ₂	O ₂	Ar	CH ₄	H ₂	CO ₂
Штольня № 7						
Скв. 14	84,88	4,2	—	—	10,75	4,37
Скв. 27	51,40	0,4	0,75	Сл.	42,20	6,00
Скв. 2	12,40	4,4	—	0,5	82,60	4,05
Штрек 1	49,10	—	0,75	Сл.	44,50	5,40
Скв. 30	49,50	0,0	—	Сл.	44,10	6,40

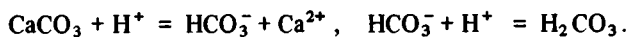
При окислении полиметаллических сульфидных месторождений в составе газов часто появляется сероводород. Это свидетельствует о реакциях моносulfидов типа PbS, ZnS, FeS с кислыми водами (pH = 1–2), образующимися главным образом в процессе окисления дисульфидов — FeS₂ и FeCuS₂.

Что касается свободного водорода, то его образование непосредственно не ассоциируется с ультракислой обстановкой (см. рис. 12). Предположение о присутствии в сульфидах тонкодисперсного металлического железа [Шербак, 1966], которое при кислотной обработке дает свободный водород, на наш взгляд, малообосновано. Генерация водорода из гидрозакаиси железа — процесс более вероятный. Он происходит в периферийных частях реакционной зоны, где нейтрализовавшиеся растворы сбрасывают в осадок Fe(OH)₂, который разлагается с выделением водорода, а подвижный водород устремляется к поверхности и насыщает не только кислые воды, сосредоточенные в объеме окисленных руд, но и зону аэрации над месторождением.

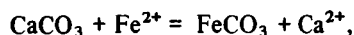
Случай, когда воды окисления сульфидных месторождений отрываются от сульфидов, попадая в толщу бескарбонатных пород, смоделирован экспериментом, изображенным на диаграмме Eh—pH (рис. 13). Учитывались два варианта: 1) породы содержат несulfидный восстановитель — органическое вещество; 2) породы имеют свободный контакт с кислородом атмосферы (восстановителя нет).

Результаты эксперимента не требуют особых комментариев. Присутствие восстановителя не позволяет железоокисной системе стабилизироваться из-за невозможности окисления Fe²⁺. Второй же вариант дает четкое согласование Eh с pH и концентрацией Fe²⁺ в железоокисной потенциалзадающей системе вплоть до pH, соответствующих образованию гидрозакаиси железа. Далее, как и в экспериментах, где восстановителем служил FeS, раствор попадает под влияние водородной потенциалзадающей системы, о чем свидетельствует расположение точек вдоль линии нижнего предела устойчивости воды.

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда нейтрализация кислых вод осуществляется твердым карбонатом (рис. 14): 1) без восстановителя; 2) с органическим восстановителем (аскорбиновая кислота); 3) с сульфидным восстановителем (FeS). Попадая в контакт с CaCO₃ или CaMg(CO₃)₂, раствор окисления быстро нейтрализуется и достигает предельного насыщения по углекислоте:



Обычно высокие содержания двухвалентного железа в рудничных водах ([Fe²⁺] > 10⁻³ моля) способствуют тому, что сидерит становится более стабильной минеральной фазой по сравнению с кальцитом, о чем красноречиво свидетельствует величина константы реакции:



$$K_{25^\circ\text{C}} = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{2,317}.$$

(1–15)

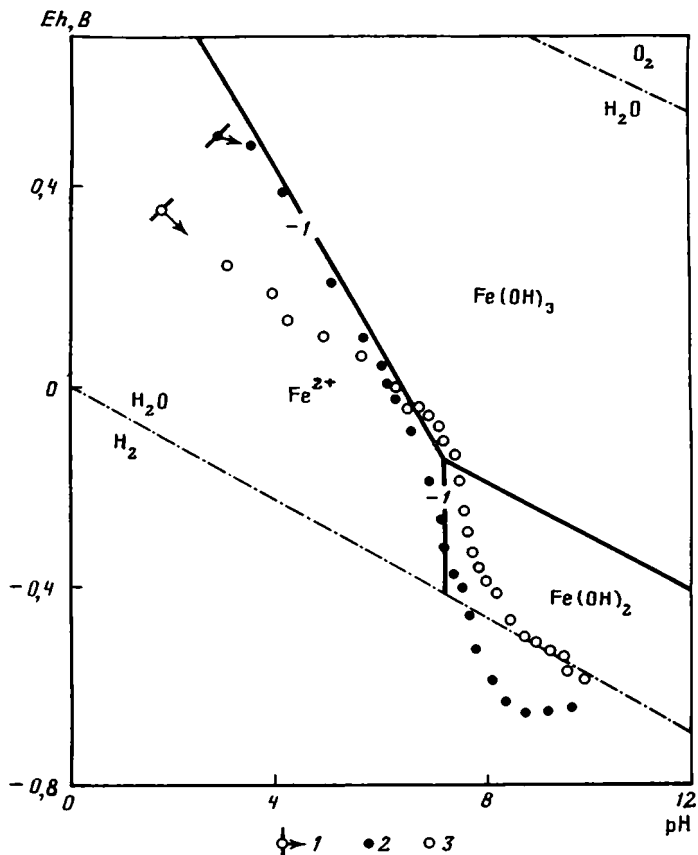
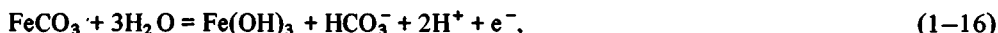


Рис. 13. Эксперименты по титрованию щелочью кислых железосодержащих растворов

Условия: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{нач}} = 10^{-1}$ моля; 1 — начало титрования; 2 — без восстановителя; 3 — с восстановителем (аскорбиновая кислота)

Но в условиях зоны кислородного гипергенеза устойчивость сидерита определяется не реакцией (1–15), а окислительной реакцией Fe^{2+} по отношению к окислам:



выраженной линией $Eh = 1,076 - 0,118 \text{ pH} + 0,059 \lg[\text{HCO}_3^-]$ ($T = 25^\circ\text{C}$).

При отсутствии восстановителей (см. рис. 14, группа точек 1) сидерит не образуется, а окислительно-восстановительная система ориентируется на реакцию (1–7), в целом соответствующую железоокисной "зависимости" Eh – pH . Органический восстановитель способствует образованию сидерита и стабилизирует положение точек Eh – pH в поле FeCO_3 , пока pH не превысит значение 7,5 (группа точек 2). Положение сидерита становится наиболее устойчивым в присутствии сульфида (группа точек 3) или свободного водорода; тогда его преобразование в окисел возможно лишь в сильнощелочной среде.

Однако природная обстановка окисления сульфидного месторождения гораздо сложнее экспериментальных моделей. Кислотность среды в очаге окисления обычно выдерживается на уровне $\text{pH} = 1-4$, при котором сидерит неустойчив даже при очень больших активных концентрациях железа ($[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ моля). В этих условиях углекислота находится в недиссоциированном состоянии, и поэтому влияние общего давления хотя и сказывается на концентрации CO_2 в растворе, но не определяет устойчивости сидерита, образование которого возможно лишь при $\text{pH} > 4$.

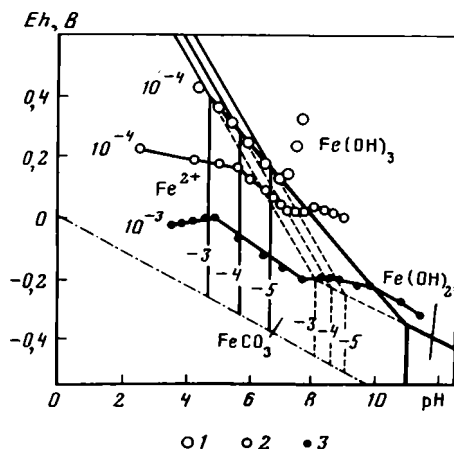


Рис. 14. Эксперимент, моделирующий нейтрализацию кислых железосодержащих растворов твердым карбонатом в контакте с атмосферой

1 — без восстановителя; 2 — с органическим восстановителем (аскорбиновая кислота); 3 — с сульфидным восстановителем (FeS); цифры на линиях — логарифмы активности $[Fe^{2+}]$ при $T = 25^\circ C$

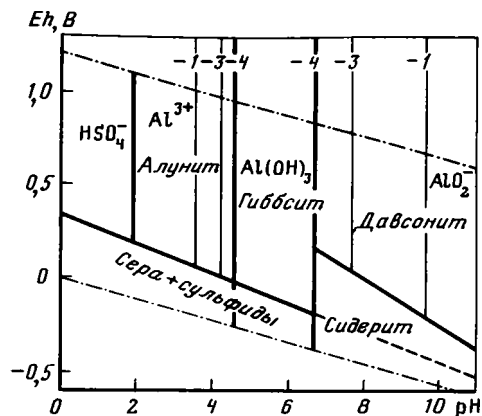


Рис. 15. Диаграмма полей устойчивости алюмосодержащих соединений

Поля соединений серы и сидерита нанесены условно; цифры на линиях — логарифмы активности Al при $t = 25^\circ C$

В зоне окисления, помимо железа, мобилизуется целый ряд других элементов, прямо или косвенно ответственных за кислотные свойства среды или реагирующих на изменение концентрации водородного иона. Среди них ведущее место принадлежит алюминию и кремнию.

Алюминий образует истинные растворы высокой концентрации в кислом интервале pH, где он существует в виде иона Al^{3+} , фторидных и гидросокомплексов, а также в щелочном интервале pH в виде алюминат-иона. На рис. 15 изображена диаграмма, в основе которой лежит распределение активных концентраций Al^{3+} и AlO_2^- относительно твердой фазы гидрата окиси алюминия (положение других минеральных фаз нанесено условно, поскольку произвести расчет для таких минералов, как алунит или давсонит, не представляется возможным из-за отсутствия точных термодинамических данных).

Поле стабильности гидрата окиси алюминия занимает пространство, ограниченное значениями $pH = 4,5 - 6,7$ при $[Al^{3+}] = [AlO_2^-] = 10^{-4}$ моля. Хотя образование $Al(OH)_3$ не зависит от величины окислительно-восстановительного потенциала, есть основание предполагать, что в природных растворах расположение точек Eh—pH должно соответствовать уровню железозакисной системы.

В кислых растворах окисления сернистых соединений алюминий может достигать значительных концентраций, причем, сопоставляя их с концентрациями железа, можно сделать определенные выводы относительно характера окислительной реакционной зоны. Источники основной массы алюминия и железа различны. Если алюминий поставляется комплексом алюмосиликатов, то экстремально высокие содержания железа в кислых растворах обеспечиваются сульфидами или окислами.

Там, где сернокислые растворы формируются в ходе реакций окисления SO_2 , SO_3 , H_2S , S^0 , алюминий либо сопоставим, либо преобладает над железом. Таковы ультракислые источники современных фумарольных полей: речка Юрьева, о. Парамушир — $Al^{3+} = 1023$ мг/л, $Fe_{об.ш} = 607$ мг/л; источник в кратере вулкана Кава Иджен (Индонезия) — $Al^{3+} = 1258$ мг/л, $Fe_{об.ш} = 304$ мг/л; ручей Банджипати (там же) — $Al^{3+} = 5047$ мг/л, $Fe_{об.ш} = 1778$ мг/л; кислый источник вблизи "Лимонитового каскада",

Т а б л и ц а 13

Химический состав вод окисления сульфидного месторождения Берегово, г/л

pH	Eh, мВ	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂
1,95	+595	0,664	1,032	0,723	0,3	0,26	0,048	7,54	0,059
2,35	+625	0,061	0,10	0,239	0,12	0,09	0,028	1,76	0,035
1,85	+665	0,335	4,143	2,57	0,24	0,70	0,043	18,69	0,089
1,80	+690	0,335	5,19	3,27	0,2	0,39	0,061	18,22	0,068

П р и м е ч а н и е. Полевые определения; Na⁺, K⁺ не анализировались; качественно определены Cu, Zn, Pb.

о. Игуруп — Al³⁺ = 79 мг/л, Fe_{общ} = 43 мг/л; р. Грязная, о. Игуруп — Al³⁺ = 268 мг/л, Fe_{общ} = 397 мг/л [Зеленов, 1972].

Если же химический состав растворов определяется окислением твердых сульфидов (FeS₂, CuFeS₂, ZnS, PbS), то железо накапливается в большем количестве, чем алюминий (табл. 13). Например, рудничные воды упоминавшегося Худесского меднокол-

чеданного месторождения имеют состав $M_{5-26} \frac{SO_4 100}{Fe 60 Al 21 Ca 15}$, а воды Южно-Гайс-

кого месторождения (Средний Урал) $M_{63} \frac{SO_4 88 HSO_4 12}{Fe 64 Al 15}$ [Шербаков, 1974].

Осаждения железа и алюминия из нейтрализующегося кислого раствора на первый взгляд процессы независимые, разграниченные уровнем pH; однако существует целый ряд взаимодействий, где эти элементы имеют точки соприкосновения. В кислородной среде при pH > 2,5 высаживается основная масса гидрата окиси железа:



При этом нейтрализация раствора заметно сдерживается, поскольку в продуктах реакции (1-17) выделяется ион водорода. Но сама по себе нейтрализация в бескарбонатных породах есть не что иное, как взаимодействие H⁺ с алюмосиликатными породообразующими минералами; поэтому, чем дольше действует кислотный буфер Fe³⁺—Fe(OH)₃, тем больше в раствор поступает Al³⁺:



Схематизированная реакция нейтрализации (1-18) вовлекает в сферу взаимодействий еще один важный член окисной системы — SiO₂.

В алюмосиликатах энергия связи Al—O (не говоря уже об одно-двухвалентных катионах) гораздо меньше таковой Si—O. Это позволяет предполагать, что разрушение структуры алюмосиликата происходит по энергетически ослабленным связям через обмен K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ на H⁺, а "оголенные" тетраэдры SiO₂ гидролизуются (SiO₂ · H₂O) и в таком же виде переходят в раствор [Келлер, 1983].

Вопросы, связанные с растворимостью кремнезема, по-прежнему остаются актуальными, несмотря на большое число проведенных и проводимых экспериментальных работ. Не вникая в детали, отметим, что неоднозначность выводов о большей или меньшей величине растворимости SiO₂ в растворах различной минерализации, pH и температуры, скорее всего, объясняется неопределенностью в постановке самой задачи. В "чистой" системе гель кремнезема—вода, управляя температурой, можно получить насыщенные и пересыщенные растворы монокремниевой кислоты. Последние представляют собой устойчивые коллоиды полимеризованной H₄SiO₄, равновесие которой относительно молекулярно растворенной формы достигается исключительно медленно. Пересыщенные растворы кремнезема могут существовать в течение нескольких месяцев, прежде чем избыток SiO₂ коагулирует и весь полимеризованный кремнезем перейдет в монокремневую кислоту. Отсюда становится ясным, почему даже в "чистой"

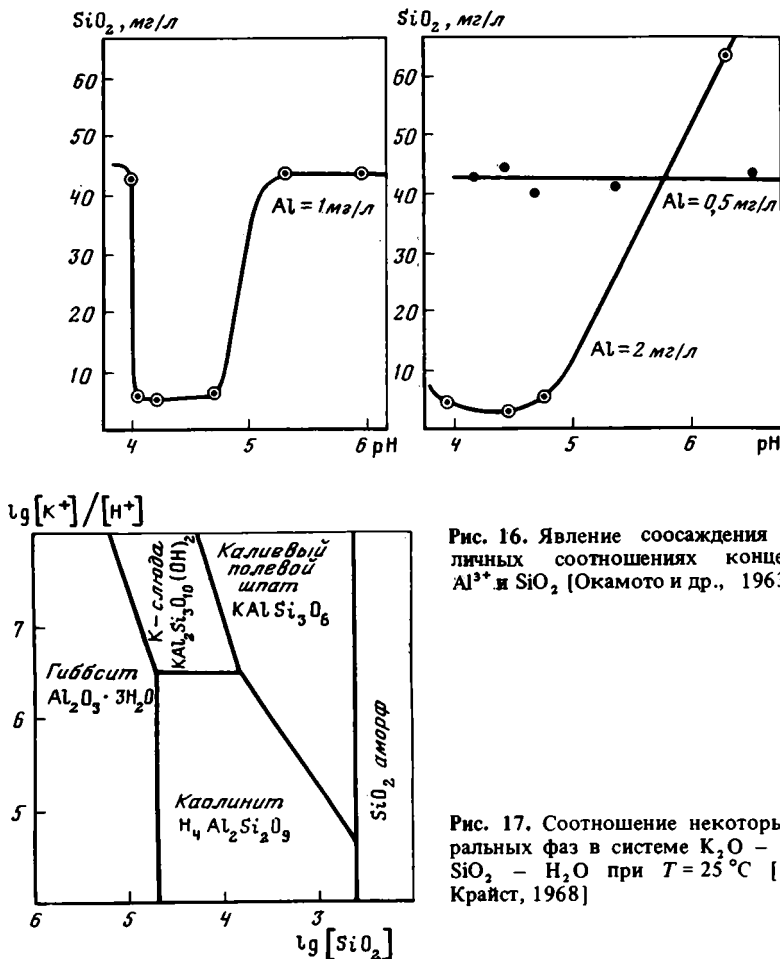


Рис. 16. Явление соосаждения при различных соотношениях концентраций Al^{3+} и SiO_2 [Окамото и др., 1963]

Рис. 17. Соотношение некоторых минеральных фаз в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ [Гаррелс, Крайст, 1968]

лабораторной модели растворимость SiO_2 определена интервалами: $(50-80) \cdot 10^{-4}\%$ при $T = 0^\circ\text{C}$, $(100-140) \cdot 10^{-4}\%$ при $T = 25^\circ\text{C}$, $(360-420) \cdot 10^{-4}\%$ при $T = 100^\circ\text{C}$ [Краускопф, 1963]. И все же если для чистого геля кремнезема различными авторами даются близкие цифры растворимости, то по отношению к другим, более сложным соединениям кремния (в сочетании с Al, Fe, Ca, Mg) таких цифр или не существует, или они в большой степени сомнительны.

Сама же неопределенность в постановке экспериментов по растворимости кремнезема в сложных растворах заключается в том, что заранее неизвестно, относительно какой твердой фазы устанавливается равновесная концентрация SiO_2 . В этом смысле поучительны результаты опытов Г. Окамото и др. [1963]. Вводя в раствор кремнезема небольшие концентрации Al^{3+} , эти исследователи констатировали соосаждение полимеризованной SiO_2 в диапазоне $\text{pH} = 4-5$ (рис. 16), причем этот эффект наблюдался лишь при определенном соотношении $\text{Al}^{3+} : \text{SiO}_2 \approx 1 : 45$.

Большие или меньшие концентрации Al^{3+} не оказывали на SiO_2 соосаждающего воздействия в этом интервале pH . Однако в нейтральной и щелочной обстановке, где SiO_2 присутствует в молекулярно диспергированном состоянии, для соосаждения необходимы уже значительные концентрации Al^{3+} ($\text{Al}^{3+} : \text{SiO}_2 = 1 : 4$). Г. Окамото и др., обсуждая полученные результаты, совершенно справедливо обратили внимание на катализационные моменты в полимеризации и деполимеризации растворов крем-

некислоты. Отметив роль алюминия в уменьшении скорости деполимеризации коллоидального кремнезема, они сделали предположение, что SiO_2 , однажды осажденный алюминием, устойчив к воздействию воды даже при очень больших значениях pH. Но если это так, тогель SiO_2 с примесью алюминия является уже иным соединением, нежели "чистый" $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Причина "экранирующего" воздействия Al^{3+} , Fe^{3+} и некоторых других катионов на устойчивость геля SiO_2 однозначно не выяснена. Можно только предполагать существование "каолинитового" защитного слоя в случае с алюминием или пленок окислов железа, стабилизирующих гидратную оболочку SiO_2 .

Важно другое — для большинства кремнесодержащих соединений строгое понятие "растворимость", по-видимому, отсутствует. Алумосиликаты растворяются совершенно по иному принципу, чем простые диссоциирующие соли типа хлоридов, сульфатов или карбонатов.

В растворении алумосиликатов просматривается стадийность выноса катионов в соответствии с прочностью их связи в кристаллической решетке. Отсюда следует вывод о необратимости процесса, т.е. об отсутствии термодинамического равновесия между твердым соединением и суммарной активностью катионов в растворе, поскольку по мере разрушения алумосиликата его собственный состав претерпевает изменение и не соответствует первоначальному. Одновременно с деструкцией алумосиликата происходят преимущественно контактные (пленочные) реакции новообразования сложных гидратов $\text{Si}-\text{Al}-(\text{OH})_4$. Последние изолируют исходный алумосиликат от окружающего гравитационно подвижного раствора, который, как правило, недосыщен по отношению к новообразованной фазе, хотя под пленкой равновесие соблюдается.

Существует множество попыток рассчитать устойчивость алюмо-кремнесодержащих соединений для низких температур и давлений. В частности, диаграмма Г.М. Гаррелса

и Ч.Л. Крайста [1968], построенная в координатах $\frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}$ — H_4SiO_4 , наглядно демон-

стрирует взаимоотношение калиевой слюды, калиевого полевого шпата и каолинита с крайними фазами — гиббситом и аморфным кремнеземом (рис. 17). Желая подтвердить геологическую значимость диаграммы, Г.М. Гаррелс и Ч.Л. Крайст нанесли на нее координаты точек для подземных вод, насыщающих толщу аркозовых песчаников, которые целиком состоят из калиевого полевого шпата. В результате оказалось, что практически все точки (более 40), кроме одной-двух, "легли" в поле устойчивости каолинита. Отмечая этот факт, авторы констатируют, что состав значительной части подземных и речных вод не выходит за рамки устойчивости каолинита, хотя эти воды омывают различные породы.

Эффект "несбиваемости" расчетных и реально существующих обстановок убедительно свидетельствует о неравновесном характере деструкции алумосиликатов. В этих реакциях наряду с ионными формами H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} принимают участие комплексные CaOH^+ , MgOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, молекулярные H_4SiO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и полимерные агрегированные формы $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последние, являясь поверхностно-активными веществами, создают неравновесную (по катионам) среду, во-первых, из-за исключительной сорбционной способности, во-вторых, из-за того, что в пленочном виде они представляют собой избирательно проницаемые "фильтры" для катионов.

Наибольшая устойчивость гидратных полимеров Fe, Al и особенно Si [Окамото и др., 1963] наблюдается в кислой—слабокислой обстановке при переходе раствора в пересыщенное состояние. Следует, однако, оговориться, что среди перечисленных полимеров единственно стабильным является $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Если рассматривать полимер $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как полупроницаемую "мембрану" на поверхности разрушаемого алумосиликата, то становится понятным, почему в кислой и динамически подвижной среде каолинит представляет собой наиболее распространенное новообразование. Ион водорода в силу своей активности свободно проходит через эту "мембрану" и постепенно вытесняет щелочные и щелочноземельные катионы алю-

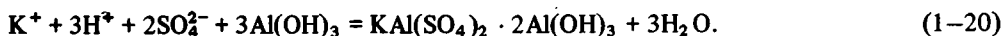
моносиликата, которые выносятся за мембрану и в дальнейшем, соединенные с другими лигандами (HCO_3^- , SO_4^{2-}), не способны возвратиться через "полимерный барьер". В связи с этим реакция становится необратимой.

При оптимальном содержании алюминия по отношению к SiO_2 "мембрана" постепенно преобразуется в каолинитовые пакеты. Но в ультракислой обстановке, характеризующейся присутствием свободной серной кислоты и $\text{pH} = 0-2$, алюминий также выносится за пределы разрушающегося алюмосиликата и не задерживается "мембраной" SiO_2 . По-видимому, для образования каолинитового пакета требуется частично гидратированная форма $\text{Al}(\text{OH})_3^+$, но избыток H^+ способствует преобладанию в растворе формы Al^{3+} . В этом случае независимо от исходного состава алюмосиликата в реакционной зоне остается только гель SiO_2 .

Вынос алюминия (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3^+$) кислыми растворами осуществляется довольно свободно до $\text{pH} = 3,5-4$. На этом рубеже происходит активное образование гидрата окиси алюминия и pH на некоторое время стабилизируется буферным эффектом реакции:



Однако если концентрирование алюминия сопровождается активным испарительным процессом (зона аэрации, высокая температура), то благодаря избыточным количествам сульфата и щелочей (K , Na) нередко достигается насыщение по хорошо растворимым алюмосульфатным кристаллогидратам типа $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В таких условиях нераскислизованный $\text{Al}(\text{OH})_3$ перерабатывается в устойчивую форму основной соли сульфата алюминия — алуни́т:



Эксперименты показывают, что в присутствии больших количеств сульфата и при pH , близких 3,5 — 4, реакция (1-20) имеет необратимый характер, хотя протекает чрезвычайно медленно при низких температурах. В кипящем растворе быстрее образуется кристаллогидрат $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании до 120°C теряет воду, превращаясь в слабо растворимый алуни́т. Но в природных условиях вряд ли большие скопления алуни́та могли сформироваться из первичных кристаллогидратов. Для этого требуются необычно жесткие температурные условия практически на поверхности земли. Более вероятны первоначальное высаживание из нейтрализующихся кислых растворов гидрата окиси алюминия и медленная его раскислизация в алуни́т под действием SO_4^{2-} и K^+ , Na^+ . Частое присутствие в алуни́тах тонкодисперсного гидрата окиси железа говорит в пользу этого предположения, так как гели $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ мигрируют и осаждаются вместе (например, в устьях рек Юрьева и Грязной на Курильских островах). Вместе с тем в алуни́тах могут наблюдаться и минимальные количества окислов железа и хемогенного SiO_2 . Тогда наиболее реальной представляется модель "фильтрации" нейтрализующихся ультракислых растворов через поровое пространство измененных пород, при которой в первую очередь сбрасывается избыток SiO_2 , затем при $\text{pH} = 1,7-2,5$ — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и SiO_2 (соосаждение кремнезема гелем гидроокисла железа), а в приближении к уровню pH , где возможна садка $\text{Al}(\text{OH})_3$, в растворе кроме алюминия, остаются только легко мигрирующие в этой среде катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.

С теоретических позиций присутствие алуни́та в измененных породах следует считать проявлением максимально кислого гипергенного процесса. Независимо от того, задается ли кислотность сернистыми газами гидротерм или окислением сульфидов в холодных условиях, активное перераспределение алюминия происходит при непосредственном влиянии кислорода воздуха, т.е. в зоне гипергенеза. Правда, кислый бескислородный метасоматоз, где реагентами служат галогеноводородные кислоты (HCl , HF), безусловно, проявляет себя в контакте осадочных пород с остывающей магмой. Но по времени действия и объему переработки пород "хлористоводородный" и "серно-кислотный" процессы явно несопоставимы — хотя бы потому, что первый ограничен

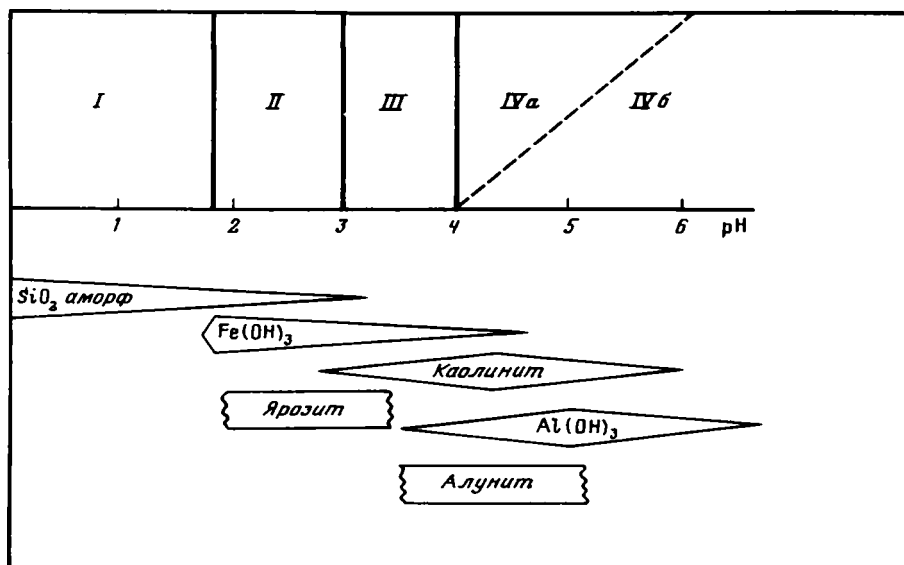


Рис. 18. Схема последовательности минералообразования из ультракислых термальных растворов при медленной их нейтрализации (см. пояснения в тексте)

пространством и интервалом температур, второй действует вне температурных ограничений; к тому же кислый реагент H_2SO_4 мощнее и достигает более высоких концентраций, чем бескислородные кислоты HCl и HF .

Из вышеизложенного видно, что сернокислотная переработка пород, осуществляемая гидротермальными или холодными растворами окисления сернистых соединений, должна создавать определенную минеральную зональность, которая во многом опирается на pH среды.

Независимость миграционных свойств кремнезема от кислотности, подтвержденная экспериментами, делает эту зональность особенно контрастной в ультракислой обстановке ($\text{pH} = 0-2$), где все другие соединения нацело выносятся из алюмосиликатов и на любых типах пород формируется зона опалитизации (фумарольные поля современных вулканов).

Прослеживая эволюцию ультракислого раствора до нейтрального, можно выделить несколько минералообразовательных зон, которые будут различаться по мощности и взаимоотношениям между вторичными минералами, но последовательность их по параметру pH сохранится примерно одной и той же (рис. 18).

Зона I отмечается присутствием мономинеральных кремнистых образований, где, помимо аморфной SiO_2 , опала, иногда халцедона и остаточного кварца, нет никаких других ни первичных, ни вторичных минералов.

В зоне II продолжающемся процессе окремнения начинает сопутствовать фиксация в окисных формах трехвалентного железа. Кремнистые породы приобретают бурую окраску, по пустотам нередко наблюдается ярозит и мономинеральный гематит. Смена ультракислых условий кислыми условно может быть определена средой формирования каолинита, при которой кислотность не препятствует присутствию алюминия в форме $\text{Al}(\text{OH})_3^+$. По-видимому, эта граница расположена в пределах $\text{pH} = 3 \pm 0,5$ и существенным образом зависит от концентрации Al^{3+} в растворе.

В зоне III каолинит является преобладающим вторичным минералом, который образуется как контактным (метасоматическим), так и гидрогенным (реакция полимеров SiO_2 с $\text{Al}(\text{OH})_3^+$ в растворе) способом.

Кислотные условия зоны IV соответствуют ограничению миграции алюминия (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) и полному осаждению его в форме $\text{Al}(\text{OH})_3$. Однако доминантная

минерализация этой зоны вряд ли определяется окисными соединениями алюминия — бемитом, гиббситом или диаспором. Если исходные породы содержат еще достаточное количество неизмененных алюмосиликатов (а это значит и SiO_2), то сильную конкуренцию $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет каолинит (зона IVa). Если SiO_2 в растворе мало и $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпал в виде геля (пустоты, трещины, грязевые котлы и фумарольные озера на поверхности), то избыток SO_4^{2-} и щелочей K^+ , Na^+ приводит к переработке гидрата окиси алюминия в более кислотоустойчивую форму — алунит (зона IVб).

Береговская зона гидротермального изменения (Береговское холмогорье) расположена в южной части Мукачевской впадины и приурочена к Чоп-Вышковскому антиклинальному поднятию. Неоген здесь представлен практически полным разрезом от гольцета до плейстоцена. В основании на базальных конгломератах залегают морские гольцетские липаритовые кристалло-витрокластические алевро-псаммитовые, псефитовые или агломератовые туфы и ксенотуфы мощностью до 400 м. Нижний тортон в Береговском районе практически отсутствует, лишь иногда в северных участках встречаются линзы (до 15–20 м) мелководно-морских аргиллитов и песчаников, содержащих прослойки гипса или ангидрита. Средний—верхний тортон представлен в нижней части (так называемая "нижняя осадочная толща") плотными темно-серыми и серыми аргиллитами, алевролитами и туфами с редкими прослоями песчаников (до 250 м). На некоторых участках большая часть толщи представляет собой частое переслаивание этих пород, иногда с преобладанием кислых алевро-псаммитовых туфов. Верхняя часть разреза тортона сложена морскими липаритовыми, в основном алевро-псаммитовыми туфами изменчивой мощности от 100 до 650 м, заключающими в себе несколько крупных куполов липаритов и липарито-дацитов.

Разрез сармата, так же как и тортона, состоит из двух пачек: нижней терригенной ("верхняя осадочная толща") и верхней туфогенной. Терригенная пачка сложена в основном аргиллитами, алевролитами с прослоями песчаников и туфов и редко кремнистых яшмовидных пород. Мощность ее изменчива — от нескольких до 170 м, к северу и западу до 350 м. В целом эти отложения образовались в мелководно-морских, относительно удаленных от побережья седиментационных обстановках. На некоторых участках Береговского рудного поля "верхняя осадочная толща" представлена сероцветной или иногда пестрой пачкой переслаивающихся пластичных глин, алевролитов, песчаников или перемытых тефroidных пород. Для них характерны косослоистые текстуры и иногда наличие в том или ином количестве мелких растительных остатков и детрита. Эта пачка залегает с явным размывом на плотных морских аргиллитах и алевролитах сармата или непосредственно на туфах тортона, что объясняет значительные колебания мощности терригенных отложений сармата в пределах Береговского района.

Комплекс первичных генетических признаков позволяет отнести эти отложения к осадкам заливно-лагунной зоны моря. Наличие прибрежно-морских образований дает нам возможность предположить существование в раннем сармате на территории Береговского холмогорья островной суши с довольно сильно изрезанным типом береговой линии. "Верхний горизонт туфов" в центральной части холмогорья представлен липаритовыми алевро-псаммитовыми измененными туфами мощностью от 150 м на востоке до 250 м на западе. По периферии района в его строении значительная доля принадлежит средним по составу вулканитам и прослоям мелководно- и прибрежно-морских глин, алевролитов и песчаников. В верхней части разреза на северо-западе района встречаются известняки и бурые угли (Великая Бегань). Общая мощность сарматских отложений здесь 1200 м. Плиоцен-антропогеновые аллювиальные, пролювиальные, озерные и озерно-болотные терригенные и угленосные отложения мощностью до 300 м окаймляют всю Берегово-Косинскую антиклинальную зону.

В пределах Береговского полиметаллического месторождения породы тортона—сармата полого (5–30°) падают на юго-запад и разбиты большим количеством разломов с амплитудой смещения иногда свыше 100 м. Густая сеть этих тектонических

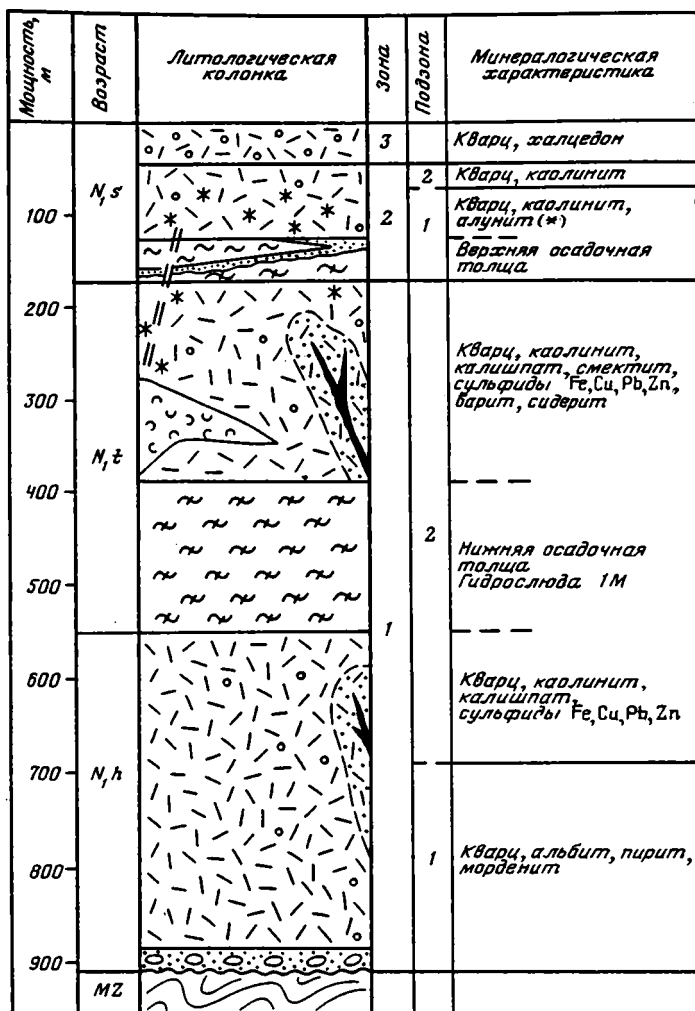


Рис. 19. Литология и минералогические зоны на полиметаллическом месторождении Берегово

нарушений в основном северо-западного и северо-восточного простирания создает очень сложную блоковую структуру района.

Интенсивное и многофазовое воздействие постмагматических термальных растворов привело к сильным вторичным изменениям практически всего 800-метрового разреза неогена в центральной части Берегово-Косинской антиклинали с образованием двух участков полиметаллического оруденения — Береговского и Косинско-Беганьского. Здесь отчетливо намечаются три зоны минерализации, сменяющие одна другую вверх по разрезу [Соболев, Фишкин, 1953; Фишкин, 1958; Лазаренко, 1960; Лазаренко и др., 1963; Малеев, 1964; и др.]: 1) кварц-полевошпат-каолинитовая с полиметаллическим оруденением; 2) кварц-каолинит-лимонит-алунитовая; 3) кварцевая (рис. 19).

Первая зона распространена в нижних частях толщи, охватывая целиком гельветские и тортонские туфогенные отложения. Измененные породы, залегают, как правило, висячих боках тектонических нарушений северо-западного простирания. Форма тел линзовидная, вытянутая; мощность несколько десятков метров. Минерализация кислых туфов проявляется в их интенсивном окварцевании, частичной каолинизации,

замещении плагиоклаза калиевым полевым шпатом и альбитом. По особенностям минерального состава эту зону можно подразделить на две подзоны: нижнюю, где доминирует альбит и часто встречается морденит, и верхнюю, где явным преимуществом пользуется калиевый полевой шпат совместно с каолинитом. Четкая граница между этими подзонами отсутствует.

Рудная минерализация, представленная халькопиритом, пиритом, галенитом, сфалеритом и самородными элементами жильного и крапленного типа, сосредоточена в основном в тортонских липаритовых туфах. Концентрация оруденения явно убывает с глубиной и связана главным образом с верхней калишпатовой подзоной. Здесь широко развиты колломорфные текстуры руд; в больших количествах появляются барит, сидерит, марказит; галенит преобладает над сфалеритом; увеличивается содержание самородных элементов. Кроме того, вся тортонская туфовая толща (особенно верхняя ее половина) в значительной степени смектитизирована (см. рис. 19). Граница распространения смектита неустойчива: в одних блоках она опускается вниз и захватывает туфогенные отложения гельвета, залегающие ниже "нижней осадочной толщи", в других — весь разрез тортона и гельвета сложены лишенными смектита либо свежими, либо калишпатизированными и каолинитизированными липаритовыми туфами. В некоторых случаях, обычно под "верхней осадочной толщей", практически не проникая выше ее по разрезу, смектит находится совместно с каолинитом. Смешанослойных минералов типа смектит-каолинит здесь не обнаружено. Смектитовая ассоциация не встречается ни в нижней, ни в верхней "осадочной толще". В первой из них в больших количествах нами отмечена мономинеральная гидрослюда модификации IM. Во второй толще обычно встречается сложный комплекс глинистых образований: гидрослюда, смектит, хлорит, каолинит с различным количественным соотношением компонентов, но всегда при подчиненном содержании смектита.

Замещение липаритовых туфов происходило не сплошным фронтом, а вдоль отдельных крупных разломов или по зонам максимальной трещиноватости. В то же время высокая пористость и проницаемость самих туфов способствовала на отдельных участках их интенсивной пропитке термальными растворами. Различный масштаб разломов и объем фильтрующихся по ним рудоносных растворов, различная проницаемость самих туфов наряду с многофазовостью оруденения и, по-видимому, пульсирующим характером процесса минерализации привели к очень сложному и пестрому строению метасоматитов и развитию различных минеральных ассоциаций в разных блоках.

В южной части Береговского холмогорья встречено несколько участков, где в сарматских туфах имеются реликты сильноизмененных (каолинитизированных, алунитизированных, ожелезненных) кварц-калишпатовых рудных тел с полностью окисленными сульфидными рудами. Иными словами, во время своего образования нижняя зона минерализации захватывала (возможно, только частично) и верхние сарматские горизонты разреза.

На Косинско-Беганском участке в каолинитизированных туфах верхней части месторождения на глубине 310 м вскрыта жильная зона, сложенная диапором совместно с каолинитом, алунитом и сульфидами. Здесь же обнаружен бёмит, кристаллические агрегаты которого выполняют прожилки, секущие диапоровые жилы.

В пределах рудных тел, залегающих в тортонских туфах, намечается довольно отчетливая горизонтальная зональность. Кварц-калишпатовое рудоносное метасоматическое тело окаймляется со всех сторон кварц-каолинитовой "оболочкой", лишенной полиметаллической минерализации и гидроокислов железа; в ней изредка встречаются реликты калиевого полевого шпата. Далее от центра тела каолинитовая зона постепенно сменяется либо неизмененными туфами, либо зоной смектитизации, где в приконтактных участках имеется значительное количество кварца, каолинита, гидроокислов и окислов железа. Иногда здесь встречаются прожилки барита, а в самых верхних частях месторождения (под "верхней осадочной толщей") — гнезда или отдельные кристаллы алунита. Эти кристаллы в некоторых случаях имеют зональное строение с выделением киновари по зонам роста. Часто окислы и гидроокислы железа распространяются на

значительные расстояния от рудного тела, в основном по трещинам и разломам. Границы между "горизонтальными" зонами не отчетливые, извилистые; одна минеральная ассоциация сменяется другой постепенно, сначала появляясь в виде пятен или прожилков и только через некоторое расстояние слагая основную массу породы.

Собственно процесс рудогенеза происходил в три стадии [Лазаренко и др., 1963]. Первая — образование мелких рудных жил, непосредственно связанных с кварц-калийшатовыми телами; вторая (основная) — формирование крупных, часто брекчированных сульфидных жил с друзовым кварцем, секущих кварц-калийшатовые породы; третья — образование мелких прожилков кварца с невысоким содержанием сфалерита, галенита, пирита, халькопирита или барита. Жилы второй стадии в верхних частях месторождения содержат существенное количество барита, иногда доломита или сидерита, глинистого вещества (гидрослюда, каолинит или смектит).

Вторая "вертикальная" зона — кварц-каолинит-лимонит-алунитовая — распространена в верхней части разреза неогена Береговского холмогорья и охватывает отложения сармата выше "верхней осадочной толщи". В целом ее, так же как и первую, можно подразделить на две подзоны: нижнюю — кварц-каолинит-алунитовую и верхнюю — кварц-каолинитовую. Содержание окислов и гидроокислов железа в рассматриваемой зоне неравномерное: на одних участках их больше в нижней части, на других — в верхней. Связь вторичной минерализации с трещинами и разломами в верхах разреза не устанавливается, и практически вся толща сарматских туфов и заключенных в них липаритовых куполов, залегающая над "верхней осадочной толщей", очень сильно окремнена и каолинитизирована на площади более 200 км². Жильные образования здесь отсутствуют.

Максимальные скопления алунита в виде линз или тел до нескольких метров мощности приурочены к нижним слоям сарматских туфов, несколько выше или непосредственно над "верхней осадочной толщей". Мелкие линзы, прожилки и выполненные поры отмечаются как в верхах этих туфов, так и под аргиллитами. Наибольшая глубина проникновения алунитизации связана с крупными разломами или с участками пересечения нескольких разломов и не превышает 200–250 м; при этом, чем меньше мощность "верхней осадочной толщи", тем на большие глубины по разломам опускается зона алунитизации. Алунит встречается в виде мелкозернистых или коллоидальных масс, кристаллов различного размера, иногда зональных, содержащих киноварь по зонам роста. Он отчетливо определяется на кривых ДТА по двум эндопикам 560–590 и 840–860°С; на дифрактограммах имеет рефлексы 4,93; 2,96; 2,27 Å°. По данным химического анализа, алунит Берегова является почти чисто калиевым, примесь Na₂O не более 3% при Al₂O₃ = 35–39%, K₂O = 10–12%, SO₂ = 36–40%, H₂O = 11–15%. Э.А. Лазаренко [1963] отмечает, что состав алунита отвечает формуле KAl₃(OH)₆(SO₄)₂ и он является низкотемпературным гидротермальным минералом. По форме алунитовые тела можно разделить на три типа: 1) субстратиформные, сложенные мелко- или крупнозернистым алунитом, практически лишенным кварца и частично ожелезненным; 2) изометричные, где алунит присутствует в виде мелкозернистых агрегатов, отдельных кристаллов (иногда совместно с киноварью) или коллоидальных масс в пустотах и порах сильноокварцованных и каолинитизированных пород; 3) секущие жилы, сложенные, как правило, мелко- или крупнозернистым алунитом, редко совместно с диаспором или бёмитом.

Окислы и гидроокислы железа главным образом (гематит, меньше — лимонит) на границе первой и второй зон и ниже "верхней осадочной толщи" присутствуют в виде мелких глобул или агрегатов глобул и часто повторяют очертания кристаллов пирита, по которому они развиты. Выше появляется тонкораспыленный лимонит в виде мелких чешуек, неправильной формы линзочек, гнезд, прожилков. Здесь он образует полосы или участки сильноожеженных туфов с отчетливыми "кольцами Лизеганга". Иногда в таких полосах можно обнаружить линзочки или прожилки, заполненные баритом или каолинитом совместно с кварцем. На некоторых участках лимонит насыщает туфы, подстилая линзы алунита непосредственно над "верхней осадочной толщей".

Третья "вертикальная" зона имеет кварцевый состав и составляет основные возвышенности в пределах Береговского холмогорья. В литературе по строению и минералогии этого района ее называют монокварцитовый. Она представлена массивными, брекчированными или иногда плитчатыми плотными или кавернозными и крупнопористыми образованиями, в которых кварц и халцедон являются основными породообразующими минералами; в том или ином количестве содержится каолинит. Первичные текстуры и структуры липаритовых туфов здесь практически не сохраняются. В них во всевозрастающем количестве появляются пятна сильно каолинитизированной породы, иногда содержащей примесь алунита или барита; в верхней части второй "вертикальной" зоны липаритовые туфы постепенно переходят в сплошную кварц-каолинитизированную породу. В переходных участках в основной сильнокаолинитизированной (иногда мономинеральной) массе (см. рис. 19) встречаются кварц-халцедоновые включения конкреционного облика, имеющие разную величину, округлую или неправильную форму. Они бывают либо серого цвета, либо обладают коричневатым или бурым оттенком за счет тонкораспыленного гематита или лимонита. В самих "монокварцитах" лимонит сосредоточен преимущественно в нижних частях в форме полос, пятен или "колец Лизеганга".

Из приведенного материала видно, что формирование месторождений происходило в два крупных этапа. В первый из них (конец тортона — начало сармата) липаритовые туфы, возможно по всему разрезу, подверглись окварцеванию, альбитизации и калишпатизации. Прежде всего был выщелочен пепловый материал, а фенокристаллы плагиоклазов заместились калиевым полевым шпатом или альбитом. Развитие этой вторичной минеральной ассоциации Э.А. Лазаренко связывает с раскрытием трещин северо-западного простирания. Тогда же произошло выполнение жил сульфидными рудами. Процесс этот протекал многофазово и насчитывает по крайней мере три стадии. Можно предположить, что при затухании процессов первого этапа минерализации была сформирована какая-то часть диаспоровых, баритовых и бёмитовых жил, сидеритовых тел, а также произошла частичная каолинизация и довольно обширная смектитизация горизонтов "нижних" туфов.

Во второй этап (средний сармат) сформировалась вторая кварц-каолинит-алунитовая и третья кварцевая "вертикальные" зоны. Вполне вероятно, что мелкие сульфидно-кварцевые жилы третьей стадии рудогенеза или часть диаспоровых и баритовых жил являются относительно высокотемпературными глубинными корнями всей верхней части месторождения. Не исключено, что сильная смектитизация верхней половины тортонских туфов не только связана с концом первого этапа минерализации, но и обязана своим появлением деятельности термальных растворов, пронизывающих толщу неогена в среднем сармате.

В целом об алунитизации тортон-сарматских туфов Береговского района нет единого мнения. Г.Г. Сасин выделяет четыре типа алунитов: два из них он связывает с фумарольно-сульфатарной деятельностью; третий (жильный) тип — с гидротермами; наконец, четвертый тип, проявляющийся по полиметаллическому оруденению, он считает "супергенным". И.И. Дранко указывает, что все типы алунитизации разновозрастны, но между алунитовым и полиметаллическим оруденениями имеется значительный временной перерыв и, скорее всего, алунитизация имеет среднесарматский, а оруденение — раннесарматский возраст. Э.А. Лазаренко считает, что "алунитизация проявилась в то время, когда часть рудных жил процессами денудации была выведена на поверхность", но признает ее гидротермальное происхождение. В.С. Соболев и М.Ю. Фишкин полагают, что все "вертикальные" зоны месторождения представляют собой единую метасоматическую колонку и образовались в один гидротермальный этап.

Некоторые особенности геологического строения зон алунитизации позволяют согласиться с мнением Г.Г. Сасина о преобладании в Береговском районе алунитов фумарольно-сульфатарного генезиса. К числу таких особенностей относятся следующие: площадное, а не линейное их расположение; залегание над водоупорами и экранами; проникновение в глубину лишь по разломам; практически полное отсутствие гидро-

термального изменения "верхней осадочной толщи"; участками полосчатое строение и стратиформное залегание некоторых алунитизированных тел вследствие широкого развития континентальных условий осадконакопления в пределах Береговского холмогорья начиная с раннего сармата. Однако некоторые типы руд, залегающие в секущих жилах и частично в изометричных телах, можно, по-видимому, считать гидротермальными низкотемпературными.

Решая вопрос о генезисе всей верхней зоны Береговского месторождения (в том числе и "монокварцитов"), необходимо учитывать тот факт, что с раннего сармата этот район был выведен на поверхность и подвергался воздействию атмосферных агентов вплоть до современного момента. Таким образом, в последние более чем 5 млн лет здесь идут процессы окисления и перераспределения минералов. Бронирование поверхности слоем "монокварцитов" и сильная пористость туфов при значительной их твердости затрудняют денудацию толщи, что, помимо длительности процесса, также опосредствует развитию здесь коры выветривания и глубокому изменению пород за счет гипергенных растворов. Интерпретация генезиса верхней кварц-каолинит-алунитовой Береговской зоны затруднена еще и тем, что минеральные ассоциации, образовавшиеся в кислую (фумарольную) стадию поствулканической деятельности, очень сходны по своему составу с парагенезом минералов в типичной зоне окисления сульфидного месторождения.

Многофазовость и многостадийность минералообразования создали пеструю, но в целом довольно отчетливую картину распределения минеральных ассоциаций по разрезу неогена Берегово-Косинского района. В конце первого этапа и во втором этапе минералообразования ниже "верхней осадочной толщи" существовали близкие геохимические условия. Это обстоятельство не позволяет нам пока с полной уверенностью судить о времени формирования некоторых жильных образований (барит, сидерит, диаспор, бёмит), а также о времени процессов каолинитизации и смектитизации на основе только геологических и минералогических исследований.

КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

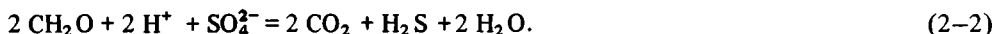
Карбонатная минералообразующая система в литогенезе чрезвычайно многогранна. Ее влияние охватывает всю водонасыщенную оболочку земной коры и особенно ощутимо в области ниже критических для воды температур. Полигенетичность CO_2 способствует тому, что карбонатная система участвует как в приповерхностных холодных, так и в глубинных высокотермальных процессах.

В холодных и слаботермальных условиях основным поставщиком углекислоты являются биохимические реакции деструкции органического вещества:

аэробная обстановка —



анаэробная обстановка —



Гипергенные процессы, идущие с образованием органических и минеральных кислот, высвобождают CO_2 из карбонатных минералов:



Поглощение углекислоты происходит в ходе реакций фотосинтеза, биологического обмена, растворения в водной оболочке и карбонатного минералообразования.

В глубоких частях земной коры суть процессов генерации и поглощения углекислоты остается прежней, за исключением того, что биокатализ, характерный для холодной обстановки, сменяется термобарокатализом. При повышенных температурах вода обладает свойствами слабой кислоты, поэтому карбонаты постепенно растворяются (реакция (2-3)), продуцируя так называемую термометаморфическую углекис-

лоту. Температура катализирует реакцию десульфатизации (2-2), деятельность которой становится заметной при $T > 150^\circ\text{C}$.

Постоянство содержания CO_2 в атмосфере 0,03%об. играет исключительную роль в зоне седиментогенеза, поскольку именно на CO_2 "ориентируются" минералообразующие системы речных, озерных и морских растворов. Важный энергетический параметр минералообразования pH в среднестатистическом выражении целиком зависит от состояния карбонатного равновесия. Исключение составляет ультракислая обстановка, в условиях которой уголекислота находится в недиссоциированном состоянии.

Наибольшее влияние атмосферный CO_2 оказывает на формирование pH открытого морского бассейна, где не сказывается воздействие речного стока и биогенной деятельности дна. Для иллюстрации произведем простейший расчет. В системе $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--CaCO}_3$ при $T = 15^\circ\text{C}$ устанавливаются следующие взаимоотношения между продуктами диссоциации угольной кислоты:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,33} \cdot P_{\text{CO}_2} = K_0, \quad (2-4)$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,42} = K_1, \quad (2-5)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,43} = K_2, \quad (2-6)$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,22} = K_3. \quad (2-7)$$

Если парциальное давление уголекислоты P_{CO_2} постоянно, то в результате несложных подстановок можно получить выражение, где pH будет лишь функцией активной концентрации $[\text{Ca}^{2+}]$:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_0 K_1 K_2}{K_3} \cdot [\text{Ca}^{2+}].$$

Теперь, имея данные о составе "стандартной" морской воды (19% Cl^-), можно вычислить активность $[\text{Ca}^{2+}]$ с учетом комплексообразования (CaHCO_3^+ , CaSO_4^0 , CaCO_3^0); она равна $10^{-2,60}$ моль. Зная, что в морской воде всегда присутствует твердая фаза CaCO_3 в виде карбонатной микрофауны, можно с уверенностью допустить равновесность карбонатной системы при внешнем парциальном давлении $\text{CO}_2 = 10^{-3,50}$ (атмосферные условия). Подставив $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,50}$ в выражение (2-4), определим $K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,33} \cdot 10^{-3,50} = 10^{-4,88}$. Затем вычислим pH морской воды при $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} = 10^{-2,60}$:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-4,88} \cdot 10^{-6,42} \cdot 10^{-10,43}}{10^{-8,22}} \cdot 10^{-2,60} = 10^{-16,11}, \text{ pH} = 8,055.$$

Данные о содержании Ca^{2+} в морской воде взяты из работы [Гаррелс, Крайст, 1968], где приведен реально замеренный pH, равный 8,15. Как видно, даже очень приближенный расчет дает весьма сопоставимые данные между pH вычисленным и измеренным (разница в пределах ошибки измерения $\pm 0,1$). Следует отметить, что в цитируемой работе не дана температура морской воды, при которой был измерен параметр pH. При расчете нами принята температура 15°C ; однако, если замер сделан при более низкой температуре, сопоставимость pH расчетного и измеренного становится абсолютной.

Влияние атмосферного CO_2 на pH речных и озерных вод проявляется в меньшей степени из-за того, что газовый режим этих растворов формируют как атмосфера, так и биологическая активность животных и растительных организмов в сочетании с газовым питанием из дренируемых подземных вод. Подпитка неатмосферного CO_2

Т а б л и ц а 14
Константы устойчивости наиболее распространенных карбонатов при $T = 25^\circ \text{C}$

Простые	lg K	Сложные в расчете Ca : Me = 1 : 1	lg K
MgCO ₃	- 4,93	CaMg(CO ₃) ₂	- 15,18
CaCO ₃	- 8,34	CaBa(CO ₃) ₂	- 17,8
BaCO ₃	- 8,78	CaSr(CO ₃) ₂	- 18,0(?)
SrCO ₃	- 9,15	CaFe(CO ₃) ₂	- 19,5(?)
FeCO ₃	- 10,65	CaMn(CO ₃) ₂	- 19,92
MnCO ₃	- 11,06		

в речные и озерные воды получается более значительной, если сравнить площади контакта с атмосферой и объемы пресных и морских бассейнов.

Концентрация H_2CO_3 в пресных водотоках обычно варьирует в пределах 10^{-4} – 10^{-3} моль, что предопределяет pH среды, близкий к нейтральному. В почвах pH снижается до 5,5–4, а это при благоприятных условиях (CaCO_3 + органические кислоты) может приводить к насыщению почвенных растворов по уголекислоте до P_{CO_2} , близкого к единице ($\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-1,8}$ – $10^{-1,7}$ моль).

В отличие от других газов (O_2 , N_2 , CH_4) растворимость CO_2 контролируется главным образом щелочной буферностью растворов, поэтому в качестве фактора, определяющего стабильность природной карбонатной системы, обычно употребляется не P_{CO_2} , а сумма карбонатных компонентов $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$.

Расчеты устойчивости карбонатных минералов сводятся, казалось бы, к простой задаче – определению активной концентрации свободного катиона и свободного карбонат-иона. Однако для природных систем однозначность подобных расчетов часто становится сомнительной из-за их многокомпонентности. В табл. 14 представлен ряд наиболее встречаемых карбонатов и твердых карбонатных растворов. Для каждого отдельно взятого простого карбоната MeCO_3 константы устойчивости по разным авторам различны. Сопоставимость расчетных и экспериментальных данных в низкотемпературной области не вызывает сомнений только для CaCO_3 [Гаррелс, Крайст, 1968]. Наши эксперименты по синтезу FeCO_3 также подтверждают хорошую сходимость теоретической устойчивости сидерита в параметрах pH–*Eh*. (система FeCO_3 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$), если использовать стандартную энергию образования сидерита, приводимую в цитируемой работе.

Но стоит только смоделировать карбонатную систему с двумя или несколькими конкурирующими катионами: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$, как интерпретация конечных результатов неизмеримо осложняется. Формально не представляет труда предсказать, в какой последовательности будет разрушаться механическая смесь $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$ при медленном подкислении раствора (рис. 20). Первым растворится магнезит, затем кальцит, сидерит и в конце – наиболее устойчивый родохрозит. Применительно к природным карбонатным породам такой подход будет неправильным, поскольку чистые однокатионные карбонаты такая же редкость, как и их механическая смесь.

Наиболее распространенный карбонат – кальцит даже при самой медленной кристаллизации из многокомпонентного раствора захватывает некоторое количество катионов, осаждаемых карбонат-ионом. Другими словами, природные карбонаты всегда являются твердыми растворами нескольких соединений, причем основной катион никогда не достигает 100%-ного содержания.

Свойства сложных карбонатов в должной мере не исследованы. Во всяком случае, имеющиеся в литературе данные по константам устойчивости соединений типа $\text{CaMe}(\text{CO}_3)_2$ (даже при наличии стабильных соотношений $\text{Ca}^{2+} : \text{Me}^{2+} = 1 : 1$) далеко

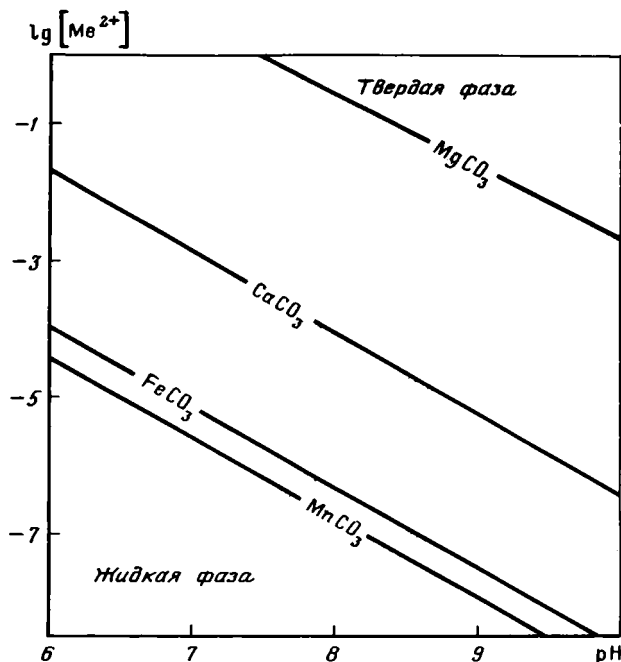


Рис. 20. Поля устойчивости карбонатов в реакциях $\text{MeCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Me}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ при $T = 25^\circ \text{C}$

не однозначны. Однако общая тенденция такова, что незначительное участие ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} в формировании кристаллической решетки кальцита резко увеличивает его стабильность по отношению к чистой форме CaCO_3 .

Способность карбонатов образовывать сложные твердые растворы является отличительным свойством этой минералообразующей системы. Для сочетания $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}) \text{CO}_3$ подобное свойство можно объяснить близостью величин электроотрицательности катионов, которые варьируют в пределах примерно 0,9–1,2. Применительно к сочетанию $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}) \text{CO}_3$ такое

объяснение не подходит из-за существенной разницы величин электроотрицательности Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , и, как следствие этого, константы устойчивости кальцита, с одной стороны, и сидерита, родохрозита — с другой, различаются на несколько порядков:

$$K_{\text{CaCO}_3} (T = 25^\circ \text{C}) = 10^{-8,34}, \quad K_{\text{FeCO}_3} = 10^{-10,65}, \quad K_{\text{MnCO}_3} = 10^{-11,06}.$$

При одинаковой концентрации карбонат-иона равновесие по упомянутым трем минералам достигается тогда, когда активные концентрации катионов Ca^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} соответствуют соотношению примерно 500 : 2 : 1. Очень вероятно, что формирование твердых растворов типа $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ обязано тому обстоятельству, что катионы более устойчивых карбонатов (Fe^{2+} , Mn^{2+}) в природных растворах зачастую имеют именно такие соотношения с Ca^{2+} . Гидрохимическая особенность распределения Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} выравнивает шансы их в "борьбе" за карбонат-ион, а образованные соединения наилучшим образом соответствуют концентрациям катионов в растворе, и в энергетическом смысле они наиболее стабильны, пока минералообразующий раствор существует.

В карбонатной системе минералов заложено еще одно осложняющее качество. Некоторые карбонатобразующие катионы имеют переменную валентность, а это значит, что устойчивость соответствующих карбонатов зависит не только от суммы карбонатных компонентов и pH, но и от окислительно-восстановительного потенциала раствора. Сидерит, анкерит, родохрозит, манганокальцит и некоторые другие менее распространенные минералы в окислительной обстановке разрушаются до более стабильных соединений — окислов железа и марганца. Ввиду этого обстоятельства карбонаты катионов с переменной валентностью имеют меньшие поля распространения в параметрах Eh — pH, чем кальцит и доломит, хотя последние косвенным образом реагируют на окислительность среды (влияние кислотообразующих реакций на сульфиды и органическое вещество). Кроме того, в высокоминерализованной среде у кальцита и доломита есть конкурирующее по кальцию соединение CaSO_4 , а сульфат-ион накапливается в растворе не только в результате испарительного концентрирования. Очень часто избыточные количества SO_4^{2-} обязаны изменению окислительно-

восстановительного потенциала, приводящего к окислению серосодержащих соединений. Здесь опять наблюдается определенная привязанность к *Eh* внешне инертной к кислороду системы кальцит (доломит) – гипс, которая особенно конкретно проявляет себя в зоне гипергенеза.

Кальцит (арагонит), доломит. Кальциевый карбонат – наиболее распространенный минерал карбонатной системы и вместе с тем наименее стойкий в ряду кальцит–доломит–анкерит–сидерит–родохрозит. Кальцит играет первостепенную роль в углекислотном обмене осадочной толщи, представляет собой твердый "аккумулятор" углекислоты и выступает в качестве ее источника как в холодном, так и в термальном процессе.

В разделе "Окисная система" говорилось о свойстве растворов, насыщенных по CaCO_3 , сохранять буферность кислотности в результате влияния обратимых реакций:



Если Ca^{2+} раствора, контактирующего с кальцитом, имеет концентрацию, неравновесную с сульфатом или фосфатом, то pH среды полностью соответствует активностям свободных ионов кальция и гидрокарбоната. Для подтверждения этого положения была выполнена большая аналитическая и расчетная работа по исследованию карбонатных равновесий в поровых растворах современных прибрежных осадков восточного шельфа Каспия. Аридность климата и отсутствие континентального стока предопределили пестрый характер химического состава поровых растворов. Источником кальция в них является карбонатный детрит моллюсков; карбонатные компоненты поставляются в раствор в результате биохимических реакций на органическом веществе и при растворении твердого карбоната. Сульфат-, хлор-, натрий- и магний-ионы – продукты испарительного сгущения морской воды в приливо-отливных зонах полого наклоненного берега.

Возможность проанализировать состояние карбонатного и сульфатного равновесий в большом диапазоне минерализаций морской воды рассматривалась нами как продолжение лабораторных экспериментов, перенесенных в полевые условия. Этот реальный объект позволил лучше определить условия устойчивости кальцита при его взаимодействии с многокомпонентной солевой системой.

Истинное равновесие $\text{CaCO}_{3\text{тв}} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ устанавливается тогда, когда $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{св}} = K_{\text{CaCO}_3}$. Но в многокомпонентном растворе общая моляльность по кальцию определяется суммой

$$m_{\text{Ca}^{2+}\text{общ}} = m_{\text{Ca}^{2+}\text{св}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaSO}_4^0}. \quad (2-11)$$

То же относится и к гидрокарбонат-, и карбонат-ионам:

$$m_{\text{HCO}_3^-\text{общ}} = m_{\text{HCO}_3^-\text{св}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{MgHCO}_3^+} + m_{\text{NaHCO}_3^0}, \quad (2-12)$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}\text{общ}} = m_{\text{CO}_3^{2-}\text{св}} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{MgCO}_3^0} + m_{\text{NaCO}_3^-}. \quad (2-13)$$

Таким образом, для расчета устойчивости CaCO_3 требуется вычисление моляльностей свободных ионов $\text{Ca}^{2+}_{\text{св}}$, $\text{Mg}^{2+}_{\text{св}}$, $\text{Na}^+(\text{K}^+)_{\text{св}}$, $\text{SO}_4^{2-}_{\text{св}}$, $\text{HCO}_3^-_{\text{св}}$, $\text{CO}_3^{2-}_{\text{св}}$ и комплексных ионных пар CaSO_4^0 , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , MgSO_4^0 , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , NaSO_4^- , NaHCO_3^+ , NaCO_3^- . И только затем, зная коэффициенты активности $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$, можно убедиться, насыщена ли солевая система по кальциту или нет:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}\text{св}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}\text{св}} = K_{\text{CaCO}_3}.$$

Общая схема решения этой задачи дана в работе Г.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968]. Она сводится к аппроксимированию величин n неизвестных из уравнений, представляющих собой выражения типа (2-11), (2-12), (2-13). В нашем случае рассматривалась система 6 уравнений с 6 неизвестными, которыми являлись моляльности свободных

Таблица 15

Комплексообразование в поровых растворах песчано-алевритовых осадков
каспийского шельфа (расчет карбонатного и сульфатного равновесий)

Компо- нент	1			2			3			4		
	М, г/л	% от катиона	% от аниона	М, г/л	% от кати- она	% от ани- она	М, г/л	% от кати- она	% от ани- она	М, г/л	% от кати- она	% от ани- она
CaSO_4^0	0,107	13,1	2,2	0,084	6,2	1,9	0,544	20,0	1,8	0,408	16,6	0,9
CaHCO_3^+	0,036	6,0	2,0	0,063	6,3	2,7	0,038	1,9	4,2	0,025	1,3	5,0
CaCO_3^0	0,0007	0,1	10,3	0,0004	0,1	7,4	0,0001	0,1	7,0	0,0001	0,1	5,2
MgSO_4^0	0,866	18,4	20,5	1,035	9,5	26,9	7,70	23,7	29,1	9,023	16,8	21,8
MgHCO_3^+	0,168	5,1	11,1	0,455	6,1	23,4	0,32	1,4	42,2	0,236	0,6	56,0
MgCO_3^0	0,004	0,1	63,2	0,003	0,1	70,4	0,001	0,1	72,5	0,001	0,1	63,1
NaSO_4^0	0,512	1,8	12,3	0,571	1,1	15,0	4,641	3,8	17,7	11,06	4,2	27,1
NaHCO_3^0	0,065	0,3	4,3	0,109	0,3	5,6	0,048	0,1	6,4	0,024	0,1	5,8
NaCO_3^-	0,0006	0,1	11,8	0,0002	0,1	12,6	0,0003	0,1	14,5	0,0004	0,1	26,3
$\text{Ca}^{2+}_{\text{св}}$	0,196	80,8	—	0,348	87,5	—	0,628	78,0	—	0,60	82,0	—
$\text{Mg}^{2+}_{\text{св}}$	0,729	76,4	—	1,847	84,4	—	4,862	74,8	—	8,751	82,5	—
$\text{Na}^{+}_{\text{св}}$	5,290	97,8	—	10,12	98,5	—	22,54	96,1	—	47,84	95,7	—
$\text{SO}_4^{2-}_{\text{св}}$	2,208	—	65,0	1,728	—	56,2	10,85	—	51,4	16,32	—	50,2
$\text{HCO}_3^-_{\text{св}}$	0,915	—	82,6	0,964	—	68,3	0,256	—	47,2	0,104	—	33,2
$\text{CO}_3^{2-}_{\text{св}}$	0,0007	—	14,7	0,0005	—	9,6	0,0001	—	6,0	0,0001	—	5,4
Cl^-	8,23			19,52			40,92			85,48		

Примечание: 1—4 — общая минерализация, г/л: 1 — 19,33; 2 — 36,85; 3 — 93,35; 4 — 179,87

ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} . Для решения задачи была составлена программа для ЭВМ, в которую вошли 60 химических анализов поровых растворов, выполненных в поле немедленно после отбора проб. Этим самым гарантировалась представительность гидрохимической информации по таким изменяемым ингредиентам, как pH, HCO_3^- и Ca^{2+} .

В табл. 15 занесены результаты расчета ионных и комплексных форм компонентов поровых растворов для наиболее типичных уровней минерализаций: 1) близкого к каспийскому, 2) близкого к океаническому, 3) раннегипсовой стадии, 4) гипсовой стадии. Данные по формам приведены в весовом выражении (в г/л) и в процентном отношении общей молярности катиона или аниона.

Подобный расчет выполнялся [Гаррелс, Крайст, 1968] для "стандартной" (океанической) морской воды. В табл. 16 производится сравнение этого расчета с нашим, где минерализация метаморфизованной каспийской воды близка к океанической ($M = 36,85$ г/л, $\text{Cl}^- = 19,52$ г/л).

В целом нетрудно заметить совпадение процентных соотношений по комплексным формам CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , MgCO_3^0 , NaSO_4^0 , NaCO_3^- и свободным ионам Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} , хотя общая молярность сульфата, магния и особенно гидрокарбонат-ионов в каспийской пробе больше, чем в океанической.

При увеличении общей минерализации раствора от солоноватоводного уровня до рассольного происходит падение доли карбонатных комплексов в сравнении с сульфатными. Степень закомплексованности анионов быстро возрастает, чего нельзя ска-

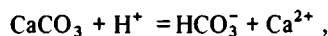
Т а б л и ц а 16
Сравнение состава ионных и комплексных форм компонентов океанической
и метаморфизованной каспийской воды

Компонент	"Стандартная" морская вода [Гаррелс, Крайст, 1968]			Поровый раствор осадков каспийского шельфа		
	<i>m</i>	% от катиона	% от аниона	<i>m</i>	% от катиона	% от аниона
CaSO ₄ ⁰	0,0008	8,0	3,0	0,00062	6,2	1,9
CaHCO ₃ ⁺	0,0001	1,0	4,0	0,00063	6,3	2,7
CoCO ₃ ⁰	0,00002	0,2	7,0	0,000004	0,1	7,4
MgSO ₄ ⁰	0,0059	11,0	22,0	0,0086	9,5	26,9
MgHCO ₃ ⁺	0,00054	1,0	19,0	0,0054	6,1	23,4
MgCO ₃ ⁰	0,00016	0,3	67,0	0,000038	0,1	70,4
NaSO ₄ ⁻	0,0048	1,0	21,0	0,0048	1,1	15,0
NaHCO ₃ ⁰	0,0019	0,1	8,0	0,0013	0,3	5,6
NaCO ₃ ⁻	0,000046	0,1	17,0	0,0000068	0,1	12,6
Ca ²⁺ _{св}	0,0091	91,0	—	0,0087	87,5	—
Mg ²⁺ _{св}	0,047	87,0	—	0,076	84,4	—
Na ⁺ _{св}	0,475	99,0	—	0,44	98,5	—
SO ₄ ²⁻	0,015	—	54,0	0,018	—	56,2
HCO ₃ ⁻ _{св}	0,0016	—	69,0	0,0158	—	68,3
CO ₃ ²⁻ _{св}	0,000024	—	9,0	0,000008	—	9,6
Cl ⁻	0,56	—	—	0,55	—	—
pH	8,15	—	—	6,75	—	—
T, °C	15° (?)	—	—	28°	—	—

заты о катионах, у которых процент свободных ионов изменяется в незначительных пределах.

На рис. 21 показано изменение насыщенности карбонатной и сульфатной систем в концентрирующихся поровых растворах. Точки на графике соответствуют произведению активностей свободных ионов $[Ca^{2+}]_{св}$, $[CO_3^{2-}]_{св}$ и $[SO_4^{2-}]_{св}$, величины которых определены в ходе расчета комплексообразования. Примечательно, что насыщенность раствора относительно кальцита, приведенная к стандартной константе K_{CaCO_3} и температуре пробы, наблюдается в интервале общей минерализации 20–80 г/л (группа точек 2). При этом сульфатная система находится в ненасыщенном состоянии (группа точек 3). Выше минерализации 80 г/л положение диаметрально меняется. Растворы становятся насыщенными по гипсу (группа точек 4), а карбонатная система выходит из равновесия (группа точек 1).

В интервале, где растворы насыщены по кальциту, pH ведет себя как зависимая величина от $[Ca^{2+}]_{св}$ и $[HCO_3^-]_{св}$:



$$K_p = \frac{[HCO_3^-] \cdot [Ca^{2+}]}{[H^+]} = 10^{1,97} \quad (T = 25^\circ C) \quad (2-14)$$

Если в выражение (2–14) подставить вычисленные активности свободных ионов $[HCO_3^-]_{св}$ и $[Ca^{2+}]_{св}$, то получится расчетная величина pH, отражающая буферность насыщенной карбонатной системы. В табл. 17 произведено сравнение вычисленных и реально измеренных pH поровых растворов с минерализацией от 15 до 40 г/л, причем

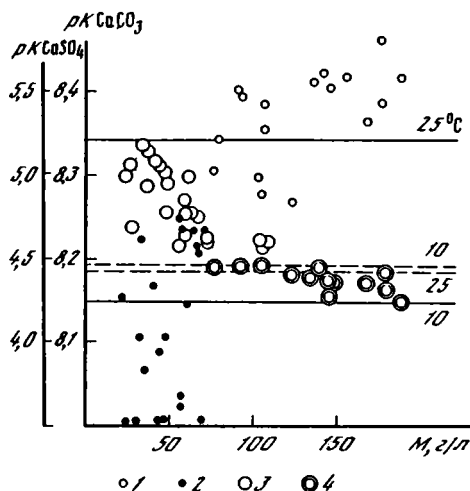


Рис. 21. Состояние карбонатного и сульфатного равновесий в ходе эвапоритизации морских вод (расчет $[Ca^{2+}]_{св} \cdot [CO_3^{2-}]_{св} = pK_{CaCO_3}$ и $[Ca^{2+}]_{св} \cdot [SO_4^{2-}]_{св} = pK_{CaSO_4}$ по данным анализов современных поровых растворов Каспийского шельфа)

1 – раствор неравновесен по $CaCO_3$; 2 – раствор равновесен по $CaCO_3$; 3 – раствор неравновесен по $CaSO_4$; 4 – раствор равновесен по $CaSO_4$

в расчете учитывалась температура раствора, поскольку константа K_p весьма ощутимо от нее зависит. Как видно, вычисленные pH достаточно точно соответствуют измеренным, но эта взаимообусловленность активностей Ca^{2+} и HCO_3^- выдерживается до тех пор, пока раствор контактирует с одной минеральной фазой – $CaCO_3$. При общей концентрации упаривающейся морской воды, большей 80–100 г/л, возможно образование второй

твердой фазы, содержащей кальций – $CaSO_4$ (для океанической воды это наступает при общей минерализации более 120 г/л). Конкуренция двух минеральных фаз при одной и той же активности $[Ca^{2+}]_{св}$ несколько усложняет механизм воздействия на кислотность среды, поскольку ее состояние начинает контролироваться реакцией обмена сульфат кальция $\rightleftharpoons$ карбонат кальция:



Присутствие твердых фаз в обеих частях уравнения (2-15), по-видимому, создает более мощный буфер по pH, управляемый изменениями активностей свободных анионов $[HCO_3^-]$ и $[SO_4^{2-}]$:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]_{св}}{[HCO_3^-]_{св}},$$

$$pH = \lg [SO_4^{2-}]_{св} - \lg [HCO_3^-]_{св} - \lg K_p. \quad (2-16)$$

В выражении (2-16) константа K_p также значительно зависит от температуры. В интервале $T = 20-25^\circ \text{C}$ $K_p = 10^{6,53} - 10^{6,41}$.

Предположение о том, что в растворах, насыщенных одновременно по $CaSO_4$ и $CaCO_3$, буферные свойства среды формируются карбонатно-сульфатным равновесием, было проверено аналитически на базе данных по высокоминерализованным поровым растворам каспийского шельфа. Результаты расчетов по формуле (2-16), приведенные в табл. 18, убеждают в правильности высказанного предположения. Если сделать те же вычисления, исходя только из равновесия по кальциту (2-15), то величины $pH_{выч}$ окажутся занижены и в среднем будут иметь значения на 0,3–0,4 ниже реально измеренных.

Взаимоотношение карбонатных и сульфатных осадков в осолоняющемся морском бассейне имеет весьма сложный характер. В свете традиционной модели седиментогенеза обычно полагают, что смена сульфатов карбонатами вызывается опреснением бассейна и, наоборот, испарительное концентрирование морской воды при сокращении речного стока приводит к садке сульфатов. Ни в коей мере не подвергая переоценке этот безусловно правильный подход, отметим, что далеко не всегда чередование карбонатных и сульфатных осадков, особенно мелкослойных, обязано резкому изменению солевого режима бассейна.

Представим случай, когда осолоняющийся бассейн достиг насыщения по $CaSO_4$, но при этом карбонатная система пока еще равновесна относительно Ca^{2+} -иона (реакция (2-16)). Какая из двух конкурирующих твердых фаз выпадет в осадок? Совер-

Т а б л и ц а 17

Сопоставление измеренных и вычисленных величин pH поровых растворов по формуле (2-14) (растворы насыщены по CaCO_3)

$\lg [\text{HCO}_3^-]_{\text{св}}$	$\lg [\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}}$	pH _{изм}	pH _{выч}	pH _{изм} - pH _{выч}
- 2,82	- 2,49	7,32	7,28	+ 0,04
- 2,86	- 2,30	7,30	7,13	+ 0,17
- 3,22	- 2,45	7,80	7,64	+ 0,24
- 2,64	- 2,52	7,15	7,14	+ 0,01
- 2,53	- 2,35	6,90	6,85	+ 0,05
- 2,52	- 2,40	6,91	6,89	+ 0,02
- 2,37	- 2,37	6,80	6,71	+ 0,09
- 2,21	- 2,71	6,86	6,89	- 0,03
- 2,45	- 2,40	6,86	6,81	+ 0,05
- 2,65	- 2,40	7,00	7,02	- 0,02
- 2,72	- 2,40	7,10	7,09	+ 0,01
- 2,40	- 2,40	6,82	6,77	+ 0,05
- 2,53	- 2,42	6,93	6,93	0
- 2,63	- 2,46	7,05	7,06	- 0,01
- 2,50	- 2,52	7,02	6,99	+ 0,03
- 1,90	- 2,75	6,66	6,63	+ 0,03

Т а б л и ц а 18

Сопоставление измеренных и вычисленных величин pH поровых растворов по формуле (2-16) (растворы близки к насыщению по CaSO_4)

pH _{изм}	pH _{выч}	ΔpH	pH _{изм}	pH _{выч}	ΔpH
7,18	7,38	- 0,20	7,03	7,02	+ 0,01
7,18	7,27	- 0,09	7,04	7,11	- 0,07
7,03	7,18	- 0,15	7,00	7,07	- 0,07
7,40	7,43	- 0,03	7,05	7,15	- 0,10
7,40	7,46	- 0,06	7,00	6,54	+ 0,46
7,21	7,43	- 0,22	6,80	6,65	+ 0,15
7,21	7,22	- 0,01	6,66	6,63	+ 0,03
7,08	7,25	- 0,17	7,02	6,92	+ 0,10
6,95	7,12	- 0,17	7,00	6,97	+ 0,03
7,09	6,94	+ 0,15	6,96	6,97	- 0,01
7,14	7,10	+ 0,04	7,20	7,20	± 0
7,02	6,81	+ 0,21	7,14	7,22	- 0,08
6,95	6,80	+ 0,15	7,08	7,24	- 0,16
7,14	6,98	+ 0,16	7,16	6,96	+ 0,20

шенно ясно, что это будет зависеть от изменения температуры среды, концентраций $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$.

Если раствор охлаждается (движение воды от побережья в глубь акватории), то равновесие сдвигается в сторону образования CaSO_4 . Усиление подпитки раствора углекислотой атмосферного или биогенного происхождения инициирует обратный процесс — садку CaCO_3 ; при этом даже выпавший ранее в осадок CaSO_4 подвергнется растворению и переработке в карбонат.

Эвапоритовый бассейн обычно имеет двухслойный разрез водной толщи: нижний — более осолоненный, верхний — опресненный. Частица твердого карбоната, образованная в верхнем слое, опускаясь в нижний слой, может быть преобразована в твердый

сульфат. Однако это не означает, что отложенный на дно сульфат кальция впоследствии даст гипсоангидритовый слой. Если в данном участке бассейна, помимо сульфата, отлагается органическое вещество, то новосадка сульфата уже в начальном диагенезе перекристаллизуется в карбонат кальция под действием биогенной углекислоты (аэробное брожение), а избыток сульфат-иона поглотится в реакциях анаэробной сульфат-редукции, превратившись в сероводород и опять же в углекислоту.

Таким образом, даже очень осолоненный типично "гипсовый" бассейн в пределах прогреваемого прибрежного мелководья почти всегда будет отлагать фашии карбонатных осадков. В приглублых (холодных) участках такого моря среда более благоприятна для садки CaSO_4 , вариации растворимости которого от температуры весьма невелики в сравнении с таковыми для CaCO_3 . К тому же холодная обстановка и отсутствие освещенности дна коренным образом влияют на деятельность фотосинтезирующих и гетеротрофных микроорганизмов, катализирующих преобразование органического вещества и генерирующих в придонном слое углекислоту. Только в условиях дефицита карбонатных компонентов устойчиво формируется сульфат кальция, образуя мономинеральную толщу. Но стабильность сульфатообразования может быть резко нарушена не приближением береговой линии и пресноводного стока, а воздействием субаквальной разгрузки подземных термальных вод.

Независимо от химического типа подземных термальных вод все они в среднем имеют большие концентрации карбонатных компонентов, чем морские воды. Даже при не очень значительных объемах поступления термальных вод солевой режим гипсового бассейна нарушается не только над очагом разгрузки, но и в некотором удалении от него, поскольку водообмен в таких бассейнах ничтожно мал. Следствием подобной ситуации является образование хемогенной карбонатной толщи внутри контура сульфатных отложений.

Порой генезис "аномальных" карбонатов вызывает споры. Необычное литофацальное положение осерненных хемогенных известняков ратынского горизонта тирасской свиты в Предкарпатье послужило для некоторых авторов [Иванов, 1964; Алексеенко, 1967] основанием предполагать, что карбонаты являются результатом метасоматического замещения гипсов и ангидритов. И хотя очевидно, что процесс крупномасштабного замещения гипсов карбонатами энергетически малореален, последние все же несут информацию об особых условиях их формирования. Прежде всего такие толщи локализируются вдоль региональных долгоживущих разрывных нарушений. Карбонаты либо не содержат фауны, либо имеют очень ограниченное ее количество. Микрокомпонентный состав карбонатов весьма широк и часто характеризуется повышенным фоном Sr ($\text{Ca Sr}(\text{CO}_3)_2$), Ba ($\text{Ca Ba}(\text{CO}_3)_2$, Ba SO_4), Mn ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, MnCO_3), рудных элементов. Есть основание считать (см. раздел "Система серы"), что с хемогенными известняками "очагового" типа связаны осадочные месторождения самородной серы.

По-видимому, садка хемогенного карбоната в гипсовом бассейне под воздействием субаквальной разгрузки подземных вод является процессом весьма интенсивным, хотя геологически и кратковременным. Взвесь CaCO_3 , образующаяся на контакте восходящих струй подземных вод и морского "гипсового" раствора, обладает исключительными хемосорбционными свойствами. Она соосаждает в карбонатной форме ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , имеющие малые концентрации и недосыщенные по карбонату в собственных соединениях MeCO_3 . В.И. Дворовым [1975] производились эксперименты по соосаждению с CaCO_3 Pb , Zn , Cu , Ni , Cd в растворах от морской (30 г/л) до рассольной минерализации (250 г/л). Выяснилось, что все эти элементы при начальных концентрациях 2–20 мг/л активно сорбируются карбонатом кальция, формирующимся в том же растворе, причем в многократном цикле осаждения CaCO_3 концентрации металлов становятся ниже 0,02 мг/л.

Важна, но далеко не в полной мере изучена проблема доломита и его роль в карбонатной системе. Несмотря на то что Mg в морской воде всегда больше, чем Ca , доломит очень редко создает первичные илы в современном морском седиментогенезе (оз. Балхаш). Тем не менее любые карбонатные осадки содержат в том или ином количестве

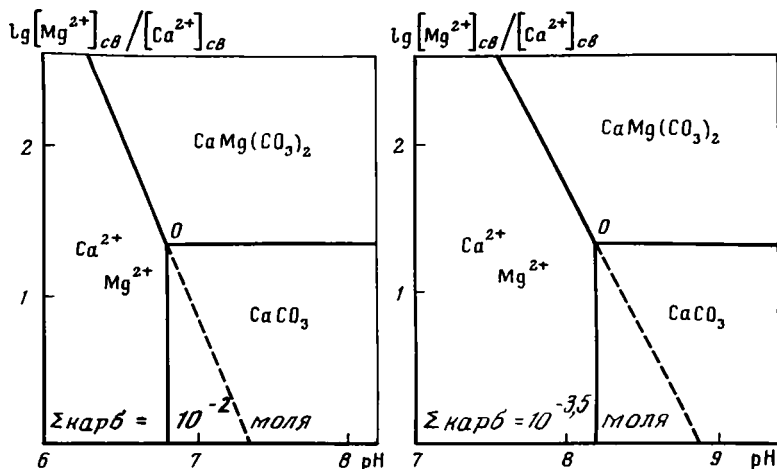


Рис. 22. Взаимоотношение полей устойчивости кальцита и доломита при $T = 25^\circ\text{C}$

Mg, что дает основание выделять между известняками и доломитами ряд промежуточных фаз (доломитизированный известняк, известковистый доломит и т.д.).

Независимо от того, осадок ли это, представляющий смесь карбонатов Ca и Mg, или литифицированная порода, всегда встает вопрос: когда образован твердый раствор $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, в сингенетичный или эпигенетичный этап? Химически альтернатива сводится к тому, было ли это соосаждение магнезия карбонатом кальция в морском бассейне или произошла реакция частичного замещения кальция на магний в твердой фазе CaCO_3 (доломитизация). Фактический материал показывает, что оба варианта не только равновероятны, но и являются одним и тем же процессом.

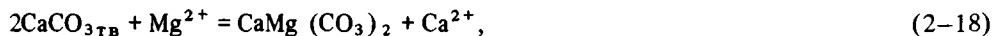
Взвесь частиц карбоната кальция (биогенного или терригенного происхождения) в морском растворе поддерживает карбонатную систему в равновесии относительно атмосферы. Но флуктуации в насыщенности раствора карбонатными компонентами, вызванные внешним или внутренним воздействием, способствуют перекристаллизации частицы CaCO_3 (если не полному ее растворению) еще до того, как она коснется дна. Уже в ходе этой перекристаллизации магний морской воды может войти в кристаллическую решетку карбоната.

Если бы морская вода была насыщена одновременно и по CaCO_3 и по MgCO_3 , то карбонатные илы были бы представлены исключительно доломитом:



$$\Delta F_p^0 = -2,7,$$

на что указывает отрицательный знак изменения стандартной свободной энергии реакции (2-17). Вообще же равновесие между кальцитом и доломитом устанавливается тогда, когда активность $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-1,35} \cdot [\text{Ca}^{2+}]$:



$$K_{p, 25^\circ\text{C}} = 10^{-1,35}.$$

Анализируя взаимоотношение кальцит – доломит в условиях различной насыщенности раствора карбонатными компонентами (рис. 22), можно прийти к выводу, что при отношении $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] > 10^{-1,35}$ (22,4) доломит представляет собой более устойчивую фазу по сравнению с кальцитом. Особенно это заметно по параметру pH. Линия Ca^{2+} , Mg^{2+} – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ выше эквивалентной точки 0 характеризует уровень растворимости доломита, в то время как точка 0 соответствует равновесной реакции доломитизации кальцита при его "кислотном" выщелачивании.

Диаграмма (см. рис. 22) отражает равновесие между чистыми минеральными формами CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; однако в природе должен осуществляться более сложный процесс перехода $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ через метастабильные соединения, представляющие собой твердые карбонатные растворы от $\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{CO}_3$ (кальцит) $\rightarrow \text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{CO}_3$ (магнезиальный кальцит) до $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ или $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит). Между формой магнезиального кальцита и доломитом, безусловно, существует некий "энергетический скачок", когда один минерал, тяготеющий к структуре кальцита, превращается в другой — доломит, имеющий иную энергию кристаллической решетки. Но, к сожалению, этот эффект плохо изучен, и поэтому, по данным химических анализов, кальцит и доломит разграничиваются лишь формально, исходя из стехиометрических уровней твердого карбонатного раствора $\text{Ca} > 0,75$ $\text{Mg} < 0,25$ CO_3 : $\text{Ca} < 0,75$ $\text{Mg} > 0,25$ CO_3 .

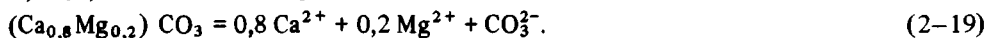
Традиционно считается, что известняки на 80–95% состоят из кальцита. Тем не менее, по Ф. Кларку, средний состав известняков $\text{CaCO}_3 = 56,6\%$, $\text{CaMgO}(\text{CO}_3)_2 = 36,4\%$, т.е. даже "средние" известняки доломитизированы более чем на 30%. Стандартный расчет показывает, что "средний" известняк на 93% представлен минералом со стехиометрией $\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{CO}_3$. Поскольку состав сложного карбоната зависит от того, каковы были соотношения катионов в минералообразующем растворе, посмотрим, нельзя ли "средний" известняк получить из состава "средней" морской воды (океан), тем более что для нее все необходимые расчеты активностей свободных ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} произведены в работе Г.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968].

С учетом активностей ионов и степени комплексообразования "средняя" морская вода содержит $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} = 0,0023$, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{св}} = 0,0136$, $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{св}} = 10^{-5,61}$ моль. Суммарная величина $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{св}}$, помноженная на активность $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{св}}$, должна приблизительно характеризовать константу устойчивости сложного карбоната, если он формируется в морской воде:

$$K(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3 = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{св}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{св}} = 10^{-7,41}.$$

Поскольку константа устойчивости связана с изменением свободной энергии как $\Delta F_p^0 = -RT \ln K$, где R — универсальная газовая постоянная, T — температура $^\circ\text{K}$, то при $T = 25^\circ\text{C}$ ΔF^0 реакции $(\text{Ca}_A, \text{Mg}_B) \text{CO}_3 = A \text{Ca}^{2+} + B \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ равна 10,1 ккал (A, B — молярные доли).

Предположим, что стехиометрия у карбоната, отлагающегося в морской воде, та же, что и у главного пороодообразующего минерала "среднего" известняка, т.е. $(\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}) \text{CO}_3$. Его теоретическая диссоциация может быть описана уравнением



Чтобы определить ΔF^0 реакции (2-19), необходимо знать ΔF^0 образования $(\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}) \text{CO}_3$. Для этого сделаем допущение, что активности CaCO_3 и MgCO_3 в твердом карбонатном растворе примерно равны, тогда $(\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}) \text{CO}_{3\text{тв}} = 0,8 \text{CaCO}_{3\text{тв}} + 0,2 \text{MgCO}_{3\text{тв}}$, $\Delta F^0 (\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}) \text{CO}_3 = 0,8 \Delta F^0_{\text{CaCO}_3} + 0,2 \Delta F^0_{\text{MgCO}_3} = 0,8 (-269,68) + 0,2 (-241,94) = -264,1$ ккал/моль.

Теперь можно вычислить изменение стандартной свободной энергии реакции (2-19): $\Delta F_p^0 = 0,8 \Delta F^0_{\text{Ca}^{2+}} + 0,2 \Delta F^0_{\text{Mg}^{2+}} + \Delta F^0_{\text{CO}_3^{2-}} - \Delta F^0_{(\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}) \text{CO}_3} = 10,3$ ккал.

Таким образом, величины ΔF_p^0 , полученные из произведения активностей $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$ морской воды (10,1 ккал) и по "среднему" известняку (10,3 ккал), весьма сходны, чтобы утверждать, что химический состав океана близок к равновесию относительно минерала с формулой $\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{CO}_3$. В усредненном морском растворе предполагаемое равновесие характеризуется отношением $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{св}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} = 0,8$, тогда как теоретическое равновесие кальцита с доломитом наступает при величине этого отношения 1,35 ($T = 25^\circ\text{C}$). Используя эти две точки и ряд других, полученных эмпирическим путем, попробуем установить соответствие между отношением $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{св}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}}$ раствора и составом карбоната от кальцитового до доломитовой формулы (рис. 23).

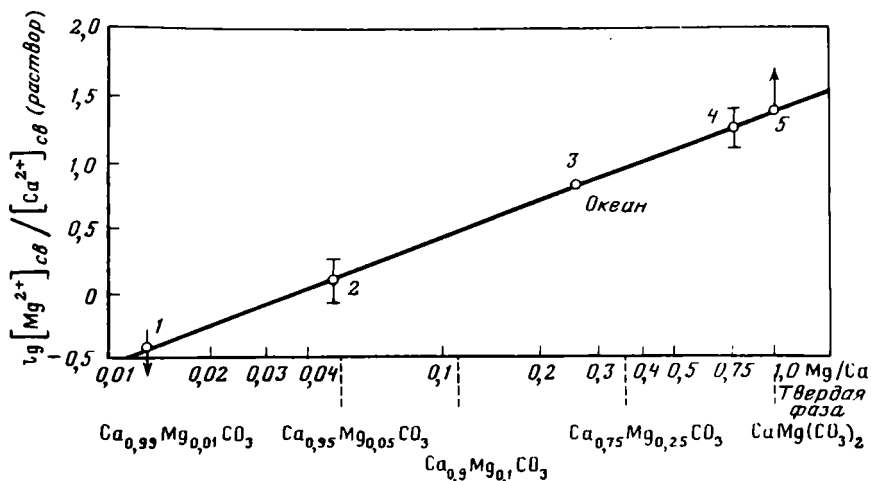
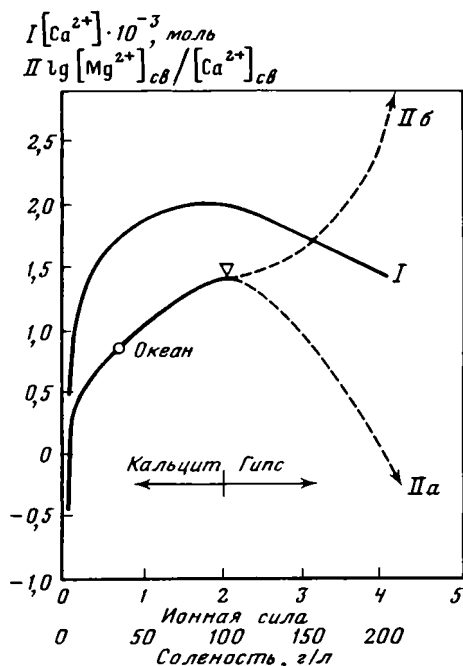


Рис. 23. Эмпирическая зависимость между значениями отношения Mg/Ca в растворе и сложном карбонате $Ca_xMg_{1-x}CO_3$

1 — пресноводная и морская фауна; 2 — травертины Челекенской структуры; 3 — "средний" известняк; 4 — доломитизированные карбонаты песчаных осадков юго-восточного побережья Каспия; 5 — доломит в равновесии с кальцитом (расчет)

Рис. 24. Экспериментальная кривая растворимости $CaCO_3$ в концентрирующемся морском растворе [Гаррелс, Крайст, 1968] (I) и эмпирическая закономерность изменения отношений $[Mg^{2+}]_{св}/[Ca^{2+}]_{св}$ в концентрирующейся морской воде (II)



Зависимость описывается логарифмически линейной регрессией

$$\lg \frac{[Mg_{\text{моль}}]}{[Ca_{\text{моль}}]_{(Ca, Mg)CO_3}} (тв) = \lg \frac{[Mg^{2+}]_{св}}{[Ca^{2+}]_{св}} (р-р) - 1,35. \quad (2-20)$$

Следует обратить внимание, что выражение (2-20) связывает составы водного и твердого карбонатного растворов через отношение Mg/Ca , а лимитируются абсолютные значения только для Ca^{2+} , который должен быть равновесен по $CaCO_3$. Тогда то или иное присутствие Mg^{2+} будет влиять на состав карбоната независимо от общего соле-содержания раствора. К примеру, и в хлор-кальциевых рассолах, и в пресных речных водах, где отношение $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ невелико, высаживающийся карбонат принимает минимальную магниальность. При этом содержание Mg^{2+} в рассолах состава $Cl-Na-Ca$ достигает 5-7 г/л (Челекен), а в речных водах — всего нескольких десятков миллиграмм на литр.

Магнезиальность карбоната резко повышена, где в растворах логарифм магний-кальциевого отношения больше 1. В пресноводной части оз. Балхаш логарифм магний-кальциевого отношения 1,02 — величина, достаточно редкая для открытых водоемов. Разумеется, при эвапоритовом осолонении такого бассейна вероятность выпадения доломитовых осадков весьма велика.

В морских бассейнах, имеющих пропорциональный химический состав относительно океана, логарифм магний-кальциевого отношения существенно ниже: в Каспии 0,63, в Черном море 0,7, в океане 0,8. При осолонении таких бассейнов увеличивается и магний-кальциевое отношение в связи с тем, что прирост концентрации Ca^{2+} в ходе эвапоритизации сдерживается растворимостью CaCO_3 (или $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$) и поэтому не пропорционален приросту Mg^{2+} (рис. 24, кривая II). Экспериментальная кривая I растворимости карбоната кальция в морской воде различной солености подтверждает положение о том, что при достижении логарифмом магний-кальциевого отношения величины 1,35 равновесие Ca^{2+} -иона соблюдается уже не по CaCO_3 , а по высокомагнезиальному кальциту или даже по доломиту. Именно поэтому абсолютная величина активности $[\text{Ca}^{2+}]$ уменьшается после значений ионной силы раствора выше $\mu = 2$ ($M \approx 100$ г/л). Но на этом этапе осолонения морского бассейна карбонаты не являются устойчивой минеральной фазой, так как доминирующей становится гипсовая система. Гипсообразование, как процесс, энергетически более выгодный, не только сдерживает садку доломитового осадка, но и делает ее практически невозможной в этом диапазоне солености.

Дальнейшее осолонение морского раствора идет одним из двух путей. Согласно одному (кривая IIa) рассол предгалитовой стадии становится бессульфатным кальциевым со сравнительно небольшим содержанием Mg^{2+} . Если в таких рассолах возможно выпадение карбоната, то он будет соответствовать число кальцитовой формуле. Второй путь (рассолы Кара-Богаз-Гола, кривая IIб) характеризуется накоплением магния и сульфата и высаживанием гипса вплоть до садки галита (≈ 300 г/л солености). Но при такой высокой минерализации открытого на атмосферу бассейна карбонаты не достигают насыщения вследствие малой растворимости воздушной углекислоты в рапном рассоле. В подобных условиях возможна лишь очаговая садка доломита и магнезита, если карбонатные компоненты поступают извне, например в составе гидротерм.

Анализируя вышесказанное, отметим несколько главных моментов, касающихся доломитообразования:

1. Седиментогенное формирование доломитовых осадков может происходить в бассейнах догипсовой стадии с особым солевым режимом, где магний более чем в 20 раз преобладает над кальцием.

2. В диагенетическую стадию подвержены доломитизации те карбонатные илы, в которых поровые растворы имеют подвижный Mg^{2+} и связанный (например в фосфат) Ca^{2+} . Высокоглинистые илы, по-видимому, хуже доломитизируются из-за того, что большая часть магния из поровых растворов переходит в глинистый минерал, а отношение $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ снижается до "кальцитового уровня".

3. Эпигенетическая доломитизация и "раздоломичивание" целиком и полностью связаны с составом подземных вод (магний-кальциевое отношение) и лишь косвенно с режимом углекислоты, который задает растворам большую или меньшую кислотность.

4. Роль pH во взаимоотношениях кальцита с доломитом очевидна. Если среда равновесна по обоим минералам, то доломит устойчивее кальцита в более кислом растворе.

Карбонаты переменновалентных металлов. В ряду этих природных соединений наиболее распространены карбонаты Fe, Mn, а также твердые карбонатные растворы типа $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{FeMn}(\text{CO}_3)_2$. Выделение этих минералов в особую группу обязано их специфическим свойствам. В отличие от карбонатов щелочноземельных металлов их устойчивость определяется не только общей карбонатностью и кислотностью среды, но и состоянием окислительно-восстановительного потенциала.

В разделе "Окисная система" рассматривались экспериментальные данные, характеризующие стабильность FeCO_3 по отношению к кислороду. В целом положение сидери-

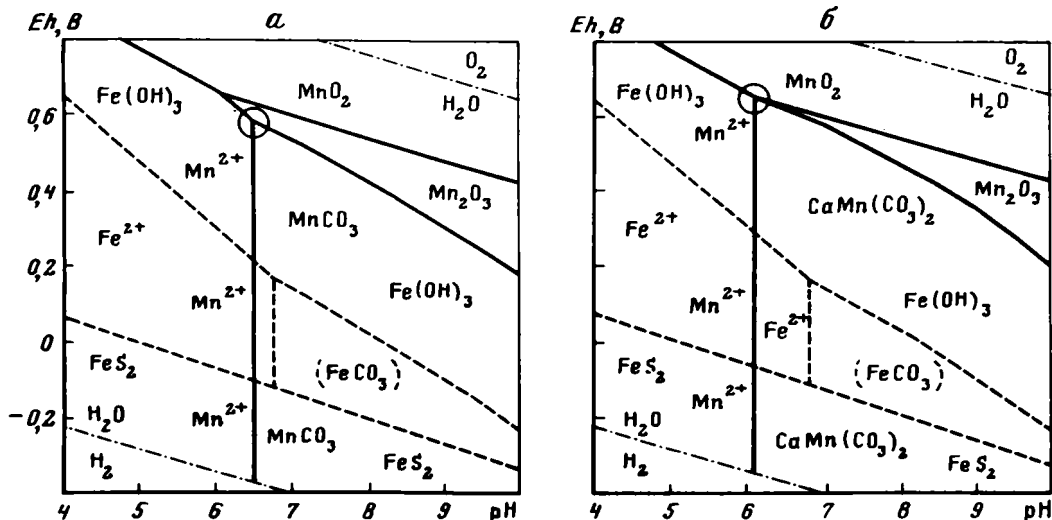


Рис. 25. Диаграммы устойчивости Fe- и Mn-содержащих соединений (родохрозитовый (а) и манганокальцитовый (б) варианты)

Условия: $T = 25^\circ\text{C}$, $\Sigma \text{CaCO}_3 = 10^{-2}$ моля, $\Sigma S = 10^{-2}$ моля, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 10^{-5}$ моля; кружками отмечены области окисления карбоната марганца до окислов

та соответствует так называемой "глеевой" (по А.И. Перельману) обстановке, занимающей промежуточное положение между сульфидным и железоокисным окислительно-восстановительными барьерами. В своем поле стабильности сидерит устойчивее кальцита:



$$\Delta F_p^0, 25^\circ\text{C} = -3,16, \quad K_p = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{2,32}.$$

Однако геохимический фон для кальция практически всегда больший, чем для железа, поэтому сидерит не является столь же распространенным минералом, как кальцит.

В "конкуренции" за карбонат-ион железо несколько уступает марганцу:



$$\Delta F_p^0, 25^\circ\text{C} = -0,54, \quad K_p = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Mn}^{2+}] = 10^{0,395}.$$

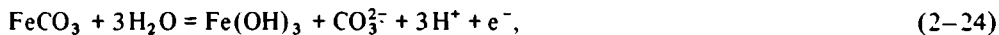
Реакция (2-22) подтверждает приоритет родохрозита над сидеритом главным образом по параметру pH, поскольку от него зависит активная концентрация формально не участвующего во взаимодействии карбонат-иона. Но MnCO_3 проявляет большую устойчивость и по параметру Eh. На рис. 25, а показаны поля стабильности соединений Fe и Mn при условии равной активности их ионных форм (10^{-5} моль). Поле родохрозита наложено на поле сидерита, а также занимает пространство выше поля сидерита (поле $\text{Fe}(\text{OH})_3$) и ниже его (поле FeS_2 – H_2S). Только в исключительной ситуации [Гаррелс, Крайст, 1968], когда сумма сульфидной серы превышает $10^{-1,5}$ моль, и в сильно щелочной среде родохрозит может быть частично замещен алабандином (MnS). Низкотемпературная обстановка, однако, не способствует образованию подобных условий, поэтому поле стабильности родохрозита распространяется по параметру Eh вплоть до нижнего предела устойчивости воды.

Таким образом, сидерит проявляет нестойкость по сравнению с родохрозитом и во взаимодействии с кислотами (pH) и с сульфид-ионом, где он замещается сульфидом железа:

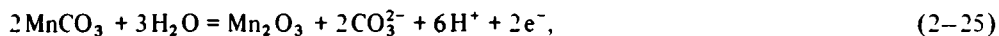


На рис. 25 эта реакция показана условно границей сидерит–пирит.

В кислородной обстановке сидерит окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при более низких Eh -потенциалах, чем те, которые характерны для перехода $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$:



$$Eh = 1,687 - 0,177 \text{ pH} + 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}].$$



$$Eh = 2,10 - 0,177 \text{ pH} + 0,029 \lg [\text{CO}_3^{2-}]^2.$$

При одинаковом наклоне кривых Eh – pH , определяющих уравнения реакций (2–24) и (2–25), разница по параметру Eh превышает 400 мВ (см. рис. 25, а).

Родохрозит устойчивее кальцита даже в большей степени, чем сидерит:



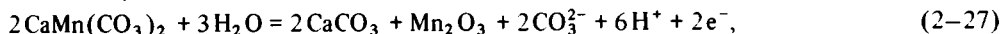
$$\Delta F_{p, 25^\circ \text{C}}^0 = -3,70; K_p = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mn}^{2+}] = 10^{2,71}.$$

Чтобы сдвинуть равновесие (2–26) влево, необходимо превысить активную концентрацию кальция над марганцем в 513 раз, тогда кальцит окажется более стабильной фазой по отношению к родохрозиту. Природные растворы, как правило, имеют большую величину отношения $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mn}^{2+}]$. С этим связано сравнительная редкость родохрозита в чистой (бескальциевой) форме.

Подавляющее преобладание Ca^{2+} над Fe^{2+} и Mn^{2+} в природных растворах способствует большей распространенности сложных карбонатов переменновалентных катионов по сравнению с FeCO_3 и MnCO_3 . Ряды $\text{CaCO}_3 - \text{CaFe}(\text{CO}_3)_2 - \text{FeCO}_3$ и $\text{CaCO}_3 - \text{CaMn}(\text{CO}_3)_2 - \text{MnCO}_3$ подобно ряду кальцит–доломит–магнезит можно условно считать непрерывными. Пользуясь методикой, описанной выше, мы попытались выявить теоретическую зависимость между отношением $[\text{Me}^{2+}]_{\text{св}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}}$ в растворе и Me/Ca в сложном карбонате. К сожалению, надежных данных по константе устойчивости $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ не оказалось. Пришлось рассчитать кальцит–родохрозитовый ряд, используя значение $\Delta F_{\text{обр}}^0 \text{ CaMn}(\text{CO}_3)_2 = -466,2$ ккал из работы Г.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968], а по аналогии с этим рядом сделать выводы относительно ряда кальцит–сидерит.

Поле устойчивости $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ (см. рис. 25, б) еще более обширно, чем поле родохрозита. В верхней своей части оно практически сводит на нет поле Mn_2O_3 , контактируя с полем окислов четырехвалентного марганца.

Верхняя граница устойчивости манганокальцита проведена, исходя из реакций окисления $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ до Mn_2O_3 и MnO_2 , в частности



$$Eh = 2,128 - 0,177 \text{ pH} + 0,0295 \lg [\text{CO}_3^{2-}]^2.$$

Граница $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2/\text{Ca}^{2+}$, Mn^{2+} определена из константы манганокальцита:



$$K_{p, 25^\circ \text{C}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 = 10^{-19,92}$$

при условии постоянства суммы карбонатных компонентов 10^{-2} моль и учета равновесных концентраций Ca^{2+} по CaCO_3 . Нетрудно заметить, что положение этой границы отличается от положения линии $\text{MnCO}_3/\text{Mn}^{2+}$ (см. рис. 25). Обведенные кружками поля характеризуют параметры Eh – pH окисления родохрозита и манганокальцита до окислов марганца. Причем если окисление родохрозита предполагает устойчивый переход в окисел трехвалентного марганца (в данном случае в манганит), то при окислении манганокальцита переходная фаза отсутствует. Это означает, что кальциево-марганцевые карбонаты в окислительной обстановке равновесны лишь с окислами четырехвалентного марганца. Не делая обобщений, отметим, что в природе есть подтверждение этой закономерности.

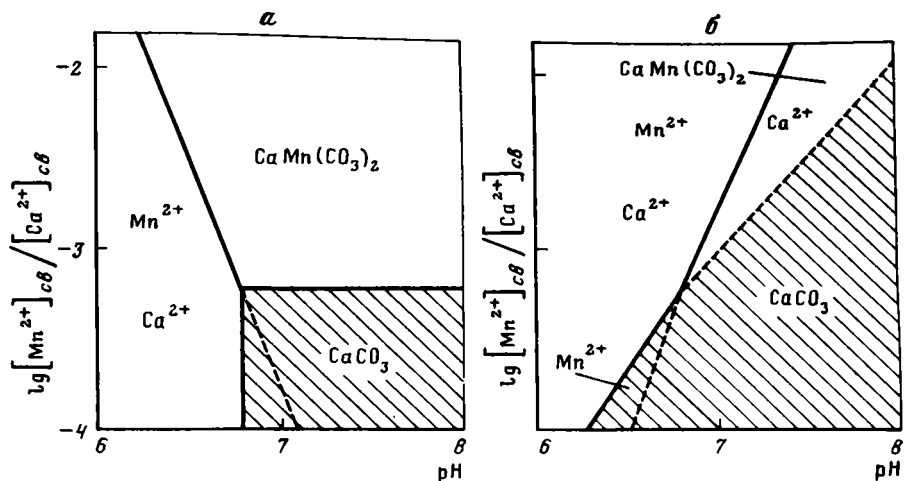


Рис. 26. Взаимоотношения полей устойчивости кальцита (а) и манганокальцита (б) при $T = 25^\circ\text{C}$ (см. пояснения в тексте)

Окисленные руды Мангышлака, сформированные исключительно по манганокальциту, представлены бирнесситом, тодорокитом, криптомеланом, пиролюзитом (т.е. теми минералами, в основе которых преобладает форма MnO_2), но нет манганита или других окислов трехвалентного марганца.

На Никопольском месторождении в составе карбонатных руд значительная доля принадлежит родохрозиту (MnCO_3). В отличие от Мангышлака здесь местами наблюдается манганитовая минерализация как промежуточная форма окисления двухвалентного марганца до четырехвалентного.

Конечно, требуется более существенное фактическое подкрепление теоретически выявленной закономерности, но и сравнение двух этих месторождений дает основание утверждать, что представленная модель окисления карбонатов марганца в окислы вполне реальна.

Равновесие манганокальцит–кальцит устанавливается тогда, когда $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{св}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}} = 10^{-3,24}$:



$$K_{p, 25^\circ\text{C}} = 10^{-3,24}.$$

При использовании этой константы, а также констант устойчивости манганокальцита и кальцита построены поля устойчивости этих минералов в координатах $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ – pH (рис. 26). Рассчитаны два варианта с условиями:

а) $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2,7}$ моль = const; б) $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-6}$ = const.

По первому варианту при превышении равновесного отношения $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,24}$ более устойчив манганокальцит, причем при меньших значениях pH. Второй вариант характеризует стабильность системы (2–29) с учетом изменчивости концентрации $[\text{Ca}^{2+}]$ в растворе. И здесь при $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] > 10^{-3,24}$ поле манганокальцита доминирует, но величины равновесных pH сдвигаются в щелочную сторону.

Хотя диаграммы (см. рис. 26) достаточно наглядно демонстрируют взаимоотношения манганокальцита и кальцита, все же они представляют собой теоретическую абстракцию.

В природе не существует резкой границы $\text{CaCO}_3/\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, так же как и границы $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2/\text{MnCO}_3$. Расчет непрерывного ряда $\text{Ca}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{CO}_3$ – $\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{CO}_3$ – $\text{Ca}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{CO}_3$ показал, что отношение $[\text{Mn}]/[\text{Ca}]$ в растворе и в сложном кар-

бонате ближе всего описывается выражением

$$\lg \frac{[\text{Mn}]}{[\text{Ca}]} (\text{карбонат}) = 3,7 \left(\lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{св}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}}} (\text{раствор}) + 3,24 \right). \quad (2-30)$$

Из выражения (2-30) следует, что для образования сравнительно "чистого" кальцита с формулой $\text{Ca}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{CO}_3$ требуется, чтобы в минералообразующем растворе отношение активностей свободных ионов $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{св}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{св}}$ равнялось бы $10^{3,77}$, т.е. активность кальция превышала бы активность марганца примерно в 6000 раз.

Морская (океаническая) среда предрасположена к образованию кальцита, минимально содержащего марганец. Подставляя в выражение (2-30) активности $[\text{Mn}^{2+}]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$, присущие океанической воде, получаем соотношение Mn и Ca в минерале с теоретической стехиометрией $\text{Ca}_{0,9999}\text{Mn}_{0,0001}\text{CO}_3$.

Любопытно, что если при расчете формулы "среднего" известняка в состав карбоната включить марганец, то стехиометрия такого карбонатного раствора будет весьма схожей с теоретической: $(\text{Ca}, \text{Mg})_{0,9998}\text{Mn}_{0,0002}\text{CO}_3$.

Для терригенно-карбонатных илов доля марганца в карбонате повышается примерно на порядок, и по усредненным анализам известковых пелагических осадков его формула приближается к $(\text{Ca}, \text{Mg})_{0,999}\text{Mn}_{0,001}\text{CO}_3$. Однако вышеприведенный расчет является весьма приблизительным, поскольку неизвестно, какая часть марганца принадлежит карбонатам, а какая находится в алюмосиликатной составляющей, в обменном комплексе илов или непосредственно в виде рассеянных окислов.

В целом минералогическому ряду $\text{CaCO}_3\text{--CaMn}(\text{CO}_3)_2\text{--MnCO}_3$ присущи те же закономерности, которые рассматривались для системы кальцит-доломит-магнезит. С уменьшением концентраций Ca^{2+} в растворе по отношению к Mn^{2+} образуются более марганцовистые карбонаты, разумеется, в границах $Eh\text{--pH}$, где стабилен двухвалентный марганец. Но в сильно окислительной обстановке происходит разрушение этих минералов с образованием окислов марганца и карбоната кальция (реакция (2-27) и аналогичная ей с выделением MnO_2).

Поведение системы $\text{CaCO}_3\text{--CaFe}(\text{CO}_3)_2\text{--FeCO}_3$, по-видимому, во многом сходно, несмотря на то что константа реакции



$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ по величине должна быть несколько выше, чем $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ (ориентировочно $10^{-2,8}\text{--}10^{-2,9}$).

В параметрах $Eh\text{--pH}$ поле стабильности железистых карбонатов имеет сравнительно небольшие размеры. Это можно оценить по полю FeCO_3 (см. рис. 25), ограниченному снизу сульфидом, сверху окислами. Диаграмма дает наглядное представление о том, что в открытом морском бассейне образование железистого кальцита невозможно из-за неустойчивости двухвалентного железа (в среде с $\text{pH} = 8,0\text{--}8,3$ и $Eh = 300\text{--}400$ мВ). Диагенетическое формирование $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ и FeCO_3 вероятно лишь в особых окислительно-восстановительных и литохимических условиях, предполагающих при наличии свободного железа относительную бескальцевость осадков и восстановительность среды, соответствующую глеевым (безсероводородным) поровым растворам.

Давсонит. Сложный основной карбонат алюминия с принципиальной формулой $\text{Na}_3\text{Al}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ до сих пор остается загадкой и в физико-химическом, и в генетическом отношении. Данные о нем весьма ограничены. Петрографически давсонит отличается от карбонатов кальция, железа, марганца, и все же длительное время его не выделяли, путая с другими карбонатами. В химической литературе сведения о его растворимости отсутствуют, хотя известно, что он легко реагирует с соляной кислотой.

Нами была произведена попытка искусственно синтезировать давсонит в щелочных условиях. Опробовались два варианта. В первом из них щелочной раствор

(NaOH, pH = 10), содержащий AlO_2^- , соответствующий равновесию по $\text{Al}(\text{OH})_3$, насыщался CO_2 в течение нескольких часов. Затем раствор упаривался до выпадения солей. Однако в результате анализа твердой фазы выяснилось, что она представлена смесью солей $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaHCO_3 . Во втором варианте была смоделирована реакция $3\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{гель}) + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ тв} \rightarrow \text{Na}_3\text{Al}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 (?) + \text{Na}^+ + 3\text{OH}^-$.

Свежевыпавший гель $\text{Al}(\text{OH})_3$ смешивали с навеской карбоната натрия, затем спекали смесь при температуре 300 °С. Предварительный микроскопический анализ показал, что производить рентгеновское изучение образца нет необходимости, так как в продуктах спекания наблюдалась смесь $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Na_2CO_3 .

Неудачный опыт синтеза давсонита объясняют несколько причин:

1. Избыток алюминия в растворе. Вероятнее всего, давсонит имеет растворимость на уровне кальцита–доломита, а избыток AlO_2^- сдвинул реакцию в сторону образования более стойкого соединения $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Неправильно выбранный pH среды. В структуре давсонита группа $\text{Al}(\text{OH})_3$ играет, по-видимому, стабилизирующую роль. Высокощелочная среда изменяет энергетику связей в ближайшем к алюминию окружении, отчего "экранирующий" комплекс $\text{Al}(\text{OH})_3^+$ отрывается от карбонатной основы.

3. Неучет кинетических особенностей синтеза. Практика показывает, что в природе алюминий образует преимущественно сложные соли (за исключением $\text{Al}(\text{OH})_3$). Механизм их синтеза во многом остается невыясненным, на что указывалось нами при рассмотрении условий формирования алунита.

Очень вероятно, что и алунит $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, и давсонит $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, схожесть стехиометрии которых не вызывает сомнений, образуются не в процессе ионных ассоциаций в растворе, а как результат контактных реакций на алюмосиликатах, где $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой ионоселективную "мембрану". Если это так, то осадить из растворов алунит и давсонит возможно только при одном условии – раствор уже заведомо содержит золи этих соединений. Чтобы успешно синтезировать эти минералы, требуется, очевидно, длительная стационарная обработка алюмосиликатов в соответствующих (сернокислотных и углекислотных) средах.

На диаграмме устойчивости (см. рис. 15) алунит и давсонит оказались как бы разделенными полем $\text{Al}(\text{OH})_3$. Но оба минерала размещены в координатах Eh –pH весьма условно, больше исходя из природных минеральных парагенезисов, нежели из термодинамического расчета.

Некоторые геохимические аспекты формирования углекислотных аномалий. В зоне седиментогенеза наиболее важным и постоянно действующим источником углекислого газа является атмосфера. Несмотря на то что парциальное давление углекислоты в атмосфере невелико ($\sim 10^{-3.5}$), роль ее в формировании карбонатных и других осадков трудно переоценить. Доля CO_2 в воздухе на протяжении геологического времени, по-видимому, не была постоянной, хотя с появлением растительных форм жизни вариации вряд ли превышали величину в один порядок. В противном случае факт экстремально высокого содержания CO_2 отразился бы в осадочном разрезе необычным и невозможным для современных условий органико-минеральным парагенезисом. Водная и наземная биомасса осуществляет жесткое регулирование концентрации углекислого газа в воздухе таким образом, что избыток его поглощается увеличивающимся объемом живой органики, а недостаток покрывается за счет усиления процессов окисления отмерших форм.

Однако поверхностная гидросфера–биосфера, обладая значительным запасом углекислоты, поддерживает ее режим на весьма низком уровне. Исходя из этого, можно заключить, что формирование углекислотных аномалий, выраженных источниками с содержанием CO_2 , близким к насыщению, обязано, по всей видимости, неорганическому фактору. Несмотря на широкое развитие микробиологических процессов в осадочной толще, они не в состоянии обеспечить столь быстрое окисление органического вещества, чтобы дать концентрированный выход "чистой" углекислоты, лишенной таких индикаторов биохимических реакций, как CH_4 и других углеводородов. На-

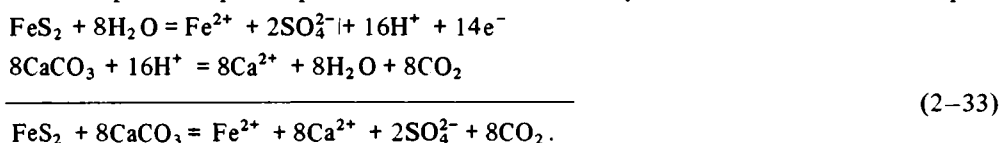
против, если ориентироваться на газовый состав закарпатских углекислых источников, то привлекает внимание сравнительная обогащенность их атмосферными газами (см. раздел "Окисная система").

Анализ множества реакций, в конечных продуктах которых выступает CO_2 , показал, что интенсивный выход углекислоты наиболее реален в двух из них: 1) при термическом разложении карбонатов; 2) при окислении пирита с последующим взаимодействием серной кислоты с твердым карбонатом.

Первая реакция наиболее характерна в зоне контакта остывающего магматического тела с карбонатизированными осадочными породами:



Вторая реакция протекает в низкотемпературных условиях в присутствии свободного кислорода и при непременном каталитическом участии тио- и железобактерий:



Реакция (2-32) приконтактового "обжига" карбоната кальция, по-видимому, заканчивается подкислением флюида



когда он, остывая, образует конденсированную фазу H_2O . Это, в свою очередь, продлевает генерацию CO_2 уже на уровне реакции нейтрализации $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, когда реакция (2-32) становится невозможной из-за падения температуры.

Углекислотные аномалии, сформированные потоками метаморфогенного CO_2 , должны обладать повышенным температурным фоном вблизи поверхности земли, так как возможность свободной транспортировки углекислоты на поверхность предполагает восходящую конвекцию теплоносителя (вода, газы). Вообще же за счет теплового воздействия на осадочную породу образуется флюид, состоящий не только из углекислоты и воды. Реакции между органическим веществом и сульфатом, а также преобразование форм железа дают сложный состав термометаморфических газов, где, помимо CO_2 , присутствуют H_2S , CH_4 , H_2 . Подобный тип газовых струй часто встречается в вулканических районах [Шербаков, 1974], % об.:

Район	CO_2	N_2	H_2S	CH_4	H_2
Кальдера Узон (Камчатка)	85-90	10-15	До 10	До 5	До 1
Горячий Пляж (о. Кунашир)	34	57	6	3	-
Вулкан Менделеева, источник	82,3	1,4	16,2	0,1	-
Нижний (о. Кунашир)					

Таким образом, термогидролиз карбонатов (CO_2), абиогенное восстановление сульфатов (CO_2 , H_2S) и пиролиз органического вещества (CH_4 , H_2) как сопутствующие процессы формируют поток газов смешанного состава.

Трудно смоделировать такие условия, когда в результате глубинных термометаморфических реакций выделялся бы только один углекислый газ или когда смесь газов, поднимаясь к поверхности, разделилась бы на отдельные "чистые" фракции, подобно тому как это происходит в хроматографической колонке. Конечно, из смеси газов CO_2 - H_2S - CH_4 можно сравнительно легко отделить сероводород, связав его в твердые сульфиды. Чтобы отделить от углекислого газа метан, требуется абиогенное или биогенное его окисление сульфатом, а затем образовавшийся сероводород должен быть осажден в виде сульфидов. Но если предположить современную генерацию CH_4 и CO_2 в глубинной термометаморфической зоне, то и к поверхности они выйдут вместе, так как времени на сепарацию газов явно не хватит. Характерно, что во многих угле-

кислотных провинциях не обнаруживается и следов метана, а там, где он есть в сочетании с CO_2 , его содержание не превышает 0,5–1 %.

При "холодном" (сернокислотном) способе генерирования больших количеств углекислого газа предполагается существование погруженной зоны окисления блока пиритизированных проницаемых пород при постоянном поступлении в этот блок инфильтрационных кислородных вод. Образовавшиеся в результате окисления сернокислотные растворы рано или поздно приходят в контакт с карбонатными породами или жильным кальцитом, и далее реакция нейтрализации дает значительный выход CO_2 , а Ca^{2+} фиксируется избытком сульфата (CaSO_4).

Процесс окисления пирита катализируется деятельностью микроорганизмов, относящихся к группе хемоавтотрофов [Баас-Беккинг и др., 1963]. При окислении пирита происходит одновременное окисление железа и серы. Биокатализ этих реакций осуществляют тиобактерии типа *Beggiatoa*, *Thiothrix* и железобактерии *Sphaerotilus*, *Gallionella*, а также универсальные формы типа *Thiobacillus ferrooxydans*, встречающиеся в кислых рудничных водах.

Будучи хемоавтотрофными, тио- и железобактерии развиваются при ограниченном участии питающих органических сред; однако аэробный характер их деятельности требует постоянного подтока кислорода, т.е. довольно подвижной водной среды, связанной с атмосферой.

Гидрогеологически наиболее оптимальная ситуация для данного процесса возникает в трещиноватых массивах интрузивных пород, являющихся областью питания инфильтрационных вод. Благоприятны также моноклинальные пластовые структуры, имеющие выход на поверхность и сложенные вулканогенно-осадочными породами, как правило содержащими минимум органического вещества.

В нормально-осадочных породах инфильтрационные воды быстро теряют атмосферный кислород, и поэтому при заглублении эти воды не оказывают окисляющего воздействия на пиритизированные участки.

Для хемоавтотрофов присутствие углекислоты играет жизненно важную роль. Тио- и железобактерии используют активированный водород (или электроны), образующийся при валентных переходах $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{6+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, для восстановления двуокиси углерода и преобразования ее в органические соединения. Активная деятельность этих бактерий способствует понижению величин pH до 2 (железобактерии) и даже 1 (тиобактерии *Thiobacillus concretovorus*) [Баас-Беккинг и др., 1963].

Нетрудно рассчитать, что 1 л воды с pH = 1, оказавшийся в контакте с твердой фазой CaCO_3 , образует более 2 л CO_2 ($P = 1$ атм), т.е. в условиях поверхности такой раствор будет пересыщен по углекислоте. На глубине 1000 м ($P \approx 100$ атм) такого количества углекислоты явно недостаточно для насыщения раствора с "фоновой" температурой 30 °C. Но в вышеприведенном расчете учтен лишь "одноактный" процесс нейтрализации сернокислого раствора за счет окисления пирита. Если же окисление протекает в течение длительного времени, то конечное накопление углекислоты вне реакционной зоны может быть весьма значительным, учитывая то обстоятельство, что окисление 1 моля FeS_2 в присутствии CaCO_3 дает выход 8 молям CO_2 .

Не исключено, что накопление углекислого газа за пределами зоны окисления происходит в структурных ловушках по принципу формирования углеводородных залежей. Тогда идеализированная схема образования углекислотных аномалий выглядит следующим образом (рис. 27). По проницаемому пласту, содержащему минимум органического вещества, инфильтрационный поток проникает на глубину и входит в контакт с зоной притовой минерализации, выполняющей блок пород, связанный с дренирующим сбросом. Окислительная реакция (2–33) резко повышает кислотность раствора (до pH = 1), который, поднимаясь выше по разлому или пласту, нейтрализуется карбонатизированными породами и щелочными компонентами алюмосиликатов. В итоге нейтрализованный раствор приобретает pH = 6–6,5; в нем увеличивается концентрация щелочных и щелочноземельных катионов и железа, а доминирующими анионами становятся гидрокарбонат и сульфат.

Т а б л и ц а 19
Химический состав углекислых вод Закарпатья, мг/л

Место отбора пробы	T°, C	pH	Eh, мВ	CO ₂	Fe _{общ}
Рахов, с. Костылевка, источник	9	6,00	+95	1960,0	1,5
Квасы, нижний источник	9	5,30	+125	2040,0	15,8
Квасы, средний источник	9	5,80	+305	1830,0	8,0
Квасы, верхний источник	9	5,00	+205	2190,0	8,6
Квасы, источник "Зеленая вода"	12,5	6,15	+180	809,6	5,0
Вышково, Шаян, скв. 2	18	6,17	+155	1720,0	1,0
Вышково, Шаян, скв. 3	14	6,32	+185	2024,0	2,0
Вышково, Западный Варгедь, источник	12	5,75	+210	1782,0	5,4
Вышково, шахта, источник "Боркут"	14	5,30	+227	He опр.	5,0
Берегово, скв. 2т	53	6,40	+133	614,0	1,2

Значительный вынос из пород кальция смещает карбонатно-сульфатное равновесие в сторону образования CaSO₄ тв, а этот процесс постепенно снижает концентрацию сульфат-иона. Сульфат еще в большей степени фиксируется барием, извлекаемым из карбонатизированных пород, в результате чего выше зоны нейтрализации возможно проявление вкрапленной или прожилковой баритовой минерализации.

В связи с расходом кислорода после окисления и нейтрализации углекислый раствор имеет слабосоляную среду, соответствующую уровню FeS₂ – Fe²⁺, SO₄²⁻, или слабоокислительную, характеризующую равновесие Fe²⁺ – Fe(OH)₃ (см. раздел "Окисная система"). Высокая карбонатность раствора дает основание предполагать, что железо может образовывать твердую фазу сидерита или выпадать из раствора в виде окислов.

Таким образом, пресная инфильтрационная вода, допустим состава HCO₃⁻ – Ca²⁺ – Na⁺, после прохождения зоны окисления пирита приобретает состав SO₄²⁻ – HCO₃⁻ – Fe²⁺ – Ca²⁺ – Na⁺, после нейтрализации – HCO₃⁻ – SO₄²⁻ – Ca²⁺ – Mg²⁺ – Na⁺ (K⁺) – Fe²⁺, после выпадения сульфатов, окислов и частично карбонатов (вторичных) – наиболее оптимальный состав HCO₃⁻ – Mg²⁺ – Na⁺ (K⁺), или HCO₃⁻ – Na⁺ (K⁺) – Mg²⁺. Конечный состав оптимален потому, что даже в условиях большой карбонатности раствора ни один из оставшихся катионов не достигает насыщения по твердым карбонатам ввиду их высокой растворимости.

При подъеме углекислого раствора к поверхности постепенно снижается общее давление, создаваемое гидростатическим уровнем области питания инфильтрационных вод. В соответствии с понижением давления сдвигается равновесие в системе H₂CO₃ – HCO₃⁻ – CO₃²⁻ и как результат путь подъема раствора равномерно выполняется карбонатом кальция, который колюматрирует стенки каналов, залечивает мелкие трещины и пустоты от зоны нейтрализации и практически до уровня приповерхностной дегазации углекислоты. Такие колюматационные структуры играют, по-видимому, исключительную роль в формировании углекислотных "залей", проявляющихся на поверхности в виде струй "сухого" углекислого газа и источников, насыщаемых этими струями. Подобные структуры представляют собой разветвленную сеть карбонатных "труб", изолирующих углекислый раствор от других водоносных горизонтов и препятствующих смешению и разбавлению. Самоизоляция восходящего углекислого раствора делает его гидродинамический режим автономным, независимым от влияния напоров нижележащих и вышележащих горизонтов.

В благоприятных условиях, каковыми являются флексурные нарушения и прижимы к сместителям сбросов, пересыщенный по углекислоте раствор сепарируется на газовую и жидкую фазы, создавая газовое скопление. Если ток CO₂ на поверхность затруднен и лимитирован давлением верховодки (очаговая разгрузка) и объемом "материнских" углекислых вод около уровня дегазации значителен, то такая углекислотная аномалия

(Na + K) ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Минерализация
454,1	295,0	33,4	292,5	96,0	1525,0	2697,5
225,3	360,0	67,0	35,5	408,0	1450,0	2561,6
181,6	240,0	48,6	21,3	264,0	1085,0	1848,5
305,8	130,0	24,3	92,3	408,0	653,0	1622,0
2162,0	232,0	43,8	2553,0	124,9	2123,0	7243,7
1138,5	125,0	18,2	461,0	168,0	2485,8	4397,5
1733,5	220,0	36,5	833,3	216,0	3751,5	6792,8
275,9	190,0	57,7	17,7	156,0	1372,5	2075,2
28,7	45,0	18,2	17,7	12,0	259,2	385,8
10368,9	225,0	82,1	13829,0	1608,0	2867,0	29011,2

может существовать длительное время. Минеральные источники в поле ее влияния представляют собой не что иное, как сатурированные углекислотой грунтовые, русловые и другие приповерхностные воды различного химического состава, объединенные одним признаком – большим содержанием карбонатных компонентов.

Для закарпатских углекислых источников такая ситуация весьма характерна. Например, на небольшой площади углекислотной аномалии Квасы встречаются источники, химический состав которых за вычетом карбонатной составляющей представляет в точности состав то речной воды (р. Тиса), то грунтового потока террасовых отложений, то верховодки водораздела (табл. 19). Здесь же местами наблюдаются выходы струй "сухой" углекислоты по карбонатным "трубам", которыми выполнены сместители сбросов. Сульфидоносность этих сбросов на глубине не вызывает сомнений. В месте максимального выхода "сухих" струй CO₂ по руслу р. Тисы весьма часто встречаются прожилковые образования реальгара и аурипигмента в массе вторичного калыцита. Есть основание предполагать, что Квасы – это одно из немногих месторождений в Закарпатье, где близко к поверхности (несколько десятков метров относительно русла р. Тисы) выходят "материнские" (т.е. первичные) углекислые воды, имеющие рассольную минерализацию и специфический набор микроэлементов, отвечающий непосредственному контакту этих вод с сульфидами. Дегазация "материнских" углекислых вод у поверхности и повторное насыщение углекислотой грунтового потока являются причиной возникновения минеральных источников как в русле р. Тисы, так и на водоразделе (углекислый источник на "полонине").

Сопряженность сульфидопроявлений и месторождений сульфидов с углекислотными аномалиями имеет для Закарпатья повсеместный характер (рис. 28). Исключение составляют лишь те полиметаллические месторождения, где рудные тела локализованы в бескарбонатных вулканогенно-осадочных коллекторах (Мужиево, Бегань), не имеющих активного взаимодействия с напорными инфильтрационными водами. Здесь влияние зоны аэрации выражено сернокислотным процессом, воды окисления имеют исключительно низкий pH; однако отсутствие контакта их с карбонатами очевидно, поскольку генерация углекислоты не наблюдается.

В пользу экзогенного происхождения углекислотных аномалий Закарпатского прогиба говорит несколько фактов: 1) даже на значительных глубинах (около 1000 м, Берегово) в газовом составе углекислых вод заметная доля принадлежит атмосферным газам, следовательно, эти воды имеют инфильтрационное происхождение; 2) чисто углекислотные аномалии занимают верхнюю часть разреза (0–500, иногда до 1000 м), глубже газовый состав вод меняется на метаново-азотный с малым содержанием CO₂ и отсутствием кислорода; 3) выходы углекислоты тяготеют к сульфидопроявлениям, но не коррелируются с современными тепловыми "куполом", которые свидетельствовали бы о глубинном термометаморфическом процессе; 4) углекислые воды

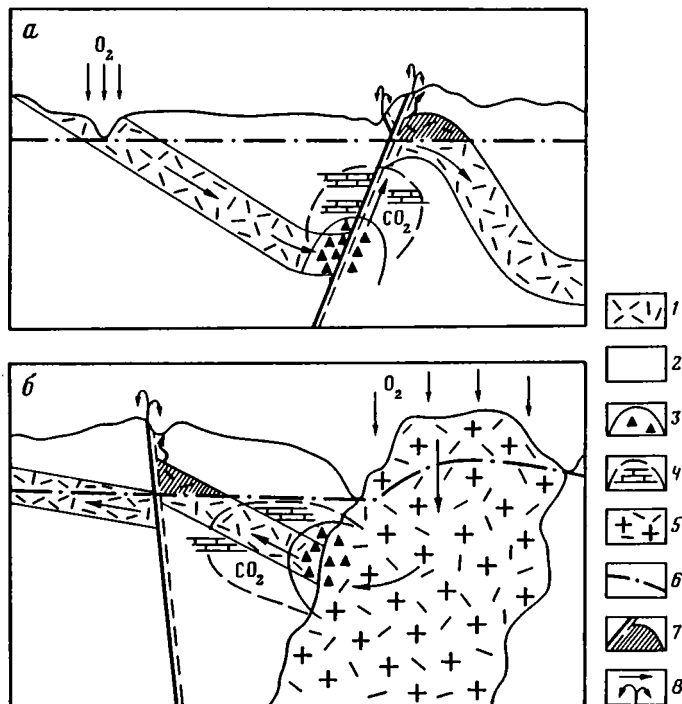


Рис. 27. Схемы образования углекислотных аномалий за счет глубинного окисления пирита в при-разломных (а) и пластовых (б) зонах нейтрализации

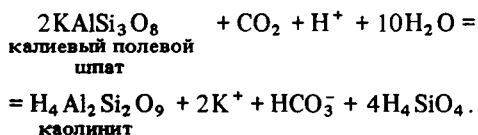
1 — проницаемые породы; 2 — слабопроницаемые породы; 3 — зона окисления пирита; 4 — зона нейтрализации кислых растворов; 5 — кристаллические проницаемые породы; 6 — статический уровень подземных вод; 7 — газовое скопление в контакте с малопроницаемой частью разлома; 8 — направление движения растворов и углекислые источники с газлифтовым режимом

и струи "сухой" углекислоты не несут специфических компонентов высокотемпературных реакций (CH_4 , H_2S , F^- , SiO_2).

Тем не менее полностью отрицать возможность термометаморфического происхождения CO_2 нельзя. Все, что касается накопления газообразной углекислоты в структурных ловушках, в полной мере относится и к термометаморфическому процессу, происходившему в прошлом на этапе повышенной вулканической активности территории. За длительный период газовая залежь, состоящая из термометаморфических газов CO_2 , H_2S , CH_4 , могла пройти своеобразную "очистку" от CH_4 (сульфатредукция с расходом метана и выходом CO_2 и H_2S) и от H_2S (сульфиды).

Однако независимо от происхождения CO_2 (высокотермального или низкотермального) присутствие его в верхних частях отдельных структур накладывает отпечаток на вторичные минералообразовательные процессы. В соответствии с режимом давлений в разрезе, пронизываемом углекислотой, создаются две геохимические обстановки, коренным образом различающиеся по кислотности: 1) углекислотная с $\text{pH} = 4-6$ и высоким парциальным давлением CO_2 ; 2) гидрокарбонатно-содовая с $\text{pH} = 7-8,5$, возникающая на уровне активной дегазации CO_2 .

В условиях углекислотной обстановки CO_2 ведет себя как весьма агрессивный агент, преобразующий алюмосиликаты вплоть до образования каолинита:



(2-35)

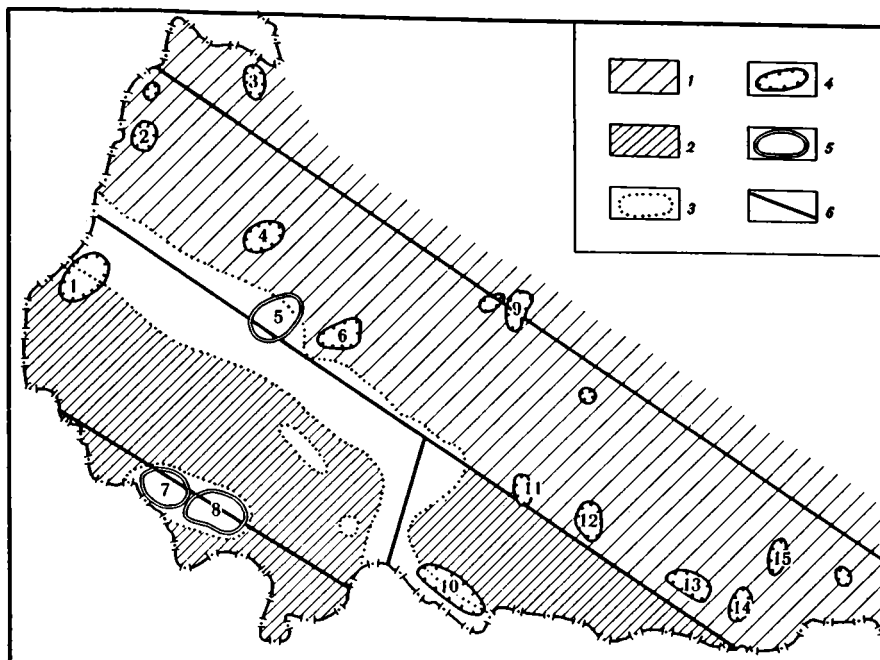
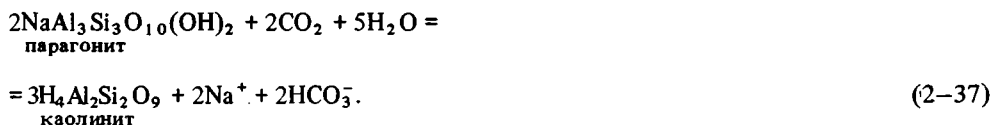
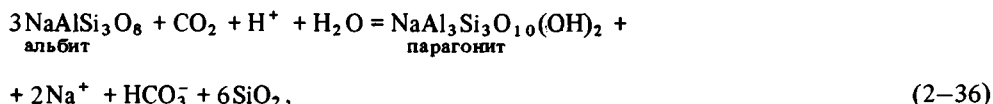


Рис. 28. Схема распространения зон гидротермального изменения пород и источников углекислых вод в Закарпатье

1 - терригенно-карбонатные породы мезозоя-кайнозоя южного склона Восточных Карпат и палеозой Раховского массива; 2 - терригенные (в целом карбонатизированные) породы неогенового осадочного чехла Закарпатского прогиба; 3 - вулканические (бескарбонатные) породы; 4, 5 - участки полиметаллического гидротермального оруденения: 4 - с современными источниками углекислых вод, 5 - без источников углекислых вод; 6 - крупные региональные разломы; цифры по схеме: 1 - Ужгород, 2 - Перечин, 3 - Ужок, 4 - Турья Поляна, 5 - Синяк, 6 - Свалява, 7 - Бегань, 8 - Берегово, 9 - Межгорье, 10 - Вышково, 11 - Драгово, 12 - Новоселица, 13 - Кобылецкая Поляна, 14 - Рахов, 15 - Квасы

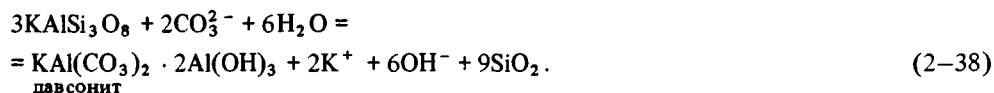
Аналогичным образом под влиянием CO_2 протекает реакция преобразования альбита через парагонит в каолинит:



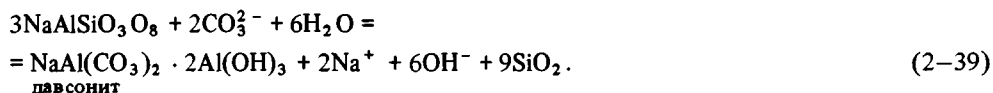
Как видно из реакций (2-35), (2-36), (2-37), в конечных растворах накапливаются гидрокарбонат и ионы щелочных металлов, а в минеральных новообразованиях — каолинит и аморфный кремнезем.

В гидрокарбонатно-содовой обстановке преобладающими процессами становятся карбонато- и окислообразование. Среды, содержащие легкообитаемые катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , способствуют образованию вторичных карбонатов (главным образом кальцитового цемента пород и секущих кальцитовых жил). Если кальций израсходован или находится в породах в минимальном количестве, то гидрокарбонат- и карбонат-ионы активно участвуют в процессах изменения алюмосиликатов —

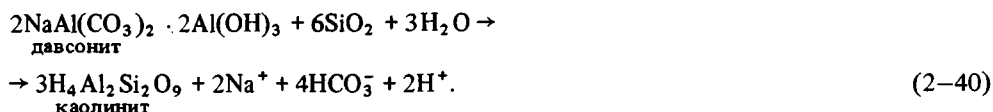
возможно образование таких минералов, как давсонит:



Аналогична реакция по альбиту:



Примечательно, что реакции (2-38), (2-39), протекающие в существенно щелочных средах, приводят к фиксации алюминия в виде сложного карбоната, а миграционные свойства Al возрастают при высоких pH. Однако устойчивость давсонита сохраняется лишь в щелочной среде. Подкисление растворов, омывающих давсонитизированные породы, например при смене на углекислотную обстановку (CO_2), и присутствие растворенного SiO_2 могут привести к каолинитизации давсонита:



Не исключена возможность, что реакция (2-40) обратима, т.е. в определенных условиях каолинит способен замещаться давсонитом; но каковы эти условия и достигим ли энергетический потенциал этой реакции — вопросы, которые еще требуют серьезных исследований.

Западная часть Солотвинской впадины сложена породами от гельвета до левантина. В основании разреза на гетерогенном складчатом мезозойско-палеогеновом фундаменте залегает толща кислых липаритовых туфов гельветского возраста, образовавшихся в мелководно- и прибрежно-морских седиментационных бассейнах. Мощность туфов меняется от 0–50 м в северной части района до 700–750 м в центральной и вновь уменьшается до 100–150 м или даже отсутствует в южной части. В разрезе встречаются прослои туффигов, аргиллитов, реже песчаников или известняков. Л.Г. Данилович по материалам глубоких скважин Данилово и Сокирница отмечает, что в строении разреза этих отложений значительная доля принадлежит спекшимся пепловым и пемзовым потоковым туфам; локальное увеличение их размерности до псефитовой может свидетельствовать о наличии здесь прижерловых фаций. Выше по разрезу залегает комплекс терригенно-вулканогенных отложений верхнего гельвета мощностью до 100–200 м. Он представлен переслаиванием аргиллитов, алевролитов, песчаников и кислых туфов с тонкими прослоями гипса или ангидрита в верхней части разреза. Формирование этой толщи происходило в мелководно- и прибрежно-морских условиях при аридизированном климате.

Нижнетортонские отложения представлены толщей каменной соли (галит) с горизонтами черных аргиллитов, реже с тонкими линзами гипсов и ангидритов. Мощность солей крайне изменчива — от 0 в краевых частях района до 450–500 м в его центральной части. На юге района (Вышково) отложения среднего тортоната отсутствуют, а в самой северной области (Золотарево) каменные соли фациально переходят в сильнозагипсованные аргиллиты, иногда содержащие мелкий гравий и гальку песчаника. Разрез среднего–верхнего тортоната сложен переслаивающимися аргиллитами и алевролитами с прослоями кислых липаритовых туфов мощностью до 100 м. В северной части района преобладают песчаники и алевролиты, часто с пачками конгломератов или гравелитов, а в верхах иногда с тонкими линзами бурых углей (до 700 м). Весь комплекс средне-верхнетортонских отложений сформировался в основном в мелководно- и прибрежно-морских условиях, в крупных заливах, а отложения северной части района представ-

ляют собой осадки мелких лагун, дельт и озерных водоемов. Исключение составляют образования среднего тортон, которые накопились в более удаленных от побережья и в более глубоководных морских условиях.

Сарматские отложения распространены лишь в южной части территории и представлены толщей мощностью до 800 м переслаивающихся аргиллитов, алевролитов и песчаников с несколькими горизонтами (до 80 м) кислых туфов. Их образование связано исключительно с прибрежной частью морского бассейна, по-видимому опресненного к концу сармата. Комплекс плиоценовых образований, также распространенный только в южной части района, по своему строению может быть разделен на две части — нижнюю и верхнюю. Нижняя часть, представленная терригенными, а участками угленосными отложениями (до 400 м), образовалась в прибрежной области очень крупного пресноводного бассейна озерного типа, позднее разобившегося на систему мелких озер, расположенных на низменной озерно-аллювиальной равнине. Верхняя часть плиоценового разреза резко отлична от нижней и сложена толщей андезитов, андезито-базальтов и их туфов (до 500 м); реже встречаются дациты и гиалодациты. На некоторых участках в основании вулканитов залегают брекчии и конгломераты пролювиально-аллювиального генезиса. Следует отметить, что вулканогенная толща залегает несогласно не только на породах нижнего плиоцена, часто она перекрывает сарматские и тортонские отложения.

Таким образом, разрез неогена западной части Солотвинской впадины в целом представляет собой толщу мощностью около 2000 м, сложенную терригенными, вулканогенными и хемогенными отложениями, причем в разных районах территории преобладают различные типы пород. В северной части развиты главным образом терригенные и меньше вулканогенные и хемогенные отложения; в центральной — вулканогенные, хемогенные и в меньшей степени терригенные; в южной — вулканогенные и терригенные при отсутствии хемогенных.

Западная часть Солотвинской впадины — довольно сложно построенная крупная синклиналичная структура, которую можно разделить на три района: северный (Липча-Уля), центральный (Данилово) и южный (Вышково). Эти три района различаются тектоническим строением, магматизмом и, как уже отмечалось выше, преимущественным литологическим (и фациальным) составом неогеновых отложений. Тектонически северный район представляет собой синклинали, осложняющую полого падающие на юго-запад породы неогена. Чехол прогиба здесь надвинут с амплитудой не менее 20 км на смятые в складки и разбитые разломами породы фундамента Закарпатского прогиба. Для центрального участка, являющегося осевой, наиболее погруженной зоной Солотвинской впадины, характерно наличие крупных диапировых тел, сложенных нижнетортонскими галогенными отложениями. Граница между северным и центральным районами тектонически выражена отчетливо и проводится по так называемому Дуловскому разлому.

Южный (Вышковский) район представляет собой северо-восточное крыло крупной синклинали, нарушенной складчатостью более низкого порядка, внедрением целого ряда мелких интрузий и большим количеством круто падающих разрывных нарушений. Интрузии гранодиоритов, гранодиорит-порфиров и кварцевых диорит-порфиров имеют обычно форму штоков и образуют сложную систему интрузивных горстов и интрузивно-купольных структур размером до 2—3 км. Кроме того, здесь встречены экструзивные дайки, трубки и мелкие лакколиты андезитов и андезито-базальтов. Как правило, гранодиориты прорывают сарматские и иногда раннеплиоценовые отложения и перекрываются андезитами позднего плейстоцена. Вышковский район отделяется от центрального крупным субмеридиональным разломом и является восточным окончанием Чоп-Вышковской зоны нарушений.

Постмагматическая минерализация наиболее ярко и крупномасштабно проявлена в Вышковском районе, что, безусловно, объясняется наличием здесь множества интрузивных тел и сильной тектонической нарушенностью территории. Она выражена в первую очередь в образовании полиметаллических (свинцово-цинковых) и ртутных суль-

фидных руд, связанных с эксплозивными брекчиями, приконтактовыми ороговикованными участками интрузий или с хорошо проницаемыми, сильно трещиноватыми неогеновыми осадочными породами, развитыми на некотором удалении от магматических образований. Изменение вмещающих пород выражено в анкеритизации, серицитизации, окварцевании, каолинитизации, реже хлоритизации и калишпатизации. Оруденение представлено жилами, вкрапленными рудами и сульфидным цементом брекчий. Мощност рудных тел от нескольких сантиметров до 3 м. Рудные ассоциации представлены марказитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, реальгаром, аурипигментом, метациннабаритом, киноварью, флюоритом, кварцем, халцедоном, кальцитом, сидеритом, анкеритом, доломитом, баритом; иногда встречаются лимонит и гипс. Отмечается полосчатое (зональное) строение жил, когда краевые их части выполнены пиритом, далее следует зона сфалерита или галенита, а центральная часть сложена либо кварцем, либо карбонатами (кальцитом, несколько реже сидеритом или доломитом). В некоторых случаях в карбонатах, выполняющих центральные части рудных прожилков или самостоятельные тела, встречаются тонкорассеянные вкрапления галенита или сфалерита.

Ртутная минерализация в большинстве случаев разобщена со свинцово-цинковой, хотя иногда киноварь или метациннабарит встречается совместно с галенитом или сфалеритом. Как правило, сульфиды ртути находятся в тесном парагенезе с марказитом, кальцитом, сидеритом, анкеритом, баритом и пиритом. В зонах ртутного оруденения во вмещающих породах развиваются смектит, каолинит, анкерит, кальцит; иногда породы сильно пиритизированы. В некоторых случаях в пустотах мельчайшие идиоморфные кристаллы киновари "сидят" на гранях кристаллов барита или кальцита. Наиболее часто киноварь встречается в виде мелких распыленных включений в карбонатных жилах или в виде вкрапленности в пористых терригенных или вулканогенных породах.

Как видно из приведенного материала, свинцово-цинковая и ртутная минеральные ассоциации образовались в различные стадии рудогенеза. Они "разорваны во времени и связаны со своими специфическими геолого-структурными особенностями формирования" [Лазаренко и др., 1964, с. 533]. По имеющимся данным пока трудно говорить о возрасте образования как первого, так и второго оруденения, однако очевидно, что сульфиды ртути появились в неогеновых отложениях в один из самых последних этапов постмагматической деятельности и "в момент формирования месторождений рельеф вряд ли очень отличался от современного" [Лазаренко и др., 1963, с. 531]. Таким образом, сомнительно, чтобы это могло произойти раньше позднего плиоцена. Помимо Вышковского района, ртутное и свинцово-цинковое оруденение отмечено в северном районе (с. Драгово, реки Большая и Малая Угольки), где киноварь, галенит и сфалерит встречены как в неогеновых, так и в более древних меловых и палеогеновых отложениях. Однако масштабы минерализации здесь незначительны.

Помимо рудогенеза, постмагматическая деятельность в Закарпатском прогибе, и в частности на западе Солотвинской впадины, привела к обширным изменениям самих неогеновых пород. К сожалению, пока еще затруднительно абсолютно точно отнести некоторые ассоциации минералов к какому-либо конкретному процессу и выяснить, сформировалась ли эта ассоциация за счет собственно постмагматических растворов с привнесом тех или иных компонентов или магматическое тепло и давление только инициировали некоторые процессы литогенеза.

С постседиментационным преобразованием неогеновых отложений Закарпатья связан целый ряд ассоциаций глинистых минералов, имеющих иногда региональное распространение. Изучение глин проводилось нами при помощи рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Установлено присутствие гидрослюда модификации ИМ, каолинита, диккита, минералов группы смектита, хлорита и некоторых смешанослойных минералов, наиболее обычным из которых является смектит-гидрослюда и редкими хлорит-вермикулит и хлорит-смектит. Гидрослюда, смектит и каолинит (диккит) образуют как мономинеральные, так и олигомиктовые или полимиктовые ассоциации. Хлорит и смешанослойные минералы в мономинеральных ассоциациях не встречаются, а присутствуют во фракциях обычно в

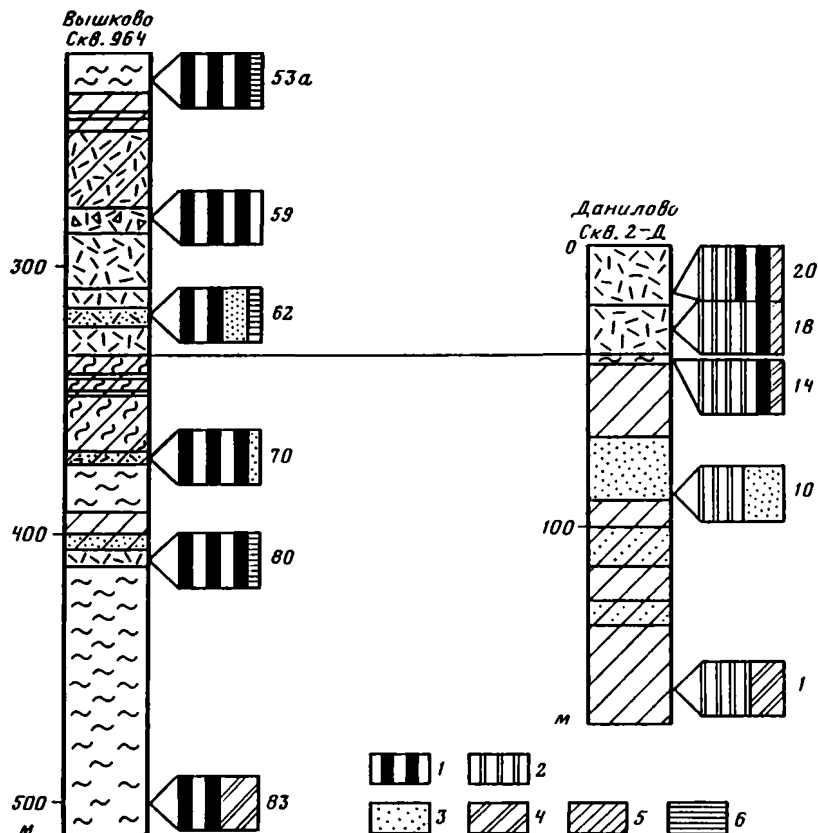


Рис. 29. Минеральный состав глинистых фракций тортонских отложений
1 — гидрослюда; 2 — смектит; 3 — каолинит; 4 — хлорит; 5 — цеолит; 6 — давсонит

виде примеси, никогда не преобладая над основными компонентами. Здесь мы не будем касаться диагностических признаков этих минералов; отметим лишь отсутствие в них каких-либо специфических особенностей.

Распространение глинистых минералов в разрезе неогеновых отложений Вышковского района имеет отчетливую зональность и связано с глубиной погружения толщи. В верхней зоне независимо от возраста и генезиса пород наряду с гидрослюдой, каолинитом, смешанослойными минералами и иногда хлоритом в тех или иных количествах содержится смектит. Как правило, его присутствие отмечается до глубин 150–300 м в гидротермально неизменных участках. Ниже смектит практически исчезает и появляется ассоциация гидрослюда–каолинит (глубины 200–600 м); еще ниже развита гидрослюдистая мономинеральная зона и, наконец, на глубине 600–800 м — ассоциация гидрослюда–хлорит, тяготеющая главным образом к интрузивным массивам. Необходимо отметить, что эта зональность не контролируется современным эрозионным рельефом, что является причиной иногда довольно значительных изменений границ этих зон по глубине (до 200–400 м). Общая картина зональности глинистых минералов в неогеновой толще Вышковского района нарушается там, где сильно ощущается влияние гидротермальных процессов. Зона смектитизации может опускаться до глубин более 600 м; в близповерхностных и приконтактных участках вблизи интрузий появляются хлористые минералы. Отчетливое нарушение общей зональности связано с прослоями псаммитово-псефитовых туфов, туфопесчаников или средне-крупнозернистых песчаников, где даже на больших (до 800 м) глубинах обычно присутствует не мономинеральная гидрослюда, а смесь гидрослюды и каолинита

(скв. 964, 1003, 444). Аналогичная ассоциация отмечена нами и в некоторых зонах разломов (рис. 29).

Возможно, возникновение каолинита в этих высокопроницаемых, тектонически нарушенных породах происходит под воздействием постмагматических растворов; процесс каолинитизации является более поздним по отношению к образованию гидрослюда. В околожильных пространствах зон гидротермального оруденения в наиболее проницаемых породах иногда встречается диксит. На некоторых участках в гидрослюдисто-каолинитовой и гидрослюдистой зонах на дифрактограммах образцов, взятых с глубин от 150 до 500–600 м, заметна тенденция к постепенному уменьшению значения базального пика гидрослюда от $10,2 \text{ \AA}$ до $9,98 \text{ \AA}$. В верхних частях разрезов гидрослюда содержит в своем составе некоторое количество смектитовых пакетов и является смешанослойным минералом. Под действием температуры и давления количество разбухающего компонента уменьшается с глубиной. Рассмотренная зональность глинистых минералов в неогеновой толще Вышковского района связана, по-видимому, с процессами позднего катагенеза. Сильные изменения минерального состава при столь незначительных погружениях осадочного чехла (до 1500 м) могут быть объяснены лишь термодинамическим влиянием магматической деятельности и интенсивной складчатости, активно проявившейся по всей Чоп-Вышковской зоне Закарпатского прогиба.

В центральном (Данилово) и северном (Липча-Угля) районах западной части Солотвинской впадины глинистые фракции осадочных пород неогена представлены в основном смектитовым минералом с тем или иным содержанием гидрослюда (ИМ), хлорита или каолинита. На рис. 29 показан минеральный состав пород среднего–верхнего тортона по скв. 964 Вышково и 2д Данилово. В первой из них глинистая фракция состоит из гидрослюда с примесью каолинита или хлорита. В районе Данилово на расстоянии всего 15 км состав глинистых фракций в практически однофазальных и разновозрастных породах резко меняется на преимущественно смектитовый с примесью гидрослюда, каолинита или хлорита. Здесь тортонские отложения не подверглись сколь-либо значительным погружениям и интенсивной складчатости, и их минеральный состав сформировался под воздействием раннекатагенетических и низкотемпературных гидротермальных процессов. Так же как и в Вышково, каолинит здесь приурочен к наиболее проницаемым крупнозернистым породам.

С постмагматической деятельностью в центральном и северном районах, помимо смектитизации, связано появление зон окварцевания и калишпатизации в гальветских и тортонских липаритовых туфах. В отличие от Берегового района здесь масштаб этой минерализации очень мал, а проявления полиметаллического оруденения весьма ограничены (Драгово, Угля).

В гидротермально измененных породах неогена Даниловского и Липчанского районов широко распространены цеолитовые минералы – клиноптилолит и морденит. Наиболее достоверная их диагностика проводилась нами при помощи дифрактометрического метода. При общности рефлексов клиноптилолита и морденита последний обладает резким пиком в $6,5 \text{ \AA}$, отсутствующим у минералов группы клиноптилолит–гейландит. Однако судя по четкому отражению в области $3,98 \text{ \AA}$, мы имеем дело с клиноптилолитом, а не гейландитом. Значительные, а местами и промышленные их скопления приурочены к прослоям кислых алевросаммитовых витрокластических или смешанных туфов с высоким содержанием кислого стекла. Цеолитизация отмечается исключительно в хорошо проницаемых туфах крупной размерности и не встречается в пелитовых или сильно карбонатизированных разностях пород. Клинноптилолит и морденит развиваются по витрокластическому материалу, замещая краевые и центральные части обломков стекла, а также цемент пород, в виде микрокристаллических агрегатов или призматических мелких кристаллов.

Территориально цеолитизация максимально охватывает южную половину Даниловского района, где в верхнетортонских липаритовых туфах встречается в основном клиноптилолит, и практически всю северную окраину Солотвинской впадины (от

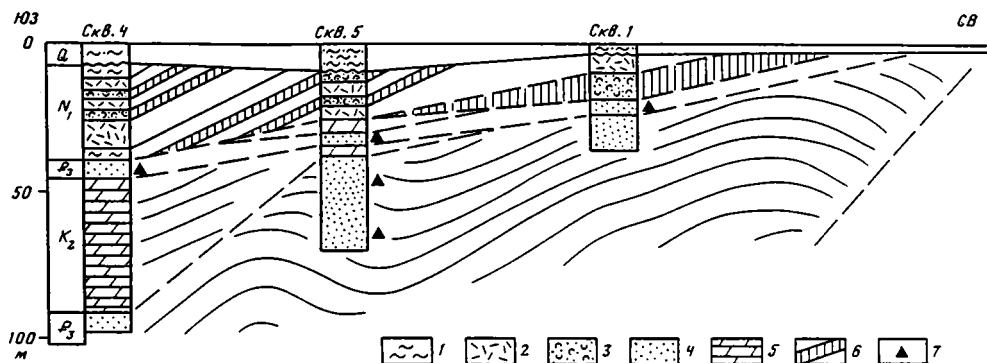


Рис. 30. Цеолитизация туфов новоселищской свиты и давсонитизация олигоценых песчаников в районе с. Липча

1 — аргиллиты, глины; 2 — туфы смешанные и кристаллокластические; 3 — туфы витрокластические; 4 — песчаники; 5 — мергели; 6 — цеолитизированные породы; 7 — давсонитизированные породы

с. Липча до с. Водица), где в гельветских пирокластических породах развит как клино-птилолит, так и морденит. Формирование цеолитовой минерализации в Закарпатском прогибе связано с воздействием низкотемпературных растворов на кислые витрокластические туфы в областях проявления активного вулканизма в неогене (Сокирница, Данилово). Этот процесс также связан с зонами постмагматического изменения пород, находящимися на значительном удалении от центров эрупции, но вблизи крупных тектонических нарушений (Липча, Водица) (рис. 30). Зоны цеолитизации занимают обширные пространства, где воздействие термальных растворов проявилось не особенно ярко и выразилось лишь в частичной смектитизации вмещающих пород, их очень слабым окварцевании и калишпатизации при отсутствии сульфидного оруденения. По-видимому, это связано с образованием их за счет весьма низкотемпературных слабоагрессивных растворов.

В минерализации неогеновых отложений Закарпатья огромную роль играют карбонатные минералы; образование их происходит в несколько стадий и связано с самыми разнообразными процессами постседиментационных преобразований пород. В рудных зонах и во вмещающих неогеновых породах встречены кальцит, сидерит, доломит, магнезиальный кальцит, давсонит и хромистый алюмогидрокальцит. Карбонаты кальция, магния и железа в Закарпатье (в частности, в Вышковском районе) минералогически детально изучены многими исследователями [Славская, 1957; Сидоренко, 1952; и др.] и обобщены в работе Е.К. Лазаренко [1963]. Карбонаты (в основном кальцит) широко распространены в осадочной толще неогена в виде первичного цемента терригенных, вулканогенных или хемогенных пород, диагенетических и раннекатагенетических конкреций, мелких прожилков и зон карбонатизации, связанных с перераспределением вещества в процессе литогенеза. Кроме того, различные карбонаты гидротермального генезиса встречены в рудных участках западной части Солотвинской впадины. В первую очередь необходимо отметить интенсивную карбонатизацию околоскварцевых или кварц-карбонатных свинцово-цинковых сульфидных жил с образованием анкерита (или сильно железистого кальцита) совместно с кварцем (халцедоном), пиритом и серпичитом; при этом количество карбоната и пирита по мере удаления от жил сначала увеличивается, а потом резко падает. Анкерит замещает темноцветные минералы в гранодиорит-порфирах или выполняет мелкие пустоты и прожилки в породе. Е.К. Лазаренко и др. [1963] вслед за Д.С. Коржинским называют подобные околоскварцевые изменения "березитами". В жильных рудных образованиях встречаются обычно кальцит, реже сидерит или доломит; часто они находятся совместно с распыленным галенитом, сфалеритом и пиритом.

Околожильные изменения ртутных руд выражаются в основном в каолинизации и окварцевании вмещающих пород; иногда в небольшом количестве развиты барит или гипс. Присутствующие здесь прожилки кальцита или сидерита в большинстве случаев секут каолинизированные и окварцованные участки. Мощность зон березитизации и каолинизации в зависимости от интенсивности процесса и проницаемости вмещающих пород изменяется от 1—2 до 20 и редко 40 м. С глубиной околожильные изменения довольно быстро исчезают; они не распространяются более чем на 100—200 м ниже рудных зон. В случае наложения ртутной минерализации на свинцово-цинковую в околожильных пространствах образуются смешанные кремнисто-каолинит-анкерит-серицитовые породы; при этом карбонат обычно замещается каолинитом [Славская, 1957].

Широко распространенным типом карбонатизации неогеновой толщи является образование давсонита. Этот относительно редкий минерал в Закарпатье впервые был описан Э.А. Лазаренко [Барышников и др., 1966]. Нами давсонит был встречен на северной периферии Вышковского района в тортонских и сарматских осадочных и пирокластических породах в виде волнистых агрегатов, розеток, сферолитов, иногда мелкозернистой цементующей массы. Максимальное содержание давсонита (до 14%) приурочено к кислым кристаллокластическим или смешанным туфам и тефроидам с высоким содержанием кристаллокластики; в этих породах давсонит присутствует в виде гнезд или цемента, обогащая верхнюю или нижнюю часть пласта. В пелитовых туфах и аргиллитах давсонит встречается главным образом в прожилках или реже в виде цепочек гнезд, составляя в среднем 3%. В шлифах видно, что давсонит замещает зерна плагиоклаза, туфогенный цемент или обломки пород с высоким содержанием полевых шпатов. Часто он заполняет поры, выстилая их центральные части вслед за кальцитом (магнезиальным кальцитом) или анкеритом (сидеритом), но перед каолинитом. В редких случаях давсонит образует сростки с опалом.

Э.К. Барышников и др. [1966, с. 82] указывают, что этот минерал широко распространен в Закарпатье в районах ртутного оруденения, но редко встречается в непосредственной ассоциации с киноварью, создавая "как бы ореолы вокруг ртутной минерализации". Связь давсонита со ртутным оруденением отмечена также в каменноугольных геотермально измененных породах Донбасса, где он находится в парагенезе с дикитом и сидеритом. В Закарпатье давсонит встречается в породах, залегающих на глубинах 50—600 м (при современном эрозионном срезе), практически отсутствуя вблизи интрузий и в зонах сернокислотного выщелачивания. Глубже 600 м давсонит сменяется кальцитом, магнезиальным кальцитом или анкеритом. Везде отмечается отчетливая связь давсонита с каолинитом. В целом для давсонитизации неогеновых пород Закарпатья можно отметить следующие характерные моменты: 1) связь с современной тектонической структурой; 2) максимальное скопление давсонита, приуроченное к наиболее проницаемым породам с повышенным содержанием кристаллокластики; 3) в водоупорах давсонит встречается только в виде секущих прожилков или линзочек по плоскостям напластования; 4) давсонит обычно ассоциирует с каолинитом и практически не встречается совместно с цеолитами.

Трудно согласиться с мнением Я.С. Маслякевича [Маслякевич и др., 1976], который считает, что давсонит, как впрочем и цеолиты, является диа-эпигенетическим образованием и его формирование обусловлено прежде всего гальмиролизом туфов.

Перечисленные выше особенности давсонитовой минерализации позволяют нам считать, что этот минерал образовался за счет воздействия низкотемпературных растворов на пирокластические или вулканомиктовые проницаемые породы, обогащенные кислой кристаллокластикой. Процесс проходил перед образованием каолинита или в самую начальную стадию его образования с последующим переотложением давсонита в трещинах водоупорных пород; в целом образование давсонита косвенно связано со стадией ртутного оруденения.

В районе с. Уголька в карбонатизированных вулканических породах геологами Закарпатской экспедиции был найден минерал, по своим физическим свойствам и химическому составу аналогичный алюмогидрокальциту, но отличающийся высоким содер-

жанием окиси хрома (2,9%). В тонких трещинах и пустотах выветрелых пород он образует совместно с кварцем, доломитом и лимонитом радиально-лучистые агрегаты или уплощенные сферолиты размером до 1–2 см. Формула "хромистого алюмогидрокальцита", рассчитанная на основании химических анализов, с учетом термических и термооптических данных [Лазаренко и др., 1963] имеет следующий вид: $(\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,03})_{1,06}(\text{Al}_{1,78}\text{Cr}_{0,14})_{1,92}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Е.К. Лазаренко, изучавший этот минерал, считает, что неустойчивость алюмогидрокальцита при нагревании до 100°C, "а также нахождение минерала в трещинках выветрелого лиственита и стойкость его по отношению к процессам выветривания позволяют считать алюмогидрокальцит экзогенным образованием" [Лазаренко и др., 1963, с. 385]. Нам этот минерал интересен как кальциевый аналог давсонита.

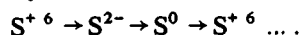
Таким образом, из приведенного материала видно, что гидротермальный процесс в западной части Солотвинской впадины Закарпатского прогиба протекал в несколько этапов. Сначала породы подвергались сильной смектитизации и цеолитизации (Даниловский район). Произойти это могло либо в конце тортона, либо в начале сармата. Второй крупный рудный этап разделился на две стадии. В первую стадию образовались свинцово-цинковые сульфидные жилы с сопутствующей березитизацией вмещающих пород, что подразумевает развитие минерала, анкерита, сидерита, пирита, редко доломита. Вторая стадия связана с ртутной минерализацией, образованием большого количества кальцитовых, сидеритовых и реже доломитовых прожилков, обширной каолинитизацией и окремнением вмещающих пород и давсонитизацией кристаллокластики (на определенных глубинах). Судя по имеющимся геологическим данным, этот процесс мог произойти в периодот самого конца сармата до левантина — вероятнее всего, на границе раннего и позднего плейстоцена в связи с оживлением тектонической активности и последней мощной вспышкой вулканизма в пределах Выгорлат-Гутинской зоны.

Давсонит обнаружен в Закарпатье, помимо с. Вышково, в бассейне р. Большая Уголька, около сел Драгово, Золотарево, Липча. Он развит не только в неогеновых, но и в мезозойских и палеогеновых породах. Давсонитизированные породы в западной части Солотвинской впадины в виде двух субширотных полос как бы охватывают с юга и севера обширное поле смектитизации и цеолитизации Драговского района; они образуют крупную область своеобразного низкотемпературного гидротермального метасоматоза. Цеолитизация протекала на первом этапе, возможно, еще в тортоне.

На основании тектонических, литологических и фациальных особенностей три упомянутых выше района западной части Солотвинской впадины выделены в самостоятельные структурно-минералогические зоны, характеризующиеся различной минерализацией.

СИСТЕМА СЕРЫ

В процессах литогенеза сера находится в постоянном обмене валентных форм вследствие того, что она является циклическим элементом. Элементарный цикл этого обмена следующий:



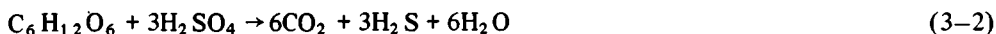
Однако если этот цикл расшифровать в полном объеме, то окажется, что он достоин самостоятельного крупного исследования и что в геохимии серосодержащих соединений решены далеко не все проблемы. Вот некоторые из них. Известно, что в низкотемпературных условиях осадочной толщи восстановление сульфатов до сероводорода происходит исключительно с помощью бактериального воздействия (биокатализа). Со времени открытия В.М. Байеринком чистой культуры сульфатредуцирующих бактерий *Microspira desulfuricans* прошло уже около 100 лет. За этот период список гетеротрофов-сульфатредукторов пополнился многими видами, некоторые из которых (например, *Clostridium botulinus*), помимо восстановления сульфата, способны производить водород и связывать азот. Проведено множество экспериментов на чистых

культурах бактерий, но до сих пор неясно, какова же энергетика процесса, элементарный акт которого выражается реакцией

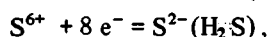
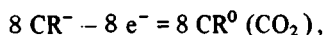


Большинство исследователей считают реакцию (3-1) неравновесной, и для этого есть все основания. Вправо она осуществляется только через катализ (биологический или тепловой при $T > 120-150^\circ\text{C}$). Восстановление идет ступенчато через тионатные соединения, но минует форму элементарной серы. Влево в присутствии кислорода реакция протекает самопроизвольно, но сульфат образуется не как продукт окисления сероводорода, а через обязательную промежуточную форму элементарной серы. При этом на этапе $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0$ эта реакция может остановиться, свидетельством чему является формирование серных месторождений. Налицо "полупроводниковый" эффект, энергетические рамки которого оценены слишком приблизительно.

Одним из первых энергетiku биогенной сульфатредукции изучал А.Д. Пельш [1937]. Исходя из того что восстановление сульфата происходит только на органическом веществе, он предложил схему реакции



и вычислил ее стандартную свободную энергию $\Delta F_p^0 = -180,98$ ккал. Однако же реакция (3-2) является не более чем абстракцией процесса сульфатредукции, так как совершенно ясно, что, сколько ни действуй на глюкозу серной кислотой, сероводорода не получится. Энергетика реакции также мало обоснована, так как на непосредственное восстановление сульфата идет некоторая часть молекулы глюкозы; ведь только при сжигании она способна окислиться до CO_2 и H_2O , а в нормальном (низкотемпературном) процессе деструкция $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ проходит стадию многоосновных кислот и дает в конечных продуктах низкие спирты и предельные кислоты. Весь этот сложный процесс, известный под названием спиртового брожения, инициируется сначала аэробными, затем анаэробными формами бактерий при посредстве вырабатываемых ими ферментов (энзимов). Таким образом, остается неизвестным, какой тип природного органического соединения (кислоты, спирты, отдельные ионизированные радикалы), полностью окисляясь, ответствен за электронный обмен.



приводящий к образованию углекислоты и сероводорода.

Сульфидная стадия, через которую проходят практически все морские осадки, содержащие органическое вещество, имеет свои слабо изученные стороны: проблемы взаимоотношения сероводорода и металлов (Fe, Cu, Zn, Pb), находящихся в обменном комплексе глинистых минералов; миграционные свойства металлов в сульфидной среде; закономерности образования и сосуществования метастабильных и стабильных сульфидов железа; наконец, причины длительного сосуществования свободных газов — сероводорода и кислорода — в некоторых гидрогеологических структурах.

Множество дискуссионных моментов возникает и при рассмотрении процессов окисления сульфидной серы в сульфатную. Часть из них составляет чисто электрохимический аспект: в каких условиях система серы является потенциалзадающей и какие серосодержащие компоненты ответственны за поддержание окислительно-восстановительной буферности растворов.

В разделе "Окисная система" отмечалось, что сульфидная окислительно-восстановительная система обладает исключительными свойствами по части стабилизации Eh — pH -условий на окислительной границе $\text{S}^{2-} - \text{S}^0 - \text{S}^{6+}$. Важность этой границы для литологии очевидна, так как выше и ниже ее располагаются совершенно конкретные ассоциации минералов, а интенсивность течения окислительно-восстановительных реакций на самой границе характеризует энергонасыщенность осадков и степень будущего изменения их вещественного состава в процессе литификации. Немаловажен и рудный

аспект, который непосредственно связан с состоянием серы на этой границе. С одной стороны, при неполном цикле окисления формируются рудные скопления элементарной серы; с другой — существует ряд факторов, которые предотвращают окисление сульфидов, т.е. способствуют сохранению полиметаллических месторождений, предотвращая их разубоживание.

Образование сероводорода в осадочной толще. Сероводород встречается практически во всех молодых предгорных и межгорных прогибах, там, где водонасыщенный комплекс морских пород, содержащих органическое вещество, не был подвержен гипергенной переработке инфильтрационными растворами. Биогенная сульфатредукция в поровых растворах осадков и ее следствие — генерация H_2S и CO_2 , как правило, начинается в период начального диагенеза. В шельфовых частях бассейна, где больше органического материала и выше гидродинамика среды, этот процесс идет интенсивнее, чем в абиссальных.

На ход реакций сульфатредукции оказывает влияние проницаемость осадков, поскольку реагирующие компоненты — органическое вещество и сульфат-ион — не всегда равноценны по своей подвижности и концентрации. Первое более прочно закреплено в скелете породы и является центром реакции — питательной средой для сульфатредукторов и источником восстанавливающего соединения. Сульфат-ион гравитационно или диффузно поступает по поровому пространству в этот центр и вырабатывается соизмеримо с энергетическим уровнем окислительно-восстановительной реакции, который зависит от степени восстановленности среды, температуры, концентраций реагирующих веществ, от интенсивности биокатализа и скорости оттока конечных продуктов (деструктурированного органического вещества, H_2S , CO_2 , а также побочных токсичных соединений, например NH_4^+).

В современных внутренних морских бассейнах максимум сульфатредукционных процессов приходится на верхний 1–3-метровый слой осадков, наиболее богатый неразложившимся органическим веществом и сравнительно проницаемый для кислорода, поступающего из толщи морской воды. Для этого слоя характерен симбиоз окислительных и восстановительных реакций, равно как и "метабиоз" аэробных и анаэробных форм микроорганизмов. В сводке Л.Г.М. Баас-Беккинга и др. [1963] приводится пример такой биосистемы, когда на освещенной поверхности дна располагаются фотосинтезирующие организмы (мощные окислители), глубже занимают жизненное пространство хемоавтотрофы — тио- и железобактерии, окисляющие серу и железо, а еще ниже начинают господствовать различные гетеротрофы, в том числе денитрофицирующие, сульфатредуцирующие и метанообразующие бактерии.

В перечисленной последовательности "сфер влияния" микроорганизмов явно прослеживается химизм этой колонки осадков: сверху идут прямые реакции с участием свободного кислорода при попутном удалении из системы CO_2 (фотосинтез), затем — реакции на железистоокисном и сульфидном барьерах. При внимательном рассмотрении совокупность реакций представляет одно целое — ведь если ранее не образовалась бы сульфидная сера (H_2S + сульфиды железа), то в вышележащем слое нечего было бы окислять тио- и железобактериям. Вместе с тем без предварительной "подготовки" органического вещества в ходе аэробной деструкции белков и углеводов не могла бы образоваться благоприятная обстановка для деятельности сульфатредукторов.

Несмотря на то что при полном окислении природных органических веществ наибольший экзотермический эффект дают углеводороды, затем жиры и наименьший — белки и углеводы, окисление в среде морских осадков происходит в обратном порядке. Отсюда в полном соответствии с правилом Ле Шателье следует вывод: если химическая (биохимическая) система находится в равновесии, то любые реакции, возникающие за счет притока внешней энергии (массы), протекают в той последовательности энергетических эффектов, которая бы минимально изменяла энергонасыщенность системы. "Метабиоз" микроорганизмов является следствием данного положения, которое само по себе прямо вытекает из закона сохранения энергии.

Отсюда становится понятным, отчего сугубо анаэробный процесс сульфатредукции

столь "приближен" к кислородной зоне. По-видимому, пороговый энергетический потенциал реакции сульфатредукции достаточно велик, и, для того чтобы его накопить, требуются предварительные реакции окисления органического вещества (или других восстановителей), которые идут со значительным высвобождением энергии [Дворов, 1981]. Если это так, то нетрудно объяснить, почему ниже "биологически активного" слоя осадков генерация H_2S и CO_2 , равно как и "производительность" сульфатредукторов, резко падает. Восстановление сульфата — процесс энергоемкий. Пока зона этой реакции обеспечена энергией, поступающей извне, сульфатредукторы выполняют свою каталитическую роль. Если поток энергии не соответствует пороговому уровню сульфатредукции, процесс практически прекращается, что и происходит ниже "биологически активного" слоя, где влияние зоны окислительных реакций на восстановительную зону ослабевает.

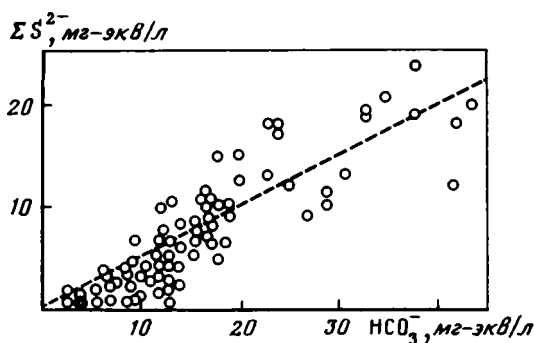


Рис. 31. Содержание сульфидной серы и гидрокарбоната в поровых растворах песчаных осадков каспийского шельфа (Большой Туркменский залив)

В хорошо проницаемых песчано-алевритовых осадках, содержащих органическое вещество, сульфатредукция достигает максимальной интенсивности и сравнительно быстро прекращается из-за выработки органического компонента. Как показывают данные изучения песчаных отложений каспийского шельфа, сульфатредукционная активность выражается значительными содержаниями сероводорода и уголекислоты в поровых растворах: до $2 \cdot 10^{-2}$ молей ($H_2S + HS^-$) и до $4 \cdot 10^{-2}$ молей (HCO_3^- при $pH = 6,9$). Там же в алевритовых илах сумма $H_2S + HS^-$ редко достигает $(3-5) \cdot 10^{-3}$ молей, а $HCO_3^- + H_2CO_3$ не превышает 10^{-2} молей. Как видно из этих цифр, скорость генерирования кислых газов, оцененная по их присутствию в растворах, для песков и илов неодинакова. В илах из-за слабого притока и оттока реагентов сульфатредукция протекает в медленном ("тлеющем") режиме. Однако непрерывное образование небольших количеств H_2S и CO_2 растягивается на длительный период, охватывающий порой несколько миллионов лет (примером тому могут служить отдельные разрезы майкопской толщи Северного Кавказа).

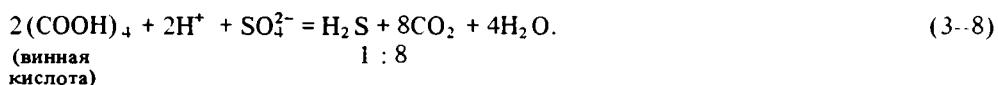
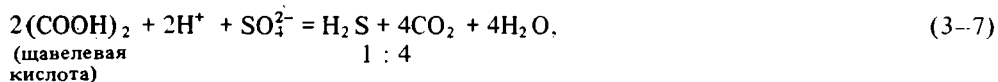
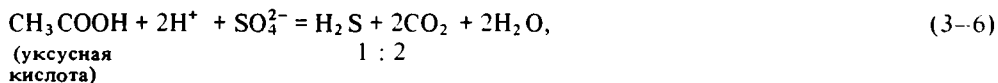
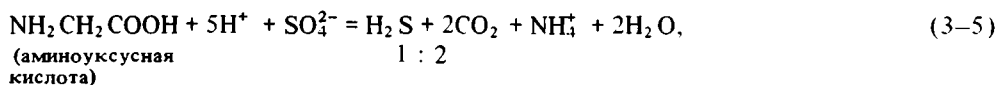
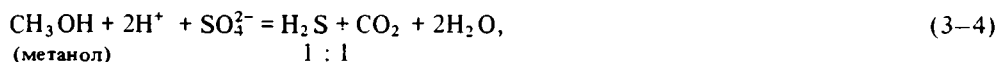
Наиболее благоприятная обстановка для накопления большой массы сероводорода складывается в таком осадочном комплексе, где наблюдается ритмичное переслаивание коллекторов (пески, алевриты) и илов или глин, содержащих органический материал. Кроме того, немаловажную роль играет присутствие в породах твердого сульфата (гипса, ангидрита), поскольку исходного морского сульфат-иона в седиментогенных поровых растворах явно недостаточно для длительного продуцирования сероводорода, который может поглощаться подвижным железом пород, т.е. фиксироваться в виде сульфидов.

Эмпирический материал, полученный при изучении современных осадков [Дворов, 1981], показывает, что в реакциях сульфатредукции, идущих на базе свежееотложенного органического вещества, выход сероводорода и уголекислоты соответствует приближительной стехиометрии 1:2 (рис. 31). Соотношение $(H_2S + HS^-): HCO_3^-$ в поровых

растворах варьирует в диапазоне от 1:1 до 1:4, но средняя величина ближе всего к 1:2, т.е. к той стехиометрии, которую задавал и А.Д. Пельш, рассчитывая сульфатредукцию на глюкозе. Однако, принимая во внимание "метабиоз" среды, в которой производились измерения сульфидных и карбонатных компонентов, такое совпадение, по-видимому, случайно.

Поскольку сульфатредукторы в "биологически активном" слое осадков занимают самую низкую позицию, то они должны "пользоваться" органическим веществом, частично деградированным аэробами: это прежде всего продукты брожения белков и углеводов. Они, в свою очередь, дифференцированы на легкие и тяжелые соединения, причем легкие, согласно изложенному выше принципу, реализуются сульфатредукторами в первую очередь. Сугубо теоретически можно предположить, что это одноосновные предельные кислоты низшего порядка — HCOOH , CH_3COOH ; аминокислоты — NH_2COOH , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; низкие спирты — CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, а возможно, и некоторые более сложные соединения, такие, как двуосновные предельные кислоты — $(\text{COOH})_2$ и оксикислоты — $(\text{COOH})_4$. Памятуя о деятельности метанообразующих бактерий, этот перечень должен дополнить и CH_4 .

Если допустить, что каждое из перечисленных органических соединений является индивидуальным восстановителем сульфата, то формально можно расписать серию уравнений и убедиться, что стехиометрия H_2S и CO_2 в продуктах сульфатредукционных реакций различная:

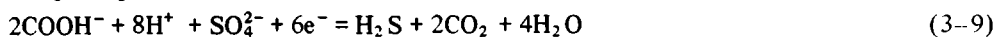


В распределении стехиометрических соотношений $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2$ просматривается определенная закономерность: чем больше кислорода в органическом соединении по сравнению с количеством углерода и водорода, тем ниже соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2$.

Есть фактическое подтверждение стабилизации стехиометрических соотношений $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2$, когда в сульфатредуцирующей среде наблюдалось преобладание определенного органического соединения. Если в поровых растворах обнаруживались "лавинные" концентрации NH_4^+ (500–1000 мг/л), то соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2$ всегда оставались 1:2. При фоновом содержании аммоний-иона (десятки мг/л) соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{CO}_2$ варьировали в широком диапазоне. К сожалению, определение конкретных форм органического вещества не производилось, но для случая с аммонием достаточно очевидно, что в сульфатредукционном процессе принимали участие аминокислоты, которые, судя по реакции (3–5), способствовали выходу H_2S и CO_2 в соотношении 1:2.

Неспецифичность органического вещества, на базе которого протекает сульфатредукция, наводит на мысль, что в сферу этих реакций вовлекаются и отдельные радикалы типа CH_2O , CH_3^+ , COOH^- , отщепляющиеся от различных органических соединений

в ходе их деструкции. Если это так, то уравнение сульфатредукции с карбоксильным радикалом (для которого известны термодинамические константы) принимает расчетный характер:



$$\Delta F_p^0 = -80,56 \text{ ккал.}$$

Было бы весьма желательно достоверно определить активную концентрацию COOH^- в сульфатредукционных поровых растворах. Тогда бы открылась реальная возможность рассчитать окислительно-восстановительный уровень сульфатредукции и сравнить его с реально измеренными величинами $Eh - pH$.

Окислительно-восстановительный уровень оптимальной деятельности сульфатредукторов подробно обсуждался М.Ф. Стащуком [1968], который на основании микробиологических работ [Баас-Беккинг и др., 1963; Иванов, 1960] сделал вывод, что "с помощью сульфатредуцирующих бактерий сероводород формируется насильственным путем, используя энергетические возможности органического вещества. Это значит, что возникновение сероводорода не контролируется термодинамическими особенностями той среды, в которую он поступает" (с. 104).

Действительно, Л.Г.М. Баас-Беккинг и другие констатируют весьма широкий спектр $Eh-pH$, в котором существуют сульфатредукторы: $Eh = 115 - (-450)$ мВ и $pH = 4,15 - 9,92$. И по данным М.В. Иванова, сероводородные воды на Роздольском серном месторождении также оценивались в целом высокими Eh -потенциалами ($26 \div -108$ мВ) при нейтральных pH . Однако микробиологи не задавались целью изучить окислительно-восстановительную буферность сульфатредуцирующих сред и, конечно, не ставили перед собой геохимическую задачу, а именно стабильна или метастабильна обстановка, в которой они исследовали сероводородпроизводящую деятельность бактерий.

В полемике с М.Ф. Стащуком мы [Дворов, 1981] обратили внимание на то, что, отрицая термодинамическую обусловленность биогенной сульфатредукции, можно впасть в ошибку относительно жизненно важной для бактерий функции — электронного обмена, играющего роль дыхания для других организмов. Однако эта функция осуществима лишь при полном валентном переходе $\text{S}^{6+} \rightarrow \text{S}^{2-}$, контролируемом соответствующим энергетическим потенциалом. Параметры $Eh-pH$, характеризующие потенциал перехода $\text{S}^{6+} \rightarrow \text{S}^2$, не обязательно должны соответствовать $Eh-pH$ водного раствора, особенно в условиях метастабильной обстановки. Чаще всего биохимическая деятельность гетеротрофов начинается в пленочных объемах на поверхности органического и неорганического субстрата, причем содержания кислорода в самих пленках и на некотором удалении от них в объеме окружающего раствора далеко не одинаковы. Столь же мозаично распределены Eh -потенциалы в объеме гравитационной воды и на поверхности пленок, "заселенных" анаэробами.

На Немировском серном месторождении нам приходилось наблюдать "вспышки" вторичной сульфатредукции в донных осадках ручьев. При этом по мере погружения Eh -электрода на 10–15 см от поверхности воды в толщу дна потенциалы постепенно понижались от 50–20 мВ до –180 мВ. Когда же донные осадки, состоящие из глинистого материала с примесью CaSO_4 , S^0 и насыщенные болотной органикой, были перенесены в изолированный от воздуха сосуд и залиты кислородсодержащей дистиллированной водой, то в течение 5 дней Eh -потенциал раствора изменился от 220 мВ до –182 мВ ($pH = 6,8$). Следует отметить, что в искусственных условиях Eh -потенциал стабилизировался по всему объему жидкой фазы.

К сожалению, пользуясь стандартными платиновыми электродами, которые приспособлены для измерений в объеме воды не менее 2–5 мл, точно измерить Eh -потенциал в пленках на контакте с твердой фазой практически невозможно. В то же время, отделяя жидкую фазу от твердой, являющейся источником низких потенциалов, мы допускаем ошибку в оценке окислительно-восстановительных свойств сульфатредуцирующей среды, особенно в метастабильной ситуации. Отсюда порой вытекает мало-

обоснованный вывод, что бактерии "приспосабливают" среду для своей жизнедеятельности, хотя на самом деле среда уже приспособлена для реакции $S^{6+} \rightarrow S^{2-}$, но не по всему объему раствора, а локально, на органических пленках.

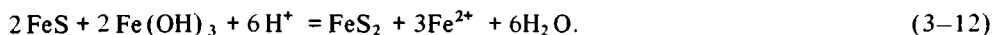
Другой вопрос — является ли реакция сульфатредукции типа (3-1) потенциал-задающей и можно ли считать отношение $\frac{[H_2S]}{[SO_4^{2-}][H^+]^{10}}$ ее константой — остается пока

открытым. Ясно одно, что общая активность $[SO_4^{2-}]$ неравновесна к образующемуся сероводороду, так как скорость сульфатредукции практически не зависит от абсолютной величины активности сульфата в случае его избытка. К тому же сульфатредукторами в первую очередь вырабатывается сульфат с легким изотопом серы. Учесть же эффект изотопного фракционирования применительно к расчетам равновесия сульфат-сульфид не всегда представляется возможным.

Общее положение сульфатредукции в параметрах $Eh-pH$ в достаточной мере очевидно исходя из "метабиоза" группы сульфатредукторов ($S^{6+} - S^{2-}$) и тиобактерий ($S^{2-} - S^0 - S^{6+}$) в интервале $pH = 6-8$ (см. диаграммы условий существования этих групп бактерий) [Баас-Беккинг и др., 1963]. Тиобактерии в силу своей неспецифичности располагаются в промежутке между сульфидным и железоокисным барьерами. Логично предположить, что сульфатредукторы должны занимать позицию вблизи теоретической границы $H_2S : SO_4^{2-}$, что в целом согласуется с данными и Л.Г.М. Баас-Беккинга, и наших измерений $Eh-pH$ сульфатредуцирующих сред в современных морских осадках (Каспий), в элизионных рассолах плиоцена (Западная Туркмения), в подземных водах серных месторождений Предкарпатья [Дворов, 1975, 1985; Шербаков, Дворов, 1983].

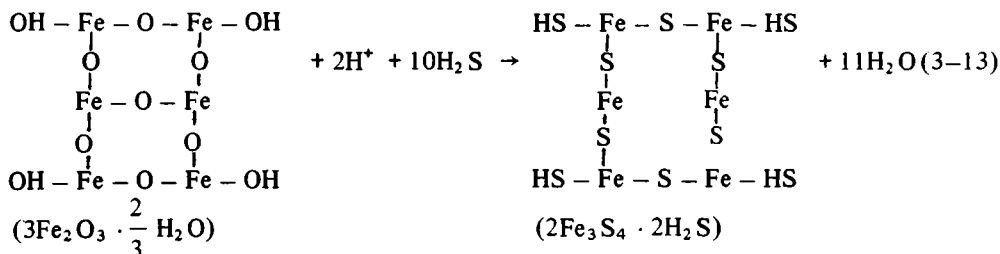
Валовая концентрация сульфидной серы в поровых растворах и гравитационно-подвижных подземных водах зависит не только от интенсивности восстановления сульфата. В зоне гипергенеза она ограничивается влиянием кислородного барьера, а в анаэробных условиях роль фактора, контролирующего концентрацию ΣS^{2-} , играет содержание в породах легкоподвижного (несиликатного) железа. Последний случай весьма характерен для терригенных песчано-глинистых толщ, где источником железа служат обменный комплекс глин и гидрат окиси железа, находящийся в примеси к глинистым минералам.

Рассматривая вопрос о формировании ионно-солевого состава седиментогенных рассолов в песчано-глинистых толщах [Дворов, 1985], мы подчеркивали факт естественной эволюции растворов от изначального состава $Cl-SO_4-Na$ с содержанием SO_4^{2-} до 50–60 г/л до состава $Cl-Na-Ca$, где сульфат либо не обнаруживался, либо его содержание не превышало 100–200 мг/л. Главным элементом геохимической модели такого преобразования рассолов служила длительная (несколько миллионов лет) десульфатизация растворов песчано-глинистого комплекса. При этом вся сульфатная сера перешла в сероводород и была зафиксирована глинистыми прослоями в виде метастабильных форм (гидротроиллит, мельниковит, грегит, смайтит), затем перешедших в стабильную форму — пирит:

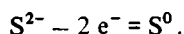
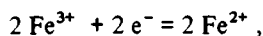


Реакция связывания сероводорода гидроокисью железа (3-10) имеет характерную термодинамическую особенность — она может протекать при ничтожно низких концентрациях в растворе сульфидной серы ($\Sigma(H_2S + HS^-)$). Достаточно добавления нескольких капель сероводородной воды в эмульсию свежеприготовленного $Fe(OH)_3$, и взвесь моментально темнеет, превращаясь сначала в гель $Fe_3S_4 \cdot H_2S$, а затем в Fe_3S_4 . Поскольку сложный сульфид Fe_3S_4 состоит из атомов железа различной валентности ($Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2:1$), первичная фаза реакции (3-10) нагляднее демонстрируется струк-

турными формулами

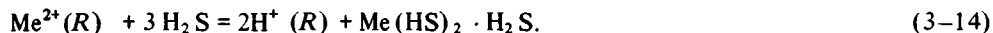


В соединении Fe_3S_4 ($\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$) заложена внутренняя энергетическая "напряженность". Два атома Fe^{3+} находятся в высшей окисленной форме, причем они связаны с серой, характеризующейся максимально восстановленным состоянием (S^{2-}). По-видимому, этим можно объяснить метастабильные свойства сложных сульфидов Fe_3S_4 . Со временем, когда в системе порода-раствор расходуется свободный сероводород, но среда продолжает оставаться восстановительной, структура сульфида стабилизируется по схеме:



Один из вариантов подобного преобразования представлен реакцией (3-11), конечными продуктами которой являются устойчивый дисульфид железа и легкоокисляемый моносульфид.

Присутствие сульфидных компонентов в поровых растворах глин играет значительную роль в процессах обмена металлов между сорбционным комплексом коллоидов (R) и растворами, особенно если последние имеют рассольную минерализацию. Для некоторых металлов ($\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) имеет место реакция обмена



Сероводород в комплексах $\text{MeS} \cdot n\text{H}_2\text{S}$, как нами было показано ранее [Дворов, 1975], несет стабилизирующую функцию. Возникает на первый взгляд парадоксальная ситуация, когда сероводород, являющийся осадителем многих тяжелых металлов, способствует их миграции хотя и не в истинных растворах, но в форме устойчивого золя. Коагуляция металло-сульфидного золя и образование геля сульфида (MeS) возникают либо при резком подщелачивании среды (контакт с карбонатами), либо при понижении парциального давления H_2S .

Окисление сульфидной серы. В низкотемпературных условиях окисление сульфидной серы (в отличие от сульфатредукции) происходит как абиогенным путем, так и при каталитическом участии бактерий. Биологические окислители сероводорода составляют большую группу микроорганизмов, среди которых присутствуют окрашенные бактерии, бесцветные серобактерии и тиобактерии [Иванов, 1964]. Все они, за редким исключением, аэробы, т.е. проявляют активность в присутствии больших или меньших количеств кислорода.

Как уже упоминалось, окисление S^{2-} до высшей формы S^{6+} происходит через промежуточную стабильную форму S^0 и метастабильные формы ($\text{S}^{2-} + \text{S}^{6+}$), ($\text{S}^{2-} + \text{S}^{4+}$), ($\text{S}^0 + \text{S}^{4+}$), ($\text{S}^{4+} + \text{S}^{6+}$), которые связываются с кислородом в тиосульфат, сульфит и различные полиотионаты.

Поскольку микроорганизмы лишь катализируют процесс окисления, который может быть воспроизведен химически, о механизме валентного перехода $\text{S}^{2-} - \text{S}^0 - \text{S}^{6+}$ известно несколько больше, чем о сульфатредукции. Затрагивая тему чисто химического окисления H_2S , чаще всего ссылаются на опыты Б.А. Скопинцева и др., в которых через сероводородную воду пропускался кислород в различных соотношениях к

Т а б л и ц а 20
Кинетика окисления сульфидной воды в контакте с воздухом,
по В.М. Левченко, К.А. Макаровой [1950] (концентрации выражены л · 10⁻³ моль)

Время выстаивания	Eh, мВ	H ₂ S	HS ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ⁰
Часы 0	-175	4,00	2,89	0,005	0,001	0,025	0,016
6	-175	2,83	2,91	0,025	0,003	0,025	0,030
12	-177	2,73	2,81	0,035	0,003	0,045	0,080
24	-184	1,44	2,64	0,055	0,003	0,045	0,22
Сутки 2	-188	1,20	2,45	0,075	0,003	0,045	0,37
4	-192	0,52	2,09	0,12	0,003	0,060	0,92
12	-190	0,40	1,21	0,28	0,005	0,11	2,02
19	-179	0,23	0,90	0,33	0,005	0,16	2,35
25'	-80	0,21	0,84	0,28	0,003	0,18	2,45
33	+339	0,08	0,39	0,28	0,003	0,57	2,60
43	+382	0,02	0,05	0,005	сл.	1,92	1,75

сероводороду. Схематически изображая реакцию как



где для неполного окисления молярная стехиометрия O₂ : H₂S = 1 : 2 (0,5), а для полного — 2 : 1 (2), Б.А. Скопинцев пришел к выводу, что ни реакция (3-15), ни реакция (3-16) не удовлетворяют экспериментальным данным. В тех случаях, когда в эксперименте задавались узкие соотношения O₂ : H₂S, расход кислорода по отношению к сероводороду составлял 1:1, а при широких начальных соотношениях O₂ : H₂S — был обычно близок к 1,3 : 1 (1,3).

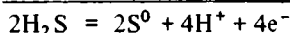
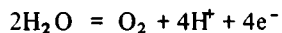
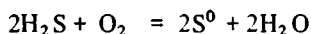
Из этого был сделан вывод, что полученные значения кислородно-сульфидных отношений отражают две степени окисления: 1) H₂S — до элементарной серы; 2) S⁰ — до H₂SO₄.

В более ранних работах химиков [Левченко, Макарова, 1950] было установлено, что в сероводородном растворе, открытом на атмосферу, первоначально образуется только S⁰ при незначительном "выходе" тиосульфат- и сульфат-ионов (табл. 20). И только тогда, когда Σ(H₂S + HS⁻) становится меньшей 10⁻³ моля, начинает окисляться элементарная сера, что замечается по приросту в растворе сульфат-иона.

Рассмотрим первую ступень реакции, тем более что с равновесием H₂S ⇌ S⁰ связывают окислительно-восстановительную буферность сульфидных растворов [Крюков, 1948; Сташук, 1968]. Реакция (3-15) может быть преобразована в



путем сложения ее с уравнением устойчивости воды:



Формально получается, что если реакция (3-17) является потенциалзадающей, то положение системы в координатах Eh—pH задается нормальным потенциалом реакции (E⁰) и активностью [H₂S]: при T = 25°C Eh = E⁰ - 0,059 pH - 0,0295 lg[H₂S], а для конкретного случая Eh = 0,142 - 0,059pH - 0,0295 lg[H₂S]. Но поскольку в равновесной системе активности [H₂S], [HS⁻] и [S²⁻] связаны константами

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}, \quad \frac{[\text{H}^+] [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-13,9}$$

то совершенно безразлично, какую разновалентную пару считать потенциалзадающей — S^{2-}/S^0 , как это делает М.Ф. Сташук [1968], HS^- или H_2S/S^0 . Важно другое — всегда ли эти пары, каждая в своем диапазоне pH, определяют окислительно-восстановительную буферность системы и чем объяснить буферный эффект, когда изменение величины pH или активности сульфидного компонента вызывает пропорциональное изменение Eh -потенциала.

Прежде чем ответить на эти вопросы, отвлечемся от абстрактной модели окисления $H_2S \rightarrow S^0$ (3–17) и обратимся к вещественной ее сути. Начнем с того, что если кислород взаимодействует с сульфидной серой, то, как минимум, один из продуктов реакции должен быть серокислородным соединением.

Исходя из данных табл. 20 видно, что в фазу образования элементарной серы наиболее закономерно ведет себя тиосульфат-ион, и принимая во внимание биохимическую специализацию процесса (тиобактерии), запишем первую ступень окисления:



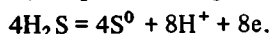
Структура тиосульфата энергетически напряжена, поскольку в связи с кислородом участвует как S^{2-} , так и S^{6+} . Видимо, поэтому уже в слабокислой среде справедлива реакция распада



Но сульфит-ион в присутствии сероводорода неустойчив (это видно из табл. 20), и потому происходит его восстановление:



Суммируя реакции (3–18), (3–19), (3–20), приходим к "обезличенному", но знакому выражению — реакции (3–17):



Таким образом, окисление сероводорода неизбежно проходит фазу тиосульфата и сульфита, но последние по разным причинам являются метастабильными соединениями и не накапливаются в растворе. Интересно отметить, что непосредственное взаимодействие с кислородом происходит только в реакции (3–18); в последующих реакциях кислород не участвует. Именно по этой реакции и следует считать молярные затраты H_2S и O_2 для всего процесса. Для этого перепишем реакцию так, чтобы в реагентах присутствовал бы свободный кислород:



Как видно, результаты опытов Б.А. Скопинцева хорошо соответствуют вышепредложенной схеме окисления сероводорода. Если в них кислородно-сероводородный коэффициент был близок к 1,3, то исходя из реакции (3–21) $O_2 : H_2S = 5 : 4$ (1,25).

Весьма важное свойство системы серы как потенциалзадающей изучалось нами на лабораторных и полевых моделях, воспроизводящих окисление сульфидной серы до элементарной. Сначала несколько замечаний относительно понятий "потенциалзадающая система" и "буферность окислительно-восстановительной системы".

В окислительных реакциях параметры состояния: Eh , pH, активности окисленных и восстановленных фаз ($a_{ок}$, $a_{вос}$) связаны между собой в уравнении Нернста:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+] a_{ок}}{a_{вос}}, \quad (3-22)$$

где E^0 — нормальный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; F — число Фарадея; n — число обменных электронов.

Среди многих окислительно-восстановительных пар (соединений одного и того же элемента в различных валентных состояниях) существует доминирующая, вклад которой по поддержанию внутренней электронной напряженности в растворе максимален.

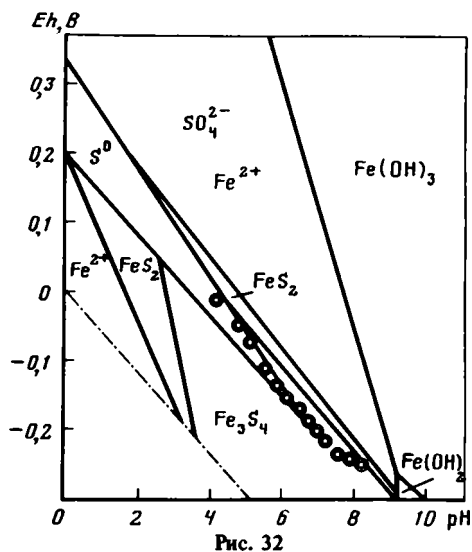


Рис. 32. Диаграмма устойчивости железосодержащих соединений при $T = 25^\circ\text{C}$, $\Sigma S = 10^{-2}$ моля, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ моля

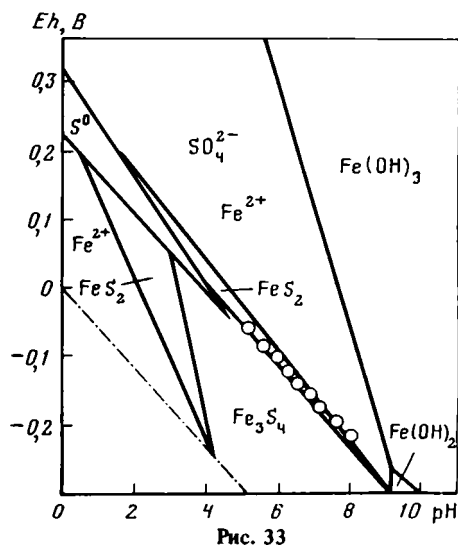


Рис. 33. Диаграмма устойчивости железосодержащих соединений при $T = 25^\circ\text{C}$, $\Sigma S = 10^{-3}$ моля, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ моля

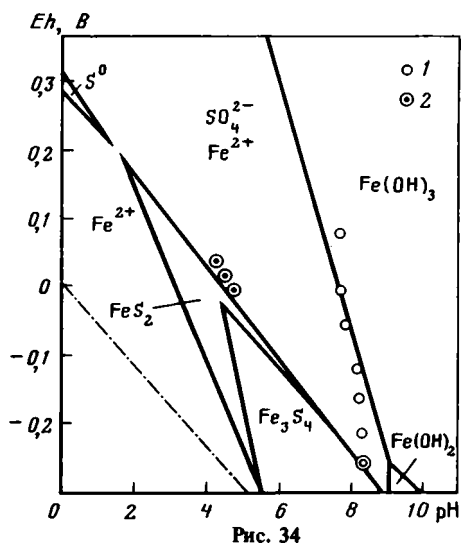


Рис. 34. Диаграмма устойчивости железосодержащих соединений (см. пояснения в тексте) при $T = 25^\circ\text{C}$, $\Sigma S = 10^{-5}$ моля, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ моля

Эта окислительно-восстановительная пара и будет являться потенциалзадающей, т.е. доминирующей в формировании Eh -потенциала раствора. Например, в ультракислом растворе ($\text{pH} < 2$), содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , величина Eh -потенциала определяется отношением $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ и может быть легко рассчитана из уравнения (3–22). В этом случае система $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ является потенциалзадающей, но она не проявляет "буферных" свойств, так как система, управляя параметром Eh , не влияет на pH . Другое дело, когда в результате окислительной реакции образуется твердое соединение, т.е. активная концентрация окисленной фазы становится постоянной величиной:



Система железа продолжает оставаться потенциалзадающей, но при этом возникает "буферность" окислительно-восстановительной системы, и при внешнем воздействии на pH раствора Eh -потенциал будет закономерно изменяться в соответствии с уравнением

$$Eh_{T=25^\circ\text{C}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3}^0 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}].$$

Т а б л и ц а 21
Химический состав сероводородных вод Предкарпатья, мг/л

Место отбора пробы	T°, C	pH	$Eh, мВ$	CO_2	H_2S	(Na+K)*
Грушев, скв. 4	15	6,60	-185	264,0	136,0	869,5
Грушев, ручей от скв. 4 (зона садки серы)	20	6,95	-193	167,0	66,8	949,8
Грушев, ручей от скв. 4 (зона садки гипса)	22	7,25	-180	88,0	27,2	1163,7
Грушев, скв. 18	16	6,85	-175	He опр.	90,4	828,0
Язовский серный карьер, ручей	14,7	7,25	-155	"	3,4	324,3
Трускавец, источник "Фердинанд"	10,0	6,40	-185	"	21,2	6165,1
Трускавец, источник "Эдвард"	9,5	6,55	-150	"	26,6	479,3
Трускавец, скв. РТ-22	9,0	6,75	-250	"	69,0	13197,7

Как было показано ранее, железозоксидная система проявляет буферные свойства в широком диапазоне pH (от pH формирования гидроокиси до pH формирования гидроокиси).

Вопрос о потенциалзадающих свойствах системы серы внимательным образом разобрал М.Ф. Сташук [1968] и пришел к выводу, что они формируются в ходе обратимой реакции:



Чтобы окончательно убедиться в исключительности уравнения (3-24), нами была проведена серия лабораторных экспериментов.

Хлоридно-натриевый раствор (0,1 N) насыщался газообразным сероводородом до концентраций $\Sigma(H_2S + HS^-) = 10^{-2}$ и 10^{-3} моль в присутствии кислоторастворимого сульфида железа.

Раствор оставался открытым на воздух, и через некоторое время, после появления характерной опалесценции (выделение S^0), добавлялся по каплям NaOH (0,5 N) и производилось титрование для смещения pH в щелочную сторону. При этом постоянно измерялся Eh раствора. После нескольких десятков титрований проб с различным содержанием сульфидной серы мы убедились, что при изменении pH тренд изменения Eh -потенциалов закономерен (рис. 32). Он представлен практически прямой линией, которая по положению и наклону в координатах Eh -pH совпадает с уравнением реакции $H_2S = S^0 + 2H^+ + 2e^-$, $Eh_{T=25^\circ C} = 0,142 - 0,059 \text{ pH} - 0,029 \lg [H_2S]$.

При $\Sigma(H_2S + HS^-) = 10^{-2}$ моль (см. рис. 32) в интервале pH = 4-7 точки линейно располагаются в поле стабильности элементарной серы и лишь при pH > 7,2 происходит некоторое отклонение от линейности. Похожая закономерность наблюдается и при $\Sigma(H_2S + HS^-) = 10^{-3}$ моль с той разницей, что тренд точек $Eh = f(pH)$ ложится на продолжение линии $H_2S (S^0)$ вне поля устойчивости S^0 (рис. 33). Следует обратить внимание, что точки очерчивают границу $Fe_3S_4 : FeS_2$, т.е. чувствуется участие элементарной серы, хотя и в неявной форме.

Весьма примечательны результаты моделирования системы серы при минимальных количествах растворенных серосодержащих компонентов. В раствор NaCl (0,1 N) объемом 200 мл было добавлено 2 г лабораторного сульфида железа, по свойствам близкого к Fe_3S_4 . Раствор постоянно перемешивался и был открыт на воздух. Через 8 ч настаивания Eh -потенциал раствора изменился от 200 до -250 мВ при практически неизменном pH (рис. 34, группа точек 1). В нижнем положении Eh -потенциал застабилизировался на несколько суток; лишь после того, как контакт с воздухом был перекрыт, среда

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	HS ⁻	Минерализация
561,1	53,5	361,7	2257,4	585,6	105,6	4794,4
550,0	54,9	362,0	2400,0	585,0	115,5	5017,2
450,0	55,0	362,0	2880,0	342,0	59,4	5312,1
569,1	48,6	322,7	2209,4	549,0	133,3	4660,1
537,0	38,9	88,6	1729,1	317,2	12,4	3047,5
529,0	262,6	9357,9	2017,2	610,0	4,9	18946,7
633,2	150,8	516,2	1921,2	585,6	21,1	4307,4
601,2	644,5	19200,0	4851,0	793,0	37,6	39325,0

стала подкисляться, а *Eh*-потенциалы повысились вдоль линии устойчивости Fe₂S₄ : FeS₂ до 0–50 мВ.

Из экспериментов, демонстрируемых на рис. 32–34, следует, что элементарная сера во взаимодействии с серосодержащими соединениями (S²⁻) не только является потенциалзадающим агентом, но и создает жесткую окислительно-восстановительную буферность среды. Механизм создания буфера становится понятным из анализа реакций (3–18), (3–19), (3–20), который представлялся выше.

Испытание природной модели окисления сероводородных растворов производилось на Немировском серном месторождении. Здесь самоизливающиеся скважины образуют ручьи с медленным течением сероводородной воды, которая, вступая в контакт с кислородом воздуха, сбрасывает минеральную нагрузку, образуя устойчивые в пространстве минералоосадительные зоны.

Несколько замечаний относительно формирования солевого и газового состава сероводородных вод Немировского серного месторождения.

Область питания подземных вод, попадающих в контур месторождения, располагается на склоне платформы на расстоянии нескольких десятков километров. В зоне инфильтрации подземные воды представляют собой маломинерализованные растворы (до 0,8 г/л) состава HCO₃⁻ – Ca²⁺ с незначительным содержанием хлора и сульфата. Содержание кислорода в этих водах соответствует количеству, равновесному с атмосферой (несколько мг/л), а концентрация уголекислоты зависит от условий микроландшафта, увеличиваясь выше обычной нормы (20–30 мг/л) на участках болотно-озерного питания. В условиях современного гумидного климата этой территории вместе с водой в горизонты тортона попадает значительное количество гумусового органического вещества.

Продвигаясь вниз по платформенному склону, инфильтрационные воды достигают гипс-ангидритовых прослоев, после чего общая их минерализация быстро возрастает до 2 – 2,5 г/л, а химический состав меняется на SO₄²⁻ – Ca²⁺. В контуре серного месторождения воды обогащаются сероводородом и уголекислотой, сохраняя тот же солевой состав.

В табл. 21 приведены данные химического анализа наиболее типичных вод осерненного горизонта. Анализ производился непосредственно на скважине или источнике, что способствовало получению неискаженной картины гидрохимической и газовой обстановки.

Режимные наблюдения за газогидрохимическими параметрами, изучение условий устойчивости серосодержащих компонентов, а также минералого-геохимических осо-

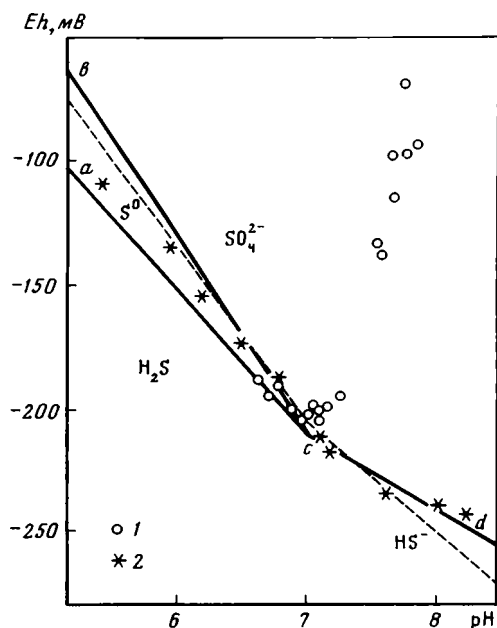
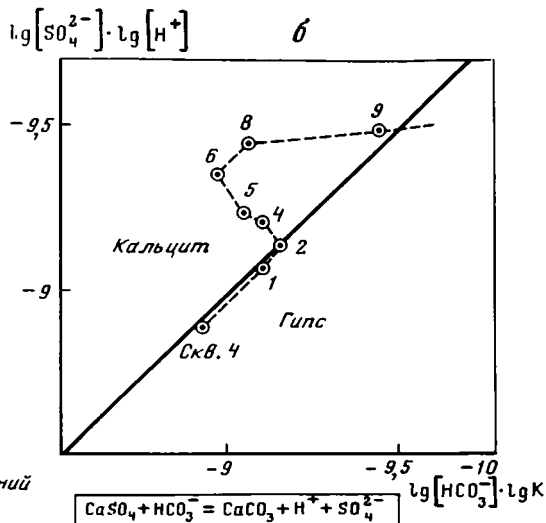
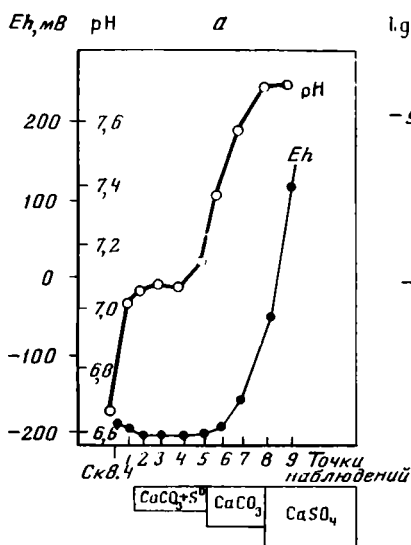


Рис. 35. Изменение характеристик Eh – pH вдоль сероводородного ручья (скв. 4 Немиров) (а) и расчет карбонатно-сульфатного равновесия в различных точках наблюдений вдоль окисляющегося сероводородного ручья (б)

Рис. 36. Диаграмма устойчивости серосодержащих соединений при $T = 25^\circ C$, $\Sigma S = 10^{-2}$ моля
1 – параметры Eh – pH окисляющихся сероводородных ручьев; 2 – эксперимент по титрованию природной сероводородной воды щелочью (скв. 4 Немиров)

бенностей переходов $H_2S(HS^-) \rightarrow S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ производилось на скв. 4 Немировского месторождения, имеющей ручей сероводородной воды, который оказался удобной природной моделью для исследования окислительных процессов.

В сухие теплые дни ($T = 19-20^\circ C$) на сероводородном ручье отчетливо наблюдались три зоны минералообразования: 1) зона выпадения сульфида железа и карбонатных травертинов (2–5 м от устья скважины); 2) зона элементарной серы и карбоната кальция (5–50 м); 3) зона садки сульфата кальция (50–70 м). Ввиду незначительного, но устойчивого дебита скв. 4 (~ 10 л/мин) эти зоны практически не перемещались, что позволило производить режимные измерения, предварительно разбив ручей на постоянные точки наблюдения.

На рис. 35,а представлены кривые изменения окислительно-восстановительных пара-

метров вдоль сероводородного ручья. Весьма примечателен ход изменения Eh -потенциалов. На устье скважины и в первой зоне величина $Eh = -185 \div -190$ мВ, но во второй зоне Eh -потенциал становится более восстановительным и поддерживается на уровне $-195 \div -205$ мВ. Выпадение сульфата кальция происходит при $Eh = -135$ мВ и далее в сторону его значений, характеризующих более окислительную обстановку.

Для величин pH наблюдается резкое повышение значений от 6,6 в скважине до 7 в непосредственной близости от ее устья; затем происходит монотонное увеличение величины pH от 7 до 7,3–7,7, что вызвано, по-видимому, режимом концентраций CO_2 в воде. Если концентрация CO_2 в скважине составляла 200–260 мг/л, то на расстоянии 40–50 м от ее устья она уже не превышала 20–30 мг/л. Примерно с такой же скоростью убывала концентрация сульфидной серы $\Sigma(H_2S + HS^-)$ от 11,2 до 1–0,5 мг-экв/л, что, безусловно, было связано с ее окислением сначала до S^0 , затем до SO_4^{2-} .

Многочисленные замеры значений pH и Eh позволили выделить границы продуцирования элементарной серы при окислении H_2S и HS^- .

Поскольку отдельные блестки серы замечались уже на устье скважины, то условно за нижнюю границу окисления (H_2S , HS^-) до S^0 приняты Eh и pH воды в скважине, т.е. $Eh = -185$ мВ, pH = 6,62. Верхняя эмпирически определенная граница устойчивости S^0 (FeS_2) установлена более четко величинами $Eh = -175 \div -160$ мВ и pH $\geq 7,2$.

Первоначально сера накапливалась на поверхности воды, образуя льдоподобную корку, потом пластинами опускалась на дно, где сформировался 1–2-сантиметровый слой серы в смеси с тонкодисперсным кальцитом. Повсеместно зона садки серы отмечалась гелеподобным осадком красного цвета — обширными колониями пурпурных тиобактерий.

Наиболее интенсивное осаждение карбоната кальция из сероводородной воды происходило в 2–3 м от устья скважины и далее; однако в зоне садки гипса выделение $CaCO_3$ прекращалось.

В целом сероводородный ручей с четко выделяющимися зонами минералообразования представлял собой сложную химическую модель, где карбонатная система и система серы тесно взаимодействовали на фоне изменяющихся концентрационных и термодинамических параметров.

Буферность окислительно-восстановительной системы наглядно демонстрируется диаграммой *a* на рис. 35. В момент выделения S^0 (точки 1–5) стабилизируются как величины Eh -потенциалов, так и pH.

Нанесенные на диаграмму Eh –pH данные замеров окислительно-восстановительных параметров (рис. 36) выстраиваются в характерную кривую. Часть точек тяготеет к полю устойчивости S^0 , часть "отрывается" на уровень более высоких Eh -потенциалов при сравнительно постоянном pH.

Вода скв. 4 была искусственно подкислена до pH = 5,3, а затем титровалась щелочью до pH = 8,2. На диаграмме показан тренд титрования точками-звездочками. Примечательно, что за пределами поля S^0 линейность тренда еще некоторое время сохраняется (до pH $\sim 7,5$); затем система серы перестает быть потенциалзадающей. Очень возможно, что последнее обстоятельство связано с особенностью поведения $S_2O_3^{2-}$ -иона в щелочных условиях. Равновесная линия сероводород–тиосульфат в кислых условиях проходит в поле S^0 (пунктир), но в щелочных условиях она оказывается ниже границы $HS^- - SO_4^{2-}$, т.е. там, где S^0 образоваться еще не может. Это обстоятельство косвенно указывает на исключительность S^0 в задании Eh -потенциала при окислении сероводородных растворов.

Различие естественного и искусственного трендов Eh по pH, помимо кинетического аспекта, включает и влияние процессов взаимодействия кальцитовой и гипсовой систем при контакте окисляющегося сероводородного ручья с гидрохимическими осадками. На рис. 35, б представлена диаграмма в координатах $\lg[H^+] \cdot \lg[SO_4^{2-}] - \lg[HCO_3^-] \cdot \lg K$, которая отображает равновесие между $CaSO_4$ и $CaCO_3$. На устье скв. 4 и в непосредственной близости от нее (точки 1, 2) карбонатно-сульфатная система равновесна при $T = 14\text{--}16^\circ\text{C}$. Однако далее по сероводородному ручью температура и pH воды

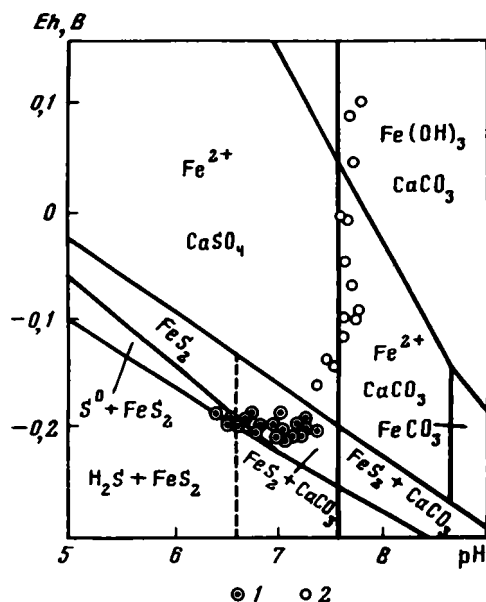


Рис. 37. Сводная диаграмма устойчивости серо-содержащих соединений при $T = 25^\circ\text{C}$, $\Sigma S = 10^{-2}$ моля, $\Sigma \text{CaCO}_3 = 10^{-2,5}$ моля

1 — сероводородные скважины и источники, отлагающие серу (Немиров, Яворов); 2 — то же, на стадии осадки карбоната или гипса

повышаются, на что сразу же реагирует система, становясь пересыщенной по карбонату. В точках 8, 9, находящихся на расстоянии 35–40 м от скважины, при $T = 22\text{--}25^\circ\text{C}$ система вновь стремится сначала к равновесию, а потом к пересыщению уже по сульфату, что достигается за счет ошутимого повышения концентрации SO_4^{2-} -иона при окислении элементарной серы.

Как видно из наблюдений и расчета, стабилизация равновесия $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$ в воде на устье скважины обязана достаточно высокой концентрации уголекислоты сульфатредукционного происхождения. Повышение температуры $14 \rightarrow 22^\circ\text{C}$ способствует

уменьшению растворимости CaCO_3 и связыванию уголекислоты в форме карбоната; а поскольку обе минеральные фазы: и CaCO_3 и CaSO_4 — равновесны относительно одной и той же концентрации Ca^{2+} , то сульфатная система становится ненасыщенной. В контакте с атмосферой сероводородно-уголекислый раствор стремится сбросить избыток CO_2 . Понижение общей карбонатности раствора и рост его сульфатности при окислении S^0 возвращает систему $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4$ в стабильное состояние, а затем приводит ее к пересыщению по CaSO_4 тв.

Если замеренные параметры $Eh - pH$ нанести на сводную диаграмму полей устойчивости сульфата, карбоната и сульфидов (рис. 37), то минералогические зоны, наблюдаемые вдоль сероводородных ручьев, найдут теоретическое подтверждение. Когда система серы является потенциалзадающей (группа точек 1), характерна ассоциация $\text{S}^0(\text{FeS}_2) - \text{CaCO}_3$; окисляясь, S^0 становится поставщиком избыточных количеств сульфат-иона, и раствор может быть насыщен либо по CaCO_3 , либо по CaSO_4 . Вертикальная линия, приблизительно следующая за трендом точек при $Eh > -140$ мВ, соответствует суммарной карбонатности раствора $10^{-2,5}$ моля; аналогичная пунктирная линия соответствует величине этого параметра, равной 10^{-2} моля.

Таким образом, лабораторные и полевые эксперименты, моделирующие окислительно-восстановительное состояние системы серы, дают основание сделать существенный вывод: потенциалзадающие свойства системы определяются реакциями образования элементарной серы $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0$; $\text{Fe}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{FeS}_2 (\text{S}^0)$.

При отсутствии карбонатов окислительно-восстановительная буферность поддерживается самими реакциями серообразования в интервале $pH = 4,5\text{--}7,2$; в реальной обстановке при наличии карбонатов образуется сложная сульфатно-карбонатная система, где буферность зависит от состояния карбонатного ($\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$) и карбонатно-сульфатного ($\text{CaSO}_4 + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) равновесий, сочетающихся с серообразовательными реакциями.

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что элементарная сера в зависимости от активной концентрации $\text{H}_2\text{S} (\text{HS}^-)$ становится стабильной в растворе при $pH < 6,8\text{--}7,3$. При более высокой щелочности S^0 образует устойчивый золь (по-видимому, в соединении с тионатами), который, правда, соосаждается с карбонатами или сульфатами. Из этого следует важное геохимическое заключение: элементарная сера самостоятельно не может выпасть в осадок в щелочной среде морской воды.

Формирование серных руд Предкарпатского пояса. Несмотря на большое число исследований, геохимия серосодержащих соединений в многокомпонентных минералообразующих системах имеет, как уже говорилось, немало спорных аспектов. Причиной тому является не слабость аналитической базы и не ограниченное количество информации. Скорее всего, несогласованность мнений возникает из-за далеко не полного соответствия расчетных и лабораторных моделей с реальным объектом, характеризующимся обилием валентных форм серы, а значит, многообразием твердых, растворенных и газовых фаз, которые принимает этот элемент в различных окислительно-восстановительных и термобарических обстановках. Проблема формирования скоплений элементарной серы там, где исключена вероятность вулканогенного вмешательства, также дискуссионна.

Существующие в настоящее время гипотезы генезиса серных месторождений, связанных с осадочными породами, сводятся в основном к решению вопроса об одновременности или разобщенности во времени образования самородной серы и вмещающих пород, т.е. о сингенетических или эпигенетических условиях образования серных руд. Сторонники гипотезы сингенеза [Иванов, 1964; Сребродольский и др., 1968] считают, что самородная сера образуется на дне водоемов из растворенного в воде сульфата за счет химических или биохимических процессов. Суть гипотез эпигенеза [Алексеевко и др., 1967; и др.] заключается в том, что месторождения самородной серы формируются в уже литифицированных сульфатно-карбонатных толщах либо при метасоматическом замещении гипсов и ангидритов серой и кальцитом под воздействием органического вещества, либо за счет окисления сероводорода подземных вод, происходящего при восстановлении растворенных сульфатов. К сожалению, разработанные к настоящему времени гипотезы как сингенеза, так и эпигенеза не могут объяснить всех особенностей образования, строения и состава серных месторождений. Многие вопросы геохимии серы — в частности, образование сероводорода в растворах, приуроченность серных руд к определенным фациальным типам вмещающих пород, тектоническим зонам и этапам развития территории, связь с нефтегазоносными и соленосными провинциями — остаются открытыми. Полученный за последнее время материал по геологии и геохимии серных руд этого региона позволил нам пересмотреть некоторые аспекты генезиса серных месторождений Предкарпатья.

Сероносная провинция Предкарпатья расположена вдоль северо-восточной окраины Предкарпатского краевого прогиба в зоне сочленения его с Русской платформой. Промышленные месторождения серы (Немировское, Язовское, Любеньское, Подорожненское, Тлумачское) и мелкие рудопроявления связаны с отложениями верхнего тортона (тирасская свита). Самородная сера часто совместно с целестином и баритом содержится в горизонтально-слоистых массивных пелитоморфных либо перекристаллизованных известняках ратынского горизонта и концентрируется в нижней части карбонатной пачки. Среди известняков встречаются прослои алевроитов и глин, содержащих редкие остатки фауны. Мощность известняков до 40, в среднем 20–30 м.

В сероносных породах можно выделить несколько типов руд: 1) желтовато-серый пелитоморфный известняк в смеси со скрытокристаллической серой (тонкие сростки кальцита и серы); 2) перекристаллизованные полосчатые, гнездовые, линзовидные, прожилковые, вкрапленные, брекчированные руды (мелкозернистый, реже перекристаллизованный кальцит и мелкозернистая сера присутствуют в виде разобленных зерен или слоев); 3) крупнокристаллическая сера, выполняющая пустоты и трещины в известняках вместе с кальцитом или арагонитом, иногда совместно с крупнокристаллическим целестином, баритом или гипсом); 4) рыхлая водонасыщенная сера или ее плотные почковидные агрегаты со скрытокристаллической или пелитоморфной структурой при высоком содержании карбоната кальция.

Сероносные ратынские известняки подстилаются сульфатной пачкой крещатинского горизонта. Гипс-ангидриты занимают не всю область края платформы, а распространены в виде полосы крупных линз, вытянутых вдоль зоны сочленения края платформы и прогиба, и имеют мощность до 50 м. В южной части Предкарпатья в основании креща-

тинского горизонта залегают пелитоморфные известняки, глины и песчаники, в некоторых участках слабосероносные, мощностью не более 20 м (хотинский горизонт). В сторону прогиба сульфатно-карбонатная пачка тирасской свиты (хотинский, крещатинский и ратынский горизонты) сменяется почти 200-метровой толщей переслаивающихся глин, алевролитов, массивных песчаников с прослоями глинистых ангидритов и гипсов, а в отдельных участках появляются линзы каменной соли мощностью до нескольких метров¹. Тирасская свита перекрывается глинисто-алевритовыми осадками верхнего тортона—сармата, имеющими мощность в прогибе более 5000 м, а в краевой зоне платформы до 200 м (косовская и дашавская свиты). Комплекс верхнетортонских отложений во внешней зоне прогиба и на платформе подстилается терригенными и карбонатными образованиями гельвет-раннетортонского возраста мощностью от 10 до 200 м (богородчанская свита).

Тортон-сарматские отложения образовались в этой области в пределах открытого мелководья морского бассейна и в условиях заливно-лагунной прибрежной зоны моря. Разрезы сложены осадками фаций подвижного и сильно подвижного открытого мелководья, дельт рек, заливов и лагун с терригенным, карбонатным и сульфатным типами осадконакопления, органогенных построек, островов на мелководье.

В начале раннего тортона (богородчанское время) в связи с заложением внешней зоны Предкарпатского краевого прогиба начались трансгрессия морского бассейна в пределы Русской платформы. В это время обширный морской бассейн был распространен от Складчатых Карпат на юго-западе до западного склона Украинского щита, служившего источником сноса терригенного материала. Край Русской платформы представлял собой прибрежную очень мелководную заливно-лагунную зону этого бассейна, отделенную от более глубоководной части системой поднятий, возможно выступающих над поверхностью воды в виде островов. Эти поднятия располагались вдоль зоны Калушского глубинного разлома.

Прибрежно-морские и заливно-лагунные терригенно-карбонатные отложения богородчанского времени в пределах платформы распространены не сплошным чехлом, а приурочены главным образом к разнообразным по масштабу эрозионным долинам и ложбинам, выработанным в дотортонское время по западному склону Русской платформы. В.Н. Утробин [1958] выделяет здесь четыре области с различным характером и амплитудой вреза от 50 до 350 м (рис. 38). В конце раннего тортона бассейн регрессировал с территории окраины платформы на запад, а образовавшиеся ранее осадки подверглись значительному размыту, причем заложение эрозионных долин было в основном унаследованным по плану речной сети, образованной в дотортонское время. В начале позднего тортона (хотинское время) в краевой зоне Русской платформы осадконакопление происходило только в юго-западной части. Здесь в мелких заливах сильно изрезанного побережья образовались терригенно-карбонатные отложения. Вышележащая сульфатная толща крещатинского горизонта свидетельствует о некоторой аридизации климата и о резком сокращении или местами даже отсутствии речного стока со стороны Русской платформы. Седиментация осуществлялась в крайне мелководных заливах и лагунах при весьма пониженном привносе кластического материала. От внешней зоны прогиба сульфатные лагуны отделялись, как и в раннем тортоне, системой островов и отмелей.

Конфигурация и местоположение этих лагун были обусловлены формой эрозионных ложбин и широких долин, не полностью компенсированных осадками раннего тортона, частично обновленными при регрессии в конце богородчанского времени, когда в самой прибрежной зоне появляется переслаивание тонких пластов сульфатов и известняка. Нижние горизонты ратынских известняков участками ложатся на неровную, слабо размытую поверхность сульфатной толщи, что позволяет предположить в конце креща-

¹ Вопрос о точном сопоставлении терригенно-сульфатных отложений тирасской свиты и галогенных образований Калушского района до сих пор однозначно не решен.

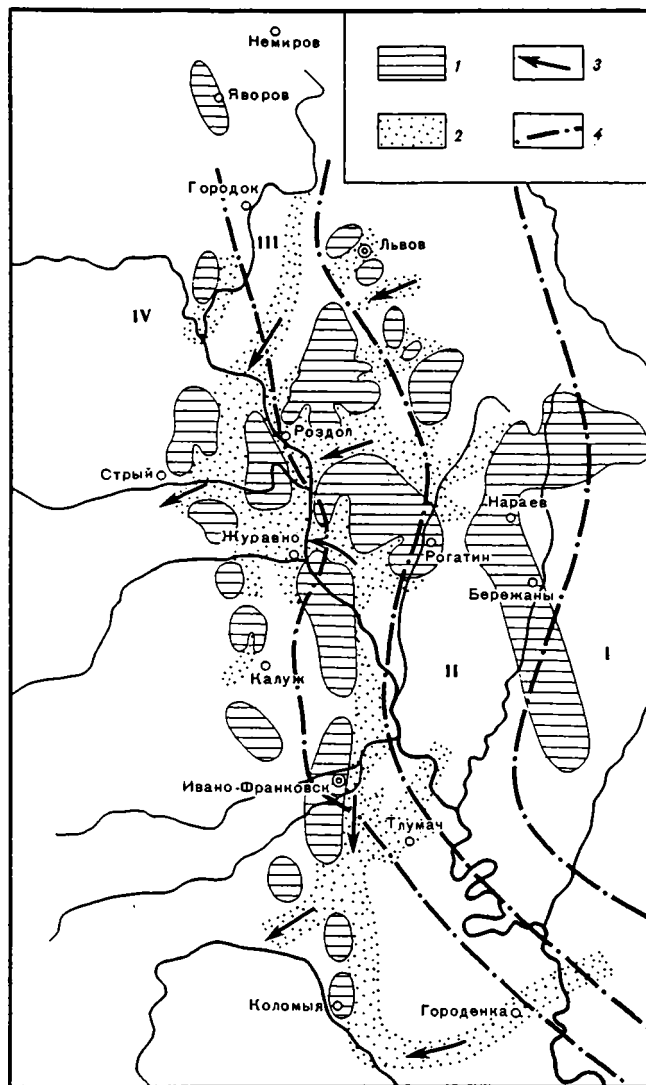


Рис. 38. Схема дотортонского погребенного рельефа

1 — древние эрозионные возвышенности; 2 — древние речные долины; 3 — направление уклона русел; 4 — границы областей с различным характером и амплитудой рельефа, м: I — до 50, II — до 100, III — до 300, IV — 350

тинского времени краткий перерыв осадконакопления в отдельных районах и слабую денудацию поверхности гипс-ангидритов. Особенно четко это устанавливается в зоне перехода от платформы к прогибу. В конце тиасского времени (ратыньское время) после краткой регрессии морской бассейн вновь трансгрессирует на восток.

В первую стадию этой трансгрессии границы бассейна частично совпадали с контурами заливов и лагун крещатинского времени, что было обусловлено ингрессией по унаследованным эрозионно-тектоническим депрессиям рельефа. В это время практически по всей краевой зоне платформы распространились условия карбонатно-сульфатной седиментации (рис. 39). В прибрежной части существовала область накопления песчаных осадков дельт, баров, кос, а также мелких междельтовых заливов и лагун с карбонатными и сульфатными отложениями. В ратыньское время приподнятая в виде островов область, прилегающая к Калушскому глубинному разлому, как ранее, отделяла

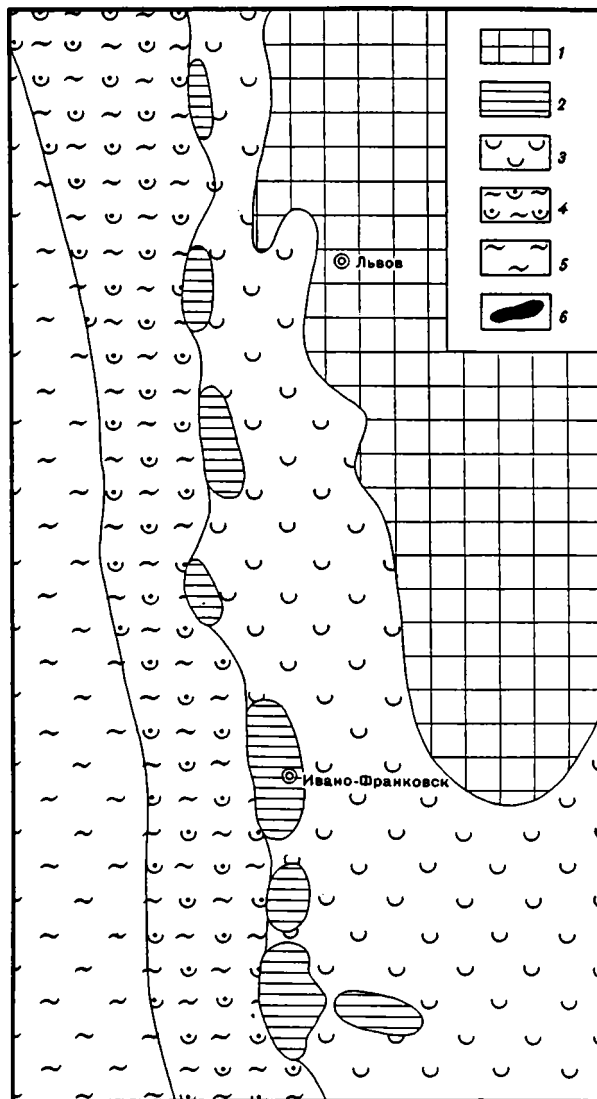


Рис. 39. Схема фациальной обстановки в крещатинское время

1 — области размыва; 2 — островное мелководье; 3 — лагунные сульфаты; 4 — сульфатно-глинистая зона; 5 — зона глинистых отложений открытого мелководья; 6 — сероносные карбонаты

заливно-лагунное мелководье от более глубоководной зоны моря. Она служила порогом, с восточной стороны которого периодически создавалась обстановка заливов с затрудненным водообменом. В конце ратынского времени (рис. 40) условия застойности в приостровной части исчезают, что может быть связано либо с компенсацией осадками эрозионных долин, либо с уменьшением амплитуды поднятий островов, либо с увеличением речного стока с платформы в связи с прогрессирующей гумидизацией климата к концу тортон. Во время последовавшей затем обширной трансгрессии в самом конце тортон-сармата как на платформе, так и в прогибе образовалась мощная толща глинисто-алевритовых осадков открытого слабо подвижного мелководья.

Рассматривая историю развития внешней зоны прогиба и края платформы, можно отметить отчетливую закономерность — в тортонский и сарматский века фациальные условия седиментации и площади распространения осадков контролируются,

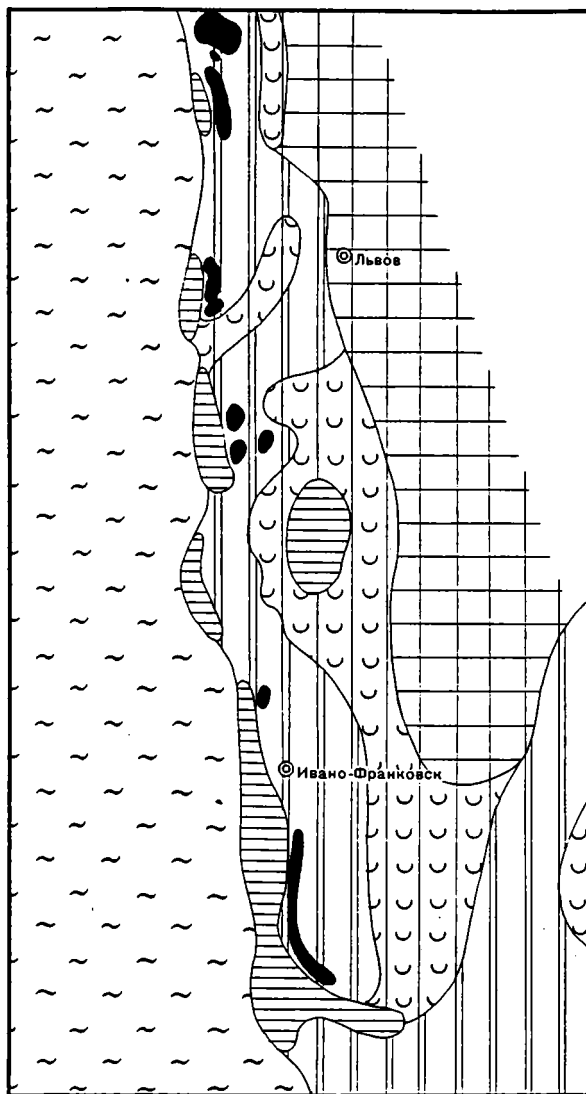


Рис. 40. Схема фациальной обстановки на конец ратынского времени
Условные обозначения см. на рис. 39

с одной стороны, структурным положением отдельных районов, а с другой — эрозионно-тектоническим рельефом, выработанным в основном в дотортонское время. В течение тортон—сармата заливно-лагунная, открыто-мелководная и наиболее удаленная от берега зоны морского бассейна имеют контрастные границы в виде уступов и тесно связаны с развитием глубинных разломов (Калушским и Стрыйским). В пределах платформы площади распространения заливных и лагунных отложений были обусловлены ингрессиями по эрозионным долинам и ложбинам. Эта особенность определяет в большинстве случаев не совсем понятное с позиций сингенеза совпадение площадей распространения крещатинских сульфатов и ратынских известняков.

В разделе "Карбонатная система" мы рассмотрели условия равновесия карбонатной и сульфатной минеральных систем в условиях концентрирующей морской воды. Было показано, что в морских бассейнах, осаждающих карбонатные илы, растворы насыщены по CaCO_3 тв. При этом необходимая для осаждения кальцита концентрация

CO_2 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) либо обеспечивается содержанием этого газа в атмосфере — и тогда основу карбонатного материала составляют раковины моллюсков: либо карбонатные компоненты поставляются в бассейн седиментации наземной или подземной разгрузкой вод — в осадках наблюдается значительная доля хемотропного карбоната кальция.

В процессе эвапоритизации морской воды постепенно увеличивается концентрация SO_4^{2-} , при общей солености 70–80 г/л (Каспийское море [Дворов, 1985]) или 100–120 г/л (океан) достигается равновесие с твердой фазой сульфата кальция. Однако карбонатная система, будучи постоянно насыщенной, не позволяет накапливаться в растворе Ca^{2+} -иону, концентрация которого выдерживается на уровне 0,3–0,6 г/л; относительно этой концентрации устанавливается подвижное равновесие между карбонатом и сульфатом кальция:



Константа реакции (3–25) в значительной степени зависит от температуры: при $T = 20^\circ\text{C}$ $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-6,53}$; при $T = 25^\circ\text{C}$ $K = 10^{-6,41}$. В случае насы-

щенности обеих систем эта зависимость предполагает температурную зональность минералоосаждения. На прибрежном мелководье, а также в любой части моря, где дно освещается солнцем или прогревается теплыми течениями, равновесие (3–25) должно сдвигаться в сторону образования кальцита; однако по мере заглубления и охлаждения этот же раствор становится пересыщенным уже по сульфату. Тогда во впадинах с амплитудой относительно мелководья более 50 м создается благоприятная обстановка для отложения гипса; в то же время поверхностный слой моря над впадинами, находящийся в контакте с атмосферной углекислотой, будет продуцировать кальцит, который по мере погружения в более холодные слои растворяется и преобразуется в сульфат, согласно реакции (3–25). Взаимоотношения кальцитовый и гипсовый систем хорошо иллюстрируются данными гидрохимического моделирования, которое производилось на сероводородных водах серных месторождений (см. рис. 25, б).

Возвращаясь к условиям осолоняющегося бассейна, отметим несколько важных факторов, ответственных за осаждение двух конкурирующих минеральных фаз — кальцита и гипса. В равновесной системе $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$ осаждение карбоната происходит либо при существенном повышении температуры раствора, либо в результате разбавления его речным или подземным стоком, в котором содержание карбонатных компонентов выше, чем в морской воде. По-видимому, к такому же эффекту приводит повышенная биологическая активность верхнего слоя осадков (CO_2). Недостаток живых форм в сильно минерализованной воде гипсового бассейна возмещается обилием отмерших органических остатков, на базе которых бурно разрастаются колонии различного типа бактерий, генерирующих в придонном слое углекислоту.

Карбонатный осадок, возникший в бассейне, где в равной степени возможна садка гипса, после литификации имеет все черты, характерные для хемотропных известняков; однако нередко их образование объясняют метасоматическим замещением гипсов и ангидритов в стадию гипергенеза. Безусловно, этот процесс вероятен, но он не должен проявляться в широком масштабе при низких температурах и давлениях; к тому же малая проницаемость гипсов не в состоянии обеспечить отток сульфата из зоны реакции $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Существенно проще это замещение протекает в бассейне седиментации на ранней стадии диагенеза, когда в биологически активном слое может накапливаться весьма значительный запас углекислоты. При этом независимо от степени пересыщения эвапоритовых растворов по сульфату кальция донные отложения будут представлены карбонатными осадками. Следует отметить, что биологическая активность в придонном слое осадков зависит не только от общего содержания реагирующего органического вещества, но и от освещенности дна (фотосинтезирующие бактерии), а также от прогреваемости среды. Таким образом, более высокая

температура морской воды наиболее благоприятна и в физико-химическом и в биохимическом отношении для формирования карбонатов в бассейне с равновесной сульфатно-карбонатной системой.

Возвращаясь к мысли о том, что в депрессионных участках эвапоритового бассейна осаждается преимущественно сульфат кальция, рассмотрим случай, когда эта закономерность нарушается под воздействием субаквальной разгрузки термальных вод. Прорыв и длительная разгрузка термальных вод в дно моря — случай далеко не редкий: достаточно вспомнить гидротермальные проявления в Красном море, "сероводородные факелы" (по К.К. Зеленову) в Черном море, грязевулканическую деятельность на дне Каспия и т.д. Масштабы воздействия субаквальной разгрузки подземных вод на осадконакопление различны и зависят от многих факторов: от минерализации, газового состава и температуры подземных вод, от объема разгрузки в сравнении с объемом бассейна, от динамики вод в бассейне. Наиболее мощные и долговременные очаги разгрузки термальных вод возникают в элизионно-тектонических структурах, характерных практически для всех прогибов, в которых накапливаются значительные по мощности песчано-глинистые комплексы. Элизионный режим — закономерный период в развитии любого крупного бассейна седиментации, когда тектоническая и орогенная деятельность приводят к разрядке глубинных напряжений, следствием которой является уплотнение глин, отжатие в коллектора поровых растворов и вывод их по разрывным нарушениям на поверхность.

Применительно к Предкарпатскому прогибу прорыв элизионных растворов в дно ратынского бассейна мог осуществляться вдоль регионального Калушского разлома, обуславливавшего в то время появление цепи островов и поднятий. Источниками растворов, по-видимому, служили породы, слагающие глубокую часть разреза внутренней зоны прогиба (нижняя моласса). Они представлены в основном терригенно-сульфатно-галоидной пачкой аквитана—бурдигала, перекрываемой мощной толщей терригенных, часто нефтегазоносных отложений гельвета—тортона; общая мощность всей нижней молассы более 5000 м. Надо полагать, что установление элизионного гидродинамического режима и разгрузка вод по системе Калушского разлома были связаны с интенсификацией орогенических движений в Карпатской области в тортоне, увеличением амплитуды воздымания всех Восточных Карпат и началом их надвигания на краевой прогиб, в результате чего произошло отжатие поровых растворов в сторону платформы.

Судя по литологии осадков, подстилающих тортон, элизионные седиментогенные воды должны были иметь рассольную минерализацию состава $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$ или $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и значительное содержание органических веществ нефтяного ряда; по газовому составу — принадлежать к группе сероводородно-углекислых метановых водных растворов.

Если разгрузка подобных рассолов (к тому же термальных) происходила в углубленных участках ратынского сульфатного моря, то придонная обстановка резко изменялась по таким параметрам, как температура, pH, Eh, концентрация HCO_3^- -иона. Вероятнее всего, под воздействием привнесенного сероводорода и биогенной сульфатредукции, активизированной температурой и нефтеорганическим материалом, в слабо вентилируемых впадинах возникло сероводородное заражение. Влияние кислых газов (CO_2 и H_2S) выразилось в том, что существенно щелочная морская среда сменилась нейтральной, сократился доступ атмосферного кислорода, т.е. создавалась такая кислотная и окислительно-восстановительная обстановка, при которой реакция $\text{H}_2\text{S} = \text{S}^0 + 2\text{H}^+$ дает выделение элементарной серы как стабильной минеральной фазы.

Изменение режима карбонатного равновесия на границе элизионный рассол — морская вода гипсовой стадии вызвало интенсивную садку CaCO_3 в той же среде, где взаимодействие сероводорода и остаточного кислорода приводило к формированию трудноосаждаемого золя элементарной серы (обычно сера всплывает на поверхность раствора). Не исключено, что высаживание более тяжелого карбоната способствовало увлечению серы на дно, где накапливался осадок серо-карбонатной смеси. При этом

в непосредственной близости от очагов субаквальной разгрузки сероводородных рассолов (проекция Калушского разлома) сера в этой смеси несколько преобладала над кальцитом, а в удалении — ее доля падала; наконец, на периферии сероводородной зоны отлагался исключительно карбонат кальция.

Только условия длительного во времени сероводородного заражения могли способствовать сохранению значительных скоплений элементарной серы в донных отложениях. Это, однако, не исключает возможности sporadического проникновения кислородных морских вод вместе с донными течениями в сероводородную зону. Тогда реакции типа $S^0 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+$, $SO_4^{2-} + H^+ + CaCO_3 = CaSO_4 + HCO_3^-$ могли приводить к частичному замещению серо-карбонатных отложений гипсом.

В результате быстрой трансгрессии, начавшейся со второй половины ратынского времени и продолжавшейся до конца сармата, накопилась мощная толща терригенных пород (в частности, косовская свита), которая перекрыла сероносные карбонаты и тем самым предохранила серу от окисления.

Постседиментационное преобразование пород и серных скоплений происходило в сфере распространения того же очага разгрузки элизионных рассолов, но уже при менее активном гидродинамическом режиме, что можно объяснить, с одной стороны, сработкой упругих свойств дотортонских глин — поставщиков растворов, а с другой — затрудненность фильтрации на поверхность из-за экранирующего воздействия косовских отложений. Со временем влияние инфильтрационных подземных вод становится более ощутимым. Частые, но не контрастные колебания параметров окислительно-восстановительной обстановки в уже литифицированных ратынских карбонатах способствуют перераспределению и перекристаллизации вещества с образованием почти всех серных руд второго типа (вкрапленные, прожилковые, брекчированные и др.).

Стабилизация потока инфильтрационных кислородсодержащих вод и падение напоров элизионных рассолов окончательно формируют современный облик серного месторождения. По карбонатам развивается сернокислотный карст; в полостях и расширенных трещинах кристаллизуются крупные агрегаты серы (третий тип руд), часто совместно с целестином, баритом, гипсом.

Гипергенная переработка месторождения наиболее интенсивно происходит на его периферии в месте контакта серы с инфильтрационными водами, которые быстро теряют запас кислорода; в самом рудном теле воды становятся сероводородно-углекислыми под действием сульфатредукции. Разгружаясь на поверхность, в частности в открытых горных выработках, эти растворы образуют рыхлые серо-карбонатные смеси (четвертый тип руд), которые, по сути дела, являются аналогами первичных, отложенных в морском бассейне.

В пользу достоверности представленной выше модели можно привести несколько геохимических доводов. Во-первых, для формирования серного месторождения требуется значительный объем сероводородных вод, длительно поступающих в очаг разгрузки. Устойчивый парагенезис $CaCO_3 : S^0$ может быть удовлетворительно объясним только их совместным осаждением из раствора, который в данном случае является результатом смешения сероводородно-углекислых вод (H_2S , HCO_3^-) и морской воды (O_2 , Ca^{2+}), находящейся на стадии насыщения по гипсу.

Во-вторых, накопление элементарной серы происходит в большом временном интервале; при этом вероятность окисления ее весьма велика. Сам факт сохранности скоплений серы говорит о том, что ее отложение и перекристаллизация происходили при постоянстве сероводородной среды — сначала в зоне сероводородного заражения бассейна седиментации, затем в субаэральных условиях при взаимодействии восстановительного элизионного и окислительного инфильтрационного потоков подземных вод.

В-третьих, на всех месторождениях серы Предкарпатского пояса в качестве сопутствующих минералов выступают либо целестин, либо барит. Гидрохимический опыт подсказывает, что накопление в значительных количествах строшневового и бариевого минералов невозможно нормально-морским путем. Эти элементы достигают вы-

соких концентраций лишь в бессульфатных термальных рассолах, характерных для нефтегазоносных провинций. Так, в элизионных рассолах плиоценовой толщи Западной Туркмении концентрации Ba^{2+} варьируют в пределах 5–60, а Sr^{2+} 500–860 мг/л. Для сравнения отметим, что в морской воде нормальной солености содержится Ba не более 0,03, а Sr – 8 мг/л. Из этого сопоставления нетрудно заключить, что для образования ассоциации минералов: сера–целестин, сера–барит – не подходит ни морской, ни тем более пресноводный источник вещества. Только термальные сероводородные рассолы могут обеспечить необходимые концентрации как серы, так и бария и стронция.

В заключение в тезисной форме изложим суть седиментационно-эпигенетической модели образования серных руд Предкарпатского пояса. Любая модель с той или иной степенью вероятности должна предусматривать: источник рудного вещества и растворов; источник напоров, управляющий долговременной разгрузкой рудообразующих растворов; подводящие пути для растворов и рудовмещающая среда; причины рудоотложения; условия, предохраняющие месторождение от гипергенного разрушения.

Предкарпатские месторождения сложены серой морского сульфатного происхождения, прошедшей сульфатредукционную переработку до сероводорода в биохимических реакциях на нефтеорганическом веществе и окисленной до элементарного состояния в условиях ограниченного доступа кислорода. Источником растворов являлись глубокопогруженные терригенно-галоидные толщи внутренней зоны Предкарпатского прогиба. Источником напоров для этих седиментогенных растворов служили глинистые прослои, находящиеся на стадии элизионной дегидратации и уплотнения под влиянием вертикальных и тангенциальных нагрузок в орогенный этап развития Карпатской области. Разгрузка элизионных термальных рассолов, обогащенных сульфатредукционной углекислотой и сероводородом, с особой интенсивностью происходила по тектоническому сочленению прогиба с платформой – Калушскому разлому.

Судя по палеогеографической реконструкции, разгрузка осуществлялась главным образом субаквально. Наибольший ее объем приходился на асимметричные впадины заливно-лагунной зоны моря, примыкающие к цепи мелких островов и созданные ростом островных поднятий (рис. 41). Морской бассейн по солевому режиму соответствовал гипсовой стадии, т.е. характеризовался высокой соленостью, ограниченным притоком пресных вод и кластического материала в условиях устойчивого сухого климата. Во впадинах, где разгрузка термальных сероводородно-углекислых рассолов была максимальной, создалась особо благоприятная обстановка для осаждения хемогенного карбоната кальция и окисления сероводорода до элементарной серы без дальнейшего преобразования ее в сульфат (сероводородное заражение толщи морской воды). Постседиментационное преобразование серо-карбонатной породы происходило под экраном слабопроницаемой терригенной толщи, предохраняющей месторождения от разубоживания. Уже в субазальной обстановке при переменном влиянии элизионного (H_2S) и инфильтрационного (O_2) потоков подземных вод сформировались все типы серной руды и сопутствующие вторичные минералы: кальцит, гипс, целестин, барит.

Вышеизложенные положения генетической модели отвечают совершенно определенным тектоническим, палеогеографическим, гидрогеологическим и геохимическим условиям, сочетание которых создало серные месторождения. Для месторождений Предкарпатья присущи многие черты подобия, позволяющие предполагать, что серообразование – регионально протекающий и закономерный процесс развития молодых предгорных прогибов. К числу таких признаков относятся следующие:

1. Все серные месторождения расположены в виде полосы на границе внешней зоны Предкарпатского прогиба и Русской платформы вдоль системы Калушского глубинного разлома, по которому прогиб надвинут на платформу.

2. Серные руды связаны с определенным стратиграфическим горизонтом, а именно с нижней частью ратынских карбонатов, образовавшихся в заливно-лагунной зо-

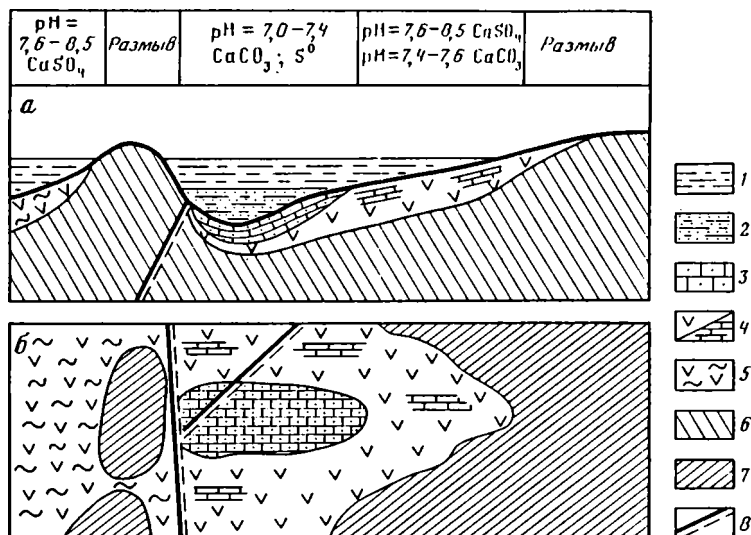


Рис. 41. Принципиальная схема сингенетического этапа сероотложения в "гипсовом" морском бассейне (а – разрез, б – план)

1 – толщина морской воды; 2 – зона локального сероводородного заражения и осаждения серокарбонатной смеси; 3 – серосодержащие карбонаты; 4 – карбонатно-сульфатные осадки; 5 – терригенно-сульфатные осадки; 6 – коренные породы; 7 – зоны размыва; 8 – глубинный разлом, дренирующий сероводородные элизионные растворы

не моря. Обогащенные серой участки расположены в основаниях склонов антиклиналей и палеовозвышенностей и приурочены к прослоям известняка, имеющим мощность, как правило, более 1 м. Контуры распространения сероносных известняков практически совпадают с контурами нижележащих гипсов, что, кстати, послужило одним из важнейших доказательств эпигенетического происхождения серных месторождений.

3. Время образования сероносных пород отвечает начальному этапу интенсификации орогенических движений в складчатой зоне Восточных Карпат и развития элизионного режима в глубоководных комплексах пород – необходимого звена в эволюции осадочного бассейна.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ГАЗОГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ СРЕДЫ КАК ОСНОВА НАУЧНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОИСКОВ ГИДРОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Проблема изучения газоводных растворов в связи с процессами литогенеза осадочных и вулканогенно-осадочных пород и формирования полезных ископаемых в зонах различного термогеохимического режима земной коры имеет достаточно длительную историю. Еще М.В. Ломоносов [1949], сопоставляя рудные жилы и минеральные источники, находил у них многие черты генетического родства. По его представлению, все природные воды (речные, морские, подземные) являются растворами солей различной концентрации, определяющими многие геологические процессы. Труды В.И. Вернадского [1960], А.Е. Ферсмана [1939] и их учеников содержат идеи о роли водных растворов в процессах изменения вещественного состава земной коры во времени и прост-

ранстве и о тех природных условиях минералообразования, которые эти изменения обуславливают.

В последние годы получено много данных об основных типах природных окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере, имеющих большое значение в геологии и рудопоисковой гидрогеохимии. В основу различия выделенных обстановок положены геохимические критерии, в которые включены величины Eh и pH , содержания в водах свободного кислорода, сероводорода и т.д.

Наряду с выяснением общих закономерностей и факторов распространения и пространственного изменения микрокомпонентов в подземных газодонных растворах большое значение придается изучению их геологической, особенно рудообразующей, деятельности. Проблема вторичного минералообразования начинает обретать конкретные формы, поскольку намечаются реальные пути ее обоснованного решения. Вторичное минералообразование возможно прежде всего при участии газогидрогеохимических сред, изучение которых позволяет выявить парагенетические связи между вещественным составом вмещающих пород, термическим и геохимическим режимом и водными растворами с различным солевым и газовым составами. В основу классификации газогидрогеохимических сред положены теоретические предпосылки и принципы, разработанные А.В. Щербаковым [1977].

Под газогидрогеохимической средой в широком смысле понимается совокупность химических, геохимических и термобарических параметров подземных водных растворов, определяющих направленность, интенсивность и общий характер преобразования минерального и органического состава пород. В качестве геохимической среды, в которой происходят многие природные физико-химические процессы, исключительно важную роль играют природные газы, растворенные в воде. В генерации газа решающее значение принадлежит глубинной дегазации Земли, а также экзотермическим и биохимическим реакциям на уровне гипергенных процессов. Глубокое знание особенностей газогидрогеохимических сред необходимо для развития всех геологических наук, изучающих различные слои земной коры и верхней мантии.

Именно генетические типы газогидрогеохимических сред могут служить критерием оценки перспектив изучаемых территорий на месторождения многих полезных ископаемых, в основном не выходящих на земную поверхность и не обнаруживаемых обычными геологическими и геофизическими методами. Они являются важнейшим фактором не только разрушения и рассеяния вещества горных пород, но и аккумуляции его и формирования рудных, нефтяных, газовых и других природных залежей при определенных естественноисторических условиях. Поэтому поиски месторождений требуют всестороннего анализа геологической истории и выяснения роли современных и древних газодонных растворов для всех стадий изменения вещественного состава горных пород.

Главнейшими генетическими типами газогидрогеохимических сред Восточных Карпат, обуславливающими образование и эволюцию различных эпигенетических рудных и нерудных минералов, являются: 1) кислородная сернокислая, 2) кислородная кислая, 3) углекислая содовая, 4) углекислая хлоридно-содовая (содово-хлоридная), 5) сероводородная сульфатная, 6) сероводородно-метановая хлоридная, 7) метановая хлоридная (табл. 22).

Рассмотрим кратко их особенности применительно к составленной нами карте газогидрогеохимических сред Восточных Карпат (рис. 42).

Кислородная сернокислая газодонная среда характерна для верхней части геологического разреза в пределах бескарбонатных туфолоавовых, интрузивных и угленосных формаций, содержащих концентрированные или рассеянные сульфиды. В этих условиях при свободном доступе кислорода наиболее ярко проявляются гипергенные процессы, выражающиеся в образовании серной кислоты и сернокислого метаморфизма горных пород.

Наиболее типичные проявления сернокислого метаморфизма наблюдаются в Закарпатском прогибе в районах Беганьского и Береговского горстовых поднятий. Здесь в 10. Зак. 1651

Т а б л и ц а 22
Генетические типы газогидрогеохимических сред Восточных Карпат
и их роль в минералообразовании

Газогидрогеохимические среды	Формация и состав водовмещающих пород	Гидрогеохимические параметры		Геохимические параметры					T, °C		Типичные новообразованные минералы	Типичные месторождения и рудопроявления
		Минерализация, г/л	Типичный пример состава воды	Геохимическая обстановка	Eh, мВ	pH	O ₂ , мг/л	CO ₂ , мг/л	H ₂ S, мг/л	P, атм		
Кислородная сернокислая	Вулканогенно-осадочная (липарит-дацитовые туфы, туффы, алевролиты, песчаники)	2,0–50,0	Мужиево, отвал шахты 1 $(\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) 98$ $M_{4,5} (\text{Al} + \text{Fe} + \dots) \text{H}^+$	Резко окислительная	От +300 до +700	От 1,0 до 3,5	От 0,5 до 14	–	–	< 30 0–50	Алунит, алюминит, ярозит, ромбоклаз, кварц, халцедон	Береговское, Беганское, Квасовское, Мужиевское
Кислородная кислая	Коры выветривания почвообразующих пород (различных генетических типов)	0,2–3,0	Долина р. Латорицы $\text{SO}_4 65 \text{HCO}_3$ $M_{1,2} \text{Ca} 71 \text{Mg} 21$	Окислительная	От +250 до +600	От 4,0 до 6,6	От 0,1 до 5,5	До 10	–	< 20 0–15	Гиббсит, каолинит, галлаузит, гетит, гидроокислы Fe	Долина р. Латорицы
Углекислая содовая	Флишевая (известковистые песчаники, алевролиты, аргиллиты), вулканогенная (гранодиориты, порфиры)	1,0–12,5	Пасика, скв. 8, 130–289 м $\text{HCO}_3 83 \text{Cl} 16$ $M_{2,4,7} (\text{Na} + \text{K}) 93 \text{Ca} 4$		От 0 до +250	От 6,5 до 9,5	До 0,5	От 200 до 3000	–	7–30 и выше 0–100 и более	Давсонит, анальцим, ломонтит, сода	Лути, Поляна, Плоское, Пасика, Нелипино, Велятин, Свалява

Углекислая хлоридно-содовая (содово-хлоридная)	Флишевая (песчаники, кремни- стые глины)		Квасы Раховские, скв. 350, 48–51 м $\frac{C180 HCO_3 19}{(Na + K)96}$ $M_{3,7,3}$	От +10 до +250	От 5,4 до 7,8		От 500 до 3800	14–100 и выше 0–200	Натролит, том- сонит, сидерит, кальцит, мор- денит, клино- птилолит	Колочава, Дра- гово. Соймо. Быстрый, Го- верла, Соль, Шаян, Горноти- сенское	
	Вулканоген- но-осадочная (песчаники, алевролиты, аргиллиты, гранодиори- ты, туфы ли- парит-даши- товые, туффи- ты)	1,5–130	Ужгород, Розовка, скв. 1 т, 1733–2047 м $\frac{C185 HCO_3 15}{(Na + K)96 Ca1}$ $M_{3,1,8}$	Переходная						Ракоши. Грен- деш, Вышково. Буштино, Бе- гань, Ужгород. Берегово, Бор- жава, Чинадиево	
Сероводородная сульфатная	Карбонатно- сульфатная (сероносные известняки, гипсы, ан- гидриты)	0,5–2,7	Курорт "Немиров", скв. 1к, 35-50 м $\frac{SO_4 84 Cl11 HCO_3 5}{Ca64 (Na + K)29 Mg7}$ $M_{2,7}$	От 0 до до – 100	От 6,5 до 8,5	–	От 30 до 80	От 10 до 100	$\frac{5-27}{0-20}$	Сера, гипс, араконит, каль- цит, марказит	Немиров, Язов, Шкло, Цетуля, Любень Вели- кий, Ивано- Франковск, Роздол, Черем- хово, Черче, Городенко, Тлу- мач, Подорож- ное, Шевченков- ское, Загай- польское
	Карбонатно- терригенная (известняки, доломиты, песчаники, глины)	3,5–150	Северные Медынич, скв. 8, 1890–1915 м $\frac{C199}{(Na+K)83 Ca12}$ $M_{14,1,1}$	От –100 до –350	От 5,8 до 6,5	–	От 250 до 1500	От 100 до 500	$\frac{20-75}{15-200}$	Сера, арсено- пирит, халь- копирит, пи- рит, сидерит, целестин	Загайпольское, Гримно, Соро- ки, Коршев
Сероводородно-метано- вая хлоридная	Флишевая (песчаники, глины), мо- лассовая (гипсонос- ные и соле- носные гли- ны; песча- ники, кон- гломераты)	30–350	Монастырец, скв. 11 $\frac{Cl100}{(Na+K)68 Ca28}$ $M_{2,3,3}$	От –50 до –200	От 4,2 до 6,7	–	От 100 до 300	До 200	$\frac{20-145}{500}$	Арагонит, гипс, кальцит, сера, каменная соль, битумы, галенит, целе- стин, сфале- рит и др.	Дзвиняч, Ста- руня, Труска- вец, Сходни- ца, Борислав, Белехов и др.
				Резко восстановительная							

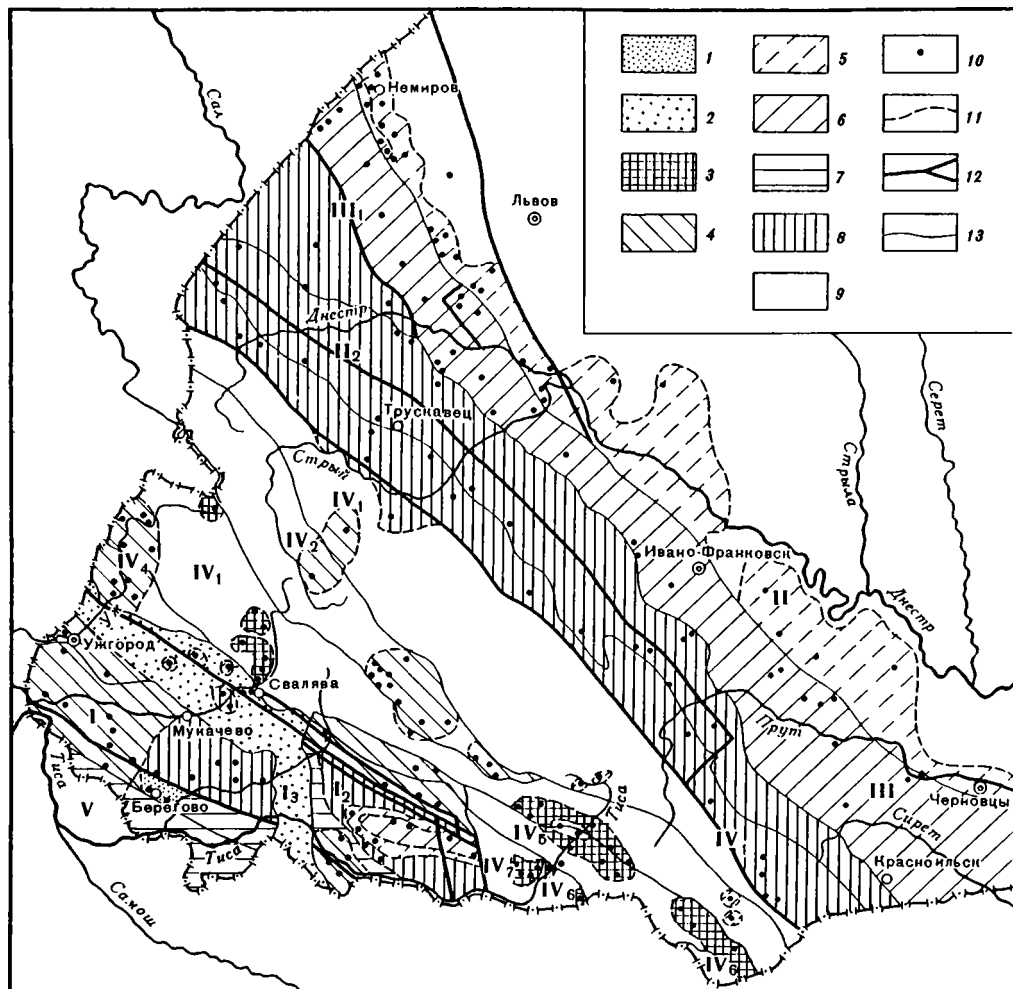
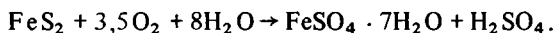


Рис. 42. Схема основных газогидрогеохимических сред Восточных Карпат

1–8 – газогидрогеохимические среды: 1 – кислородная сернокислая, 2 – кислородная кислая, 3 – углекислая содовая, 4 – углекислая содово-хлоридная (хлоридно-содовая), 5 – сероводородная сульфатная, 6 – сероводородно-метановая хлоридная (хлоридно-сульфатная), 7 – азотная и азотно-метановая, 8 – метановая; 9 – территория, не изученная в отношении газогидрогеохимических сред; 10 – опорная скважина; 11 – граница между водами с различным газовым и ионно-солевым составом; 12 – линии крупных тектонических разломов; 13 – границы основных тектонических зон (название зон см. на рис. 5)

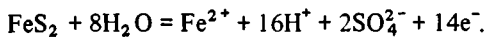
разреze вскрыты полиметаллические руды штокверкового типа, заключенные в лапарит-дацитовых туфах тортона-сармата.

Было установлено, что процессы окисления сернистых металлов, встречающихся здесь в виде сульфидов (пирит, марказит, арсенопирит и др.), происходят в сфере влияния биогенных катализаторов, в сотни раз увеличивающих скорость окислительных реакций. Процесс окисления сульфидов с образованием свободной серной кислоты идет по реакции

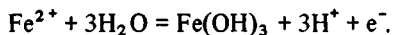


Произведенный расчет показывает, что если реакция идет до конца, то из 1200 кг пирита или марказита получается 1000 кг серной кислоты. Самый распространенный сульф-

фид — пирит — в водной среде окисляется по схеме



Образующийся ион закисного железа легко переходит в ион окисного железа, который при гидролизе образует гидрат окиси железа:



Гидрат окиси железа труднорастворим и поэтому накапливается в зоне окисления, образуя так называемую "железную шляпу" сульфидных месторождений типичной бурой и коричневой окраски.

Серная кислота образуется также при воздушно-водном окислении таких сульфидов, как энаргит, буланжерит, халькозин. Реакция окисления сульфидов, находящихся под воздействием кислорода, серной кислоты и воды, происходит с экзотермическим эффектом и в известных условиях может привести к самовозгоранию руд и угольных скоплений.

Сернокислые растворы имеют следующие геохимические параметры: pH от 1 до 3,5; Eh от 300 до 700 мВ; резко возрастает концентрация (в г/л) металлов (Fe до 10, Al до 5, Pb до 4,5, Cu до 1,5, As до 1 и др.) и сульфат-иона (до 15).

Наблюдения показывают, что сернокислые растворы активно воздействуют на горные породы, обогащенные сульфидами, в том числе на пиритизированные глинистые сланцы, аргиллиты, угли, слабо поддающиеся действию угольной кислоты. При этом высокую миграционную способность приобретают рудные элементы; возникают сульфаты железа (ярозит, ромбоклаз, кокимбит), цинка (госларит), меди (халькопирит), свинца (англезит), а также породообразующие вторичные рудопроявления.

Вследствие резкой агрессивности сернокислых растворов, интенсивное развитие процессов гидролитической диссоциации алюмосиликатов приводит к образованию ценных ископаемых — алунитовых, каолиновых и галлуазитовых руд. Алунитовые руды Береговского холмогорья находятся в чрезвычайно сильно измененных и собранных в довольно пологую антиклинальную складку неогеновых вулканогенно-осадочных породах. Они образуют пластовую залежь, вытянутую с юга на север на 2 км, при ширине до 1,3 км и средней мощности около 40 м; содержание алунита в руде до 39%. Центральная часть этой залежи сложена каолиновыми и галлуазитовыми рудами.

Процесс алунитизации и каолинитизации в условиях Береговского холмогорья происходит при медленном выветривании путем воздействия на большие массы липарит-дацитовых туфов нисходящих кислородно-сернокислых растворов. Напротив, галлуазит образуется при обильном и длительном увлажнении выветривающихся пород, когда процессы выветривания силикатов идут быстро. Характерно, что главная масса каолинита образуется именно в результате замещения полевых шпатов и других алюмосиликатов, тогда как галлуазит таким путем образуется редко. Для галлуазита характерно отложение из растворов на том или ином расстоянии от тех полевых шпатов, из которых его компоненты — кремний и алюминий — извлечены при выветривании.

Кислородная кислая газоводная среда имеет региональное распространение на территории Восточных Карпат и характерна для почв и коры выветривания. Кислотность почвенных и близких к земной поверхности растворов обусловлена органическими кислотами гумусового типа, а также углекислотой, образующейся за счет окисления и разложения растительных остатков. Их pH колеблется от 3,5 до 6,5 при Eh от 250 до 500 мВ. Растворы этой среды содержат атмосферный кислород (до 10 мг/л) и обладают окислительными свойствами.

Важным результатом кислотообразования является выветривание пород, включающее процессы растворения, окисления, гидратации и карбонатизации. Скорость выветривания зависит от химического состава выветривающейся породы, трещиноватости, присутствия изоморфных примесей в минералах, которые могут играть роль катализатора в процессе растворения и окисления минералов.

Процесс выветривания главнейших породообразующих минералов происходит ста-

дийно. Так, выветривание полевых шпатов начинается с выноса щелочей и затем части кремнезема, т.е. с процесса серицитизации, который сменяется каолинитизацией. При соответствующих условиях каолинит может также разрушиться с образованием кремнистых минералов (кварц, халцедон, галлуазит и др.).

Выветривание сложных силикатов начинается с постепенного замещения водородом катионов силиката, что приводит к возникновению ряда кислых промежуточных солей. Конечным остаточным продуктом является свободная алюмокремниевая кислота. Под действием воды алюмокремниевая кислота расщепляется на кремнезем и глинозем; этот распад может начаться еще до полного замещения катионов водородом.

Наиболее обоснованными следует признать выветривание полевых шпатов и других алюмосиликатов, преобразование их в глинистые минералы. В зависимости от состава образующихся глинистых минералов различают каолинитовую, гидрослюдистую и другие стадии, связанные с кислым выветриванием. Для них характерны аккумуляция кремнезема в виде опаловых и халцедоновых конкреций; различные формы нахождения гидроокислов железа и марганца; в некоторых случаях — гидроокислы алюминия и вторичные глинистые минералы группы каолинита и галлуазита.

Углекислая содовая газоводная среда приурочена к верхней части разреза флишевых терригенно-карбонатных отложений палеогена, мела и юры юго-западных склонов Восточных Карпат. Она тяготеет к субширотному Закарпатскому (Перипенинскому) разлому в зоне сочленения с Закарпатским прогибом. Наибольшим распространением эта среда пользуется в зоне "оперяющего" субширотного Латорицкого разлома, где она приурочена к песчанникам бачавской свиты верхнего мела, содержащим полевые шпаты до 10–15%, в основном плагиоклаз № 11–30 (олигоклаз). Локально она развита в центральной части Закарпатского внутреннего прогиба, в районе Шаяна, в плиоценовых (паннонских) липарит-дацитовых туфах, туффитах и песчанниках, прорванных интрузией гранодиорит-порфи́ров.

Принадлежность водных растворов к содовому типу определяется присутствием в них соды — NaHCO_3 . Воды характеризуются абсолютным преобладанием гидрокарбоната и натрия (80–95%), незначительным содержанием хлора (< 20%) и почти полным отсутствием сульфатов. Чем больше в растворе соды, тем ярче проявляются его щелочные свойства. Гидрокарбонат образуется главным образом за счет выщелачивания известковых флишевых пород под действием CO_2 , тогда как натрий поступает в растворы преимущественно в процессе гидrolитического разложения натрийсодержащих алюмосиликатов. Повышение температуры и присутствие в воде CO_2 усиливают гидrolитическое разложение минералов, что способствует формированию содовых вод.

Общая минерализация углекислых содовых вод от 0,3 до 25 г/л; E_h от 0 до 250 мВ; рН от 6,5 до 9,5; содержание растворенной CO_2 от 0 до 3,0 г/л. Это в основном холодные и слаботермальные воды (T от 7 до 30°С). В углекислой содовой среде легко растворяются и мигрируют SiO_2 (до 65–100 мг/л — источники Квасный на Мармарошском массиве, Шаян и др.). С этой средой связаны процессы давсонитизации горных пород.

Наиболее типичные проявления давсонита $[\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ в пределах зоны развития углекислой содовой среды обнаружены по трещинам флишевых отложений в районе Свалявы, Перечина, Пасеки, Оленево. Ограниченное распространение давсонита в углекислой содовой среде связано, вероятно, с выщелачиванием его из пород с высокими фелитрационными свойствами.

Углекислая хлоридно-содовая (или хлоридная) газоводная среда имеет очаговое распространение в Закарпатском внутреннем прогибе и в Складчатых Карпатах. В Закарпатском прогибе она представлена на Чоп-Ужгородском выступе фундамента, Береговско-Беганьском горстовом поднятии, в Вышковском рудном поле и тяготеет к Припаннонскому глубинному разлому. Эта газоводная среда связана здесь с плагиолипаритовыми туфами, известково-кварцевыми песчанниками, алевролитами и известковистыми аргиллитами миоцена и плиоцена. На Чоп-Ужгородском погребенном поднятии углекислые содово-хлоридные растворы вскрыты, кроме

того, в терригенно-карбонатных мезозойских и палеозойских отложениях складчатого фундамента.

Имеющиеся данные указывают на то, что минерализация углекислых хлоридно-содовых растворов от 1,5 до 150 г/л; Eh от 0 до 150 мВ; pH от 5,4 до 8; содержание CO_2 от 0,5 до 3,9 г/л; T от 14 до 100°С и выше.

Водные растворы этой среды обладают высокой способностью к растворению и переносу Fe, Mn, As, Pb, SiO_2 и могут осаждать их при изменении термодинамической обстановки. Содержание As достигает 50 (Квасы), F — 10 (Рахов), Fe — 40 (Вышково), SiO_2 — 180 мг/л (Берегово).

С углекислой хлоридно-содовой средой парагенетически связаны некоторые метасоматические процессы, так же как цеолитизация, альбитизация, давсонитизация, карбонатизация и др.

Цеолитизации подверглись плагиолипаритовые туфы миоценового возраста, имеющие в пределах Солотвинской впадины форму пластов, реже линз. Преобладающим цеолитом, по данным Я.В. Маслякевича [1978], является клиноптилолит, широко развит анальцит, менее — морденит. Карбонаты присутствуют в туфах, испытавших влияние наложенных гидротермальных процессов; это, как правило, анальцитовые туфы, где количество кальцита достигает 10%.

В междуречье Апшицы — Тerasвы в новоселицких туфах развит клиноптилолит, в отдельных прослоях спорадически отмечается примесь морденита, в верхах — мелкие прослои кварц-анальцитовых пород. Мощность цеолитовых пластов 40–180 м; содержание клиноптилолита 65–80%.

В междуречье Тerasвы — Малой Угольки туфы окварцованы и анальцитизированы (15–30%). Мощность анальцитизированных туфов 30–60 м.

Наиболее перспективным, по результатам работ Я.В. Маслякевича, является участок Липча. Он характеризуется переслаиванием клиноптилолит-морденитовых туфов мощностью до 60 м. Содержание цеолитов в них до 92–98%. Преобладает клиноптилолит с примесью морденита или наоборот.

Чистые альбиты встречаются в измененных липаритовых туфах Береговского и Вышковского районов, а также в измененных гипабиссальных интрузиях и липаритовых туфах Вышковского района. В последнем случае наблюдается не только альбитизация плагиоклазов, но пластинки альбита также отлагаются на стенках полостей и образуют скопления в виде мелких гнезд. Процесс альбитизации основного плагиоклаза происходил под влиянием углекислых газоводных растворов, содержащих Na_2O и способных растворять CaO и K_2O .

Максимальная давсонитизация, до 40–90%, обнаружена в Вышковском районе на участке Кишта в тонких (до 20 см) прослоях плагиолипаритового туфа, интенсивно монтмориллонитизированного и карбонатизированного. В количестве 2–3% давсонит содержится в аргиллитах, песчаниках и мощных (до 10 м) прослоях туфа. При этом интенсивность давсонитизации возрастает к подошве и кровле прослоя.

По данным В.В. Высоцкого, в туфах и песчаниках давсонит развит по зернам плагиоклаза, по вулканическому стеклу, альбиту, цементу; изредка он образует прожилки. Давсонитизацию альбита и цемента, а также образование прожилков и корочек давсонита в туфах и песчаниках можно объяснить перетолжением этого минерала под воздействием инфильтрационных углекислых водных растворов содового типа.

Давсонитизация наблюдается также на территории Солотвинской впадины в зоне сочленения ее с флишевыми Карпатами (район Копашнево — Драгово — Большая Уголька). Здесь давсонит развит в песчаниках и туфогенных породах мела — неогена в виде корочек по стенкам трещин и тонкой вкрапленности в перемятых породах; содержание его до 5%.

Карбонатизация является заключительным этапом послевулканической термальной газоводной деятельности [Лазаренко и др., 1963]. Зачастую она является наложенным процессом. Выявлено, что подавляющая часть флюорита подверглась замещению кальцитом в процессе интенсивной карбонатизации. Имеются признаки замещения и других минералов, в частности турмалина.

Сероводородная сульфатная газоводная среда широко распространена в верхней части области развития гипсо-ангидритовых карбонатных сероносных отложений тортона (тирасская свита), обычно перекрытых чехлом четвертичных отложений с органическим веществом торфяников. Она развита в виде локальных участков вдоль юго-западной окраины Русской платформы (Немиров, Шкло, Любень Великий, Роздол, Черче, Городенко и др.) и генетически связана с разубоживанием серных руд, окислением серы и вторичной сульфатредукцией.

Водные растворы сероводородной сульфатной среды залегают неглубоко (обычно до 100 м) и приурочены в основном к зоне резкой смены элизионного гидродинамического режима на инфильтрационный. Сероводород в растворах образуется за счет жизнедеятельности сульфатредукционных бактерий, использующих органические вещества четвертичных отложений, поступающих из заболоченных водоразделов Полесья, а иногда мигрирующих с глубин. Малое количество сероводорода (обычно 10–50 мг/л, иногда больше) обусловлено незначительными количествами водорастворенного органического вещества (1–40 мг/л) и низкой температурой (5–20 °C).

По ионному составу водные растворы сероводородной сульфатной среды преимущественно сульфатные кальциевые или натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией от 0,5 до 3 г/л. Геохимическую обстановку этих растворов определяют следующие параметры: Eh от –10 до –200 мВ; pH от 6,5 до 8,5. Для этих растворов характерно присутствие сульфатов до 1,5 г/л. В данных условиях сероводородная сера имеет облегченный изотопный состав, $\delta^{34}S$ от –2,8 до –17‰. При окислении сероводорода сульфатной серы происходит генерация новообразованной облегченной серы.

К характерным минералам сероводородных сульфатных газоводных сред относятся кальцит, арагонит, гипс и сульфаты Mg (эпсомит, гексагидрит), Mg и Fe (копиапит), Fe (мелантерит) и др.

Совпадение области развития сероводородных растворов и серных месторождений свидетельствует об их генетической связи, что позволяет использовать эту среду в качестве поискового признака на самородную серу.

Сероводородно-метановая хлоридно-сульфатная газоводная среда генетически связана с карбонатно-сульфатной формацией (битуминозные известняки, доломиты, ангидриты) тортона и кимериджа–титона внешней зоны Предкарпатского прогиба. Здесь в верхних частях разреза (150–500 м) прослеживаются преимущественно хлоридно-сульфатные, а на глубинах более 500 м – хлоридные натриево-кальциевые воды с минерализацией от 3,5 до 180 г/л; их термогеохимические параметры следующие: Eh от –30 до –350 мВ; pH от 5,8 до 7,5; содержание H_2S от 10 до 300 мг/л; CO_2 от 25 до 200 мг/л; T от 18 до 75 °C.

Образование сероводорода происходит в процессе обычного восстановления сульфатов углеводородами (нефть, озокерит, метан) или органикой при участии микроорганизмов в анаэробной среде. Сероводородная сера обогащена тяжелым изотопом $\delta^{34}S$ (от 12 до 21‰).

В пределах полосы распространения сероводородно-метановой хлоридно-сульфатной среды прослеживаются отдельные месторождения самородной серы (Загайпольское, Шевченковское и др.) и ряд серопроявлений (Малогорожанское, Северо-Медынское, Кохановское и др.). В перспективе особый интерес представляет Малогорожанский блок в зоне Предкарпатского регионального сброса, где в скв. 2851 на глубине 842,3 м в ангидрито-известняковой толще тирасской свиты вскрыты сероносные известняки мощностью 0,3 м с промышленным содержанием серы (~25%).

Серные скопления пространственно и генетически связаны с сульфатными породами; при этом сера большей частью рассеяна в самих ангидритах и непременно находится в ассоциации с кристаллами гипса и метасоматического калычита. Скопления серы приурочены к самым высоким частям складчатых структур.

С полосой развития этой же газоводной среды связаны также отдельные залежи природного газа и тяжелой окисленной нефти. Во внешней зоне Предкарпатского про-

гиба вдоль системы внутренних продольных разрывов размещены все газоносные структуры: Кохановская, Судово-Вишнянская, Рудковская, Бильче-Волицкая, Болоховская и ряд других. Следует также отметить, что многие структурные поднятия, особенно в платформенной части рассматриваемого региона, настолько приближены к разрывам, что часто секутся ими вдоль простирания. Приуроченность структур к зонам глубинных разломов, по-видимому, является одним из факторов, обеспечивающих их питание газом и нефтью.

Метановая хлоридная газоводная среда характерна для мел-палеогеновых отложений внутренней зоны Предкарпатского прогиба и для мел-неогеновых эффузивно-терригенных образований Закарпатского внутреннего прогиба. Основным фактором, обуславливающим гидрогеологическую закрытость недр этой газоводной геохимической среды, явилось наличие региональной миоценовой изолирующей галогенно-глинистой покрывки. Поэтому в палеогеновых песчано-глинистых отложениях преобладающее развитие получили хлоридные натриево-кальциевые рассолы с минерализацией от 35 до 330 г/л. Их термогеохимические параметры следующие: Eh от 0 до -200 мВ, pH от 4,5 до 5,5, содержание CH_4 от 800 до 2000 мл/л, газонасыщенность от 0,8 до $2\text{ см}^3/\text{см}^3$, T от 20 до 145°C (Луки, глубина 6000 м).

При повышенных температурах (75 – 150°C и выше), когда невозможен процесс биогенной сульфатредукции, термальные хлоридные рассолы являются благоприятной средой для миграции редких (As, Ag, Au, Cs, Rb и др.) и тяжелых (Fe, Pb, Zn, Cu и др.) металлов. Согласно расчетным и экспериментальным данным, большинство их мигрирует в форме отрицательно заряженных хлоридных комплексов типа MCl_3^- , MCl_4^{2-} . Свойства этих комплексов обуславливают перемещение металлов в восходящих хлоридных рассолах и выпадение их в верхних частях разреза из водных растворов в виде малорастворимых сульфидов. Наличие очаговых сероводородных барьеров наблюдается в раскрывающихся соленосных структурах воротыщенской толщи (Трускавец, Белехов, Старуна и др.).

В отношении металлоносности внутренняя зона Предкарпатского прогиба изучена недостаточно. Однако вследствие развития чехла солей и глин мезозойско-кайнозойского возраста, перекрывающего своеобразную зону дизъюнктивных нарушений глубокого заложения, эта зона могла иметь существенное значение в прошлом как аккумулятор металла. Это подтверждается локальным полиметаллическим оруденением в сводах и северо-восточных крыльях антиклинальных ветвей главной Бориславско-Покутской складчатой структуры.

Комплексное оруденение Трускавца, Дзвиняча и Старуны приурочено к зоне Предкарпатского глубинного разлома (граница между внешней и внутренней зонами прогиба). Обращают на себя внимание проявления свинцово-цинковой сульфидной минерализации, обнаруженные также около Уличного, Белехова и других пунктов, вдоль зоны того же разлома почти на всем его протяжении.

С метановой хлоридной газоводной средой генетически связаны также газоконденсатные (Иваники, Выгодское и др.) и нефтяные (Бориславское, Долинское, Спасское и др.) месторождения внутренней зоны Предкарпатского прогиба. В этой зоне прогиба перспективы нефтеносности связаны с глубинными складками (типа Долинской), намечаемыми по данным сейсморазведки и гравиметрии.

Основные перспективы нефтегазоносности в пределах Закарпатья необходимо связывать с верхней частью разреза осадочных и вулканогенных образований, выполняющих Солотвинскую и Мукачевскую впадины, где в эрозионных выступах и тектонически приподнятых блоках подсолевого ложа могут встретиться, по данным В.Н. Утробина [1959], залежи нефти и газа. В разрезе пород тортона в центральной части Солотвинской впадины по периферии соляных куполов и скрытодиапировых структур также могут быть обнаружены тектонически экранированные залежи.

В Мукачевской впадине поиски залежей газа следует проводить как в западной (районы между Русскими Комаровцами и Мукачево), так и в восточной ее части (Иршава).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ эмпирических данных и литературных обобщений по гидрогеохимии литогенеза Восточных Карпат позволил сделать некоторые выводы о региональных и генетических закономерностях образования и размещения ионно-солевого и газового составов подземных водных растворов, дать термодинамическую оценку минералообразующих систем и предложить поисковые критерии на гидрогенные полезные ископаемые.

Подземные газодонные растворы, возникшие в результате развития земной коры, в условиях Восточных Карпат приурочены к взаимосвязанным геохимическим зонам: катагенеза и гипергенеза. Региональным водоупором между этими зонами для Закарпатского внутреннего прогиба является галогенная толща среднемиоценового возраста (тереблинская свита), для внешней зоны Предкарпатского прогиба глинистые отложения сармата, для внутренней зоны этого же прогиба – соленосные (стебникская и воротыщенская) толщи нижнего миоцена.

В зоне катагенеза важнейшими факторами, влияющими на преобразование вещественного состава подземных водных растворов и вмещающих их пород, являются высокие давления и повышающиеся с глубиной температуры; они определяют характер взаимодействия в системе: газодонные растворы – минеральное и органическое вещество.

Площади развития абиогенной восстановительной геохимической обстановки катагенеза в мощных частях осадочных пород характерны для погруженных частей тектонических впадин. С этой обстановкой связаны два основных типа газодонных растворов: 1) хлоридные натриево-кальциевые и 2) хлоридно-гидрокарбонатные натриевые.

Первый тип водных растворов ($\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$) насыщен преимущественно метановыми и метаново-азотными газами и прослеживается в центральной части Закарпатского прогиба (Залуж, Иршава, Теребля и Солотвино). В пределах Предкарпатского прогиба подземные растворы этого типа вскрыты в западной (Крукеничи) и в юго-восточной (Гриновка, Назавизов) частях внешней зоны, во внутренней зоне прогиба в ряде скважин (Дрогобыч, Сливкинский и др.).

Минерализация хлоридных натриево-кальциевых водных растворов от 35 до 330 г/л; Eh от 50 до –200 мВ; pH от 5 до 8; T от 80 до 143 °C.

Второй тип водных растворов ($\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$) насыщен углекисло-метановыми газами и характерен для юго-западной части Закарпатского прогиба (Розовка, Русские Комаровцы, Чоп). Их минерализация от 14 до 30 г/л; Eh от 30 до 250 мВ; pH от 5,5 до 8,3; T от 99 до 100 °C.

Литолого-минералогические исследования показали, что в толще мелового и палеогенового флиша Восточных Карпат с глубиной наблюдаются катагенетические изменения глинистых минералов, включений гумусовой органики, структуры и текстуры песчаников и алевролитов.

Начальные стадии катагенеза охватывают отложения флиша до глубины 3–4 км. Для этой стадии минеральным индикатором в составе глинистого вещества является монтмориллонит. Степень углефикации основана на отражательной способности витри-

нита, соответствующей длиннопламенным углям (Д). В песчаниках появляются элементы начальной раскристаллизации карбонатов; разрушаются полевые шпаты и слюды.

С глубины более 3–4 км монтмориллонит уступает место гидрослюде, каолиниту и хлориту. Степень углефикации соответствует в основном газовым углям (Г). Наблюдается заметная деформация не только глауконита и обломков пород, но и кремнистых губок, исчезают пироксены и роговые обманки.

Площади развития биогенной восстановительной, переходной и воздушно-окислительной геохимических обстановок гипергенеза отвечают газоводным растворам, близким к земной поверхности (сероводородные, углекислые и кислородно-азотные растворы).

Сероводородные растворы биогенной среды по анионному составу разделяются на три группы: 1) хлоридно-сульфатные, 2) хлоридно-гидрокарбонатные и 3) хлоридные. Все три группы сероводородных растворов широко распространены в Предкарпатском краевом прогибе и приурочены в основном к гипсоносным известнякам тортона и верхнего мела. Геохимическую среду этих растворов определяют следующие параметры: Eh от -10 до -360 мВ; pH от 5,5 до 7,1; минерализация от 1,5 до 23 г/л; T от 8 до 16 °С. Низкие минерализация и температура сероводородных растворов свидетельствуют о неглубокой их циркуляции по трещинам и порам коренных пород.

В условиях Предкарпатья скопления самородной серы контролируются фронтом распространения сероводородных водных растворов. Поэтому здесь и наблюдается вытянутость отдельных месторождений серы (Немировское, Язовское, Раздолное и др.) вдоль Калушского регионального разлома, являющегося в прошлом областью дренажа поступления сероводородных растворов. Эпохи тектонических подвижек, способствующих миграции сероводородных растворов в верхние горизонты осадочной толщи, являются и эпохами промышленного серообразования.

Углекислые водные растворы приурочены к флишевым отложениям южных склонов Восточных Карпат и особенно Закарпатского прогиба. По ионно-солевому составу эти растворы делятся на три группы: 1) гидрокарбонатные кальциевые с невысокой минерализацией (1–3 г/л). Воды этой группы широко распространены в районе Ужгорода. Содержание угольной кислоты до 2,1 г/л; 2) гидрокарбонатные натриевые, характерные для Мукачевского и Свалявского районов Закарпатья. Минерализация этих растворов от 3 до 15 г/л; Eh от 0 до 85 мВ; pH от 5 до 6,5; содержание CO_2 от 0,8 до 1,5 г/л; 3) хлоридно-гидрокарбонатные растворы, приуроченные к отложениям мела и вскрытые врезам долин Ужа, Теребли и Тисы. Минерализация растворов от 5 до 40 г/л; Eh от 20 до 130 мВ; pH от 5,2 до 6,4.

Газоводные растворы воздушно-окислительной геохимической обстановки в пределах Восточных Карпат имеют региональное распространение и образуют в верхнем чехле пород лишь небольшую пленку мощностью в среднем около 100 м. Эти растворы насыщены кислородно-азотными газами и являются основным объектом для питьевого и технического снабжения.

Зона современного развития окислительных гипергенных процессов на территории Восточных Карпат наблюдается повсеместно до глубин 100–500 м и более. Она отбивается по комплексу вторичных окисных соединений железа (гематит, гетит, гидрогетит), продуктам химического выветривания силикатных пород (каолинит), а также по величине Eh , превышающей 250 мВ, и по содержанию O_2 в водных растворах, изменяющемуся от 0,5 до 5% об. в интервале глубин 100–500 м.

К одному из мощных факторов изменения минерального состава пород следует отнести широко проявленный в Закарпатья сернокислый гипергенный метаморфизм в бескарбонатных туфолавовых и интрузивных породах, содержащих концентрированные или рассеянные сульфиды. Сернокислые растворы мобилизуют Si, Al, K, Na и при частичной нейтрализации образуют поля окремнения, каолинитизации, ожелезнения, алунитизации, а в контакте с карбонатами – кальцитизации и давсонитизации.

Для реализации перераспределения минерального и органического состава пород

на различных стадиях развития литологических формаций Восточных Карпат необходимо сочетание ряда благоприятных факторов, в первую очередь наличие эффективного механизма переноса и аккумуляции вещества. Поскольку массоперенос в условиях земной коры осуществляется газоводными растворами, особого внимания требует изучение газогидрогеохимических сред, в которых происходит разрушение, перенос, аккумуляция и литификация горных пород. Нельзя представить ни одного геохимического процесса, где бы газоводные растворы не проявляли своего физического и химического воздействия на исходный осадок или породу.

В пределах Восточных Карпат выделены основные тектонические структуры и характерные для них семь газогидрогеохимических сред. Для всех сред приведены химические, геохимические и термобарические параметры подземных водных растворов, эпигенетические изменения вмещающих пород и связанные с ними полезные ископаемые (алуниты, цеолиты, сера, нефть, газ и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

- Алексенко И.И.* Сера Предкарпатья. М.: Недра, 1967. 303 с.
- Баас-Беккин Л.Г.М., Каплан И.Р., Мур Д.* Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 11–84.
- Бабинец А.Е.* Подземные воды юго-запада Русской платформы: Распространение и условия формирования. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 379 с.
- Бабинец А.Е., Мальская Р.В.* Геохимия минерализованных вод Предкарпатья. Киев: Наук. думка, 1975. 191 с.
- Белонизжа П.М., Костик В.А.* О происхождении гидрослюда из соленосных отложений Предкарпатского прогиба: По данным определения абсолютного возраста // Геология и геохимия соленосных формаций Украины. Киев: Наук. думка, 1977. С. 53–65.
- Безр М.А., Шерба И.Г.* Позднеальпийская история развития Восточных Карпат // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1984. Т. 59, вып. 4. С. 47–62.
- Богданов А.А.* Основные черты тектоники Восточных Карпат // Сов. геология. 1949. Сб. 40. С. 9–22.
- Бондарчук В.Г.* Геологическое строение советских Карпат // Природа. 1954. №6. С. 78–88.
- Вассоевич Н.Б.* О периодичности, ритмичности, цикличности, этапности и других, связанных с этими явлениями понятиях и о соответствующей терминаклатуре. Новосибирск, 1975. 12 с.
- Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4. История минералов земной коры. Кн. 2. История природных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.
- Вовк И.Ф.* Радиализм подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 231 с.
- Вялов О.С.* Краткий очерк истории развития Восточных Карпат и сопредельных областей // Тр. Львов. геол. о-ва. Геол. сер. 1953. Вып. 3. С. 3–16.
- Гавриленко Е.С.* Глубинные гидрогеологические зоны Карпатского региона // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1974. Вып. 40. С. 11–20.
- Гаррелс Г.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.
- Геология СССР.* Т. 48. Карпаты. Ч. 1. Геологическое описание. М.: Недра, 1966. 540 с.
- Глушко В.В.* Очерк геологической истории Предкарпатского краевого прогиба // Тр. ВНИИГалургии. 1956. Вып. 32. С. 111–143.
- Голева Г.А.* Минеральные воды Восточных Карпат и Предкарпатья // Вопросы формирования минеральных вод СССР. М.: Изд-во М-ва здравоохранения СССР, 1960. С. 350–381.
- Грузман А.Д., Рейман Л.М., Смирнов С.Е.* О начале орогенного этапа развития Складчатых Карпат // Докл. АН СССР, 1983. Т. 272, № 3. С. 664–666.
- Гурджий Д.В.* Минералогические ассоциации молассовой фомации Предкарпатья // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Киев: Наук. думка, 1971. С. 143–151.
- Дворов В.И.* Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М.: Наука, 1975. 178 с.
- Дворов В.И.* Энергетика прибрежного гипергенеза и диагенеза осадков // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 4. С. 44–57.
- Дворов В.И.* Формирование ионно-солевого состава термальных рассолов плиоценовой толщи Западной Туркмении // Геотермические исследования в Средней Азии и Казахстане. М.: Наука, 1985. С. 107–120.
- Дворов В.И., Шербаков А.В.* Геохимическая модель формирования экзогенных серных руд // Материалы XI конгресса КБГА. Киев: Наук. думка, 1977. С. 192–193.
- Жуков М.М.* Геологическая изученность и минеральные ресурсы Закарпатской Украины // Сов. геология. 1947. Сб. 23. С. 19–21.
- Заварзин Г.А.* Литотрофные организмы. М.: Наука, 1972. 322 с.
- Зеленов К.К.* Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 213 с.
- Иванов М.В.* Микробиологические исследования прикарпатских серных месторождений. Изучение микробиологического процесса восстановления сульфатов в Роздольском серном месторождении // Микробиология. 1960. Т. 24, вып. 2. С. 19–27.
- Иванов М.В.* Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М.: Наука, 1964. 131 с.
- Келлер У.Д.* Основы химического выветривания // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 85–195.
- Корневский С.М.* Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций. М.: Недра, 1973. 299 с.
- Краускопф К.Б.* Геохимия кремнезема в среде осадкообразования // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 210–233.
- Крюков П.А.* Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы кавказских минеральных вод // Гидрохим. материалы Гидрохим. ин-та АН СССР. 1948. Т. 14. С. 161–182.
- Кудрин Л.Н.* О некоторых тектонических особенностях юго-западной окраины Русской платформы // Геол. сб. Львов. геол. о-ва. 1958. № 5/6. С. 178–189.
- Кульчицкий Я.О.* Схема тектонического райони-

- рования Восточных Карпат // Геол. об. Львов. геол. о-ва. 1958. № 5/6. С. 64–74.
- Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.А., Малыгина О.А. Минералогия Закарпаття. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1963. 614 с.
- Лазаренко Э.А., Гишло М.К., Зайцева В.Н. Металлогения Закарпаття. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1968. 173 с.
- Левченко В.М., Макарова К.А. Об окислении сульфидов // Тр. Хим. ин-та Киргиз. фил. АН СССР. 1950. № 3. С. 31–56.
- Ломоносов М.В. О слоях земных и другие работы по геологии. М.: Л.: Госгеолиздат, 1949. 211 с.
- Мальская Р.В., Волькович Р.Е., Лихоманова И.Н., Швай Л.П. Применение методов математической статистики при выработке гидрогеохимических показателей нефтегазоносности для обоснования направлений поисково-разведочных работ на нефть и газ на территории Украинской ССР // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1974. № 41. С. 30–35.
- Маринов Н.А., Пасека И.П. Трускавецкие минеральные воды. М.: Недра, 1978. 296 с.
- Марус В.И., Валейшо В.О. К вопросу о формировании месторождений углекислых минеральных вод восточной части Закарпаття // Вопросы геологии осадочных отложений Украины. Киев, 1972. С. 165–175.
- Маслякевич Я.В. Целитосодержащие туфоаргиллиты – новый вид карамзитового сырья и возможный заменитель перлита // Тез. докл. на Всесоюз. семинаре "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. Ч. 2. С. 17.
- Месторождения калийных солей СССР / Отв. ред. В.И. Раевский, М.П. Фивег. Л.: Недра, 1973. 344 с.
- Муратов М.В., Маслякова Н.И. Основные этапы геологической истории Восточных Карпат // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1952. Вып. 3. С. 3–26.
- Мышкин Л.П. О гидрогеологических показателях нефтегазоносности Львовского палеозойского прогиба в районе Великих Мостов // Тр. УкрНИГРИ. 1964. Вып. 9. С. 73–79.
- Овчинников А.М. Основные черты гидрогеологии Восточных Карпат и Прикарпатя // Тр. МГРИ. 1950. Т. 25. С. 242–259.
- Окамото Г., Окура Т., Гото К. Свойства кремнезема в воде // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 196–209.
- Пельш А.Д. К энергетике десульфационного процесса // Тр. Соляной лабор. ВНИИгалургии. 1937. Вып. 14. С. 18–29.
- Пустовалов Л.В. О состоянии и основных направлениях дальнейшего развития геологической науки // Сов. геология. 1964. № 8. С. 3–35.
- Радько Н.И. Подземные воды Закарпатского внутреннего прогиба. Киев: Наук. думка, 1975. 185 с.
- Романюк А.Ф. Формирование химического состава подземных вод нефтяных и газовых месторождений Предкарпатя // Тр. УкрНИГРИ. 1963. Вып. 5. С. 166–175.
- Славин В.И. Тектоническое расчленение Карпатского орогена // Материалы по геологии и гидрогеологии: Укр. геол. упр. 1974. Сб. 4. С. 5–15.
- Созанский В.И. Геология и генезис соленосных образований. Киев: Наук. думка, 1973. 199 с.
- Сребродольский Б.И. Генеральный парагенез и некоторые вопросы образования месторождений самородной серы в Прикарпатии / Тр. Геол. ин-та. г. Казань, 1968. № 20. С. 68–79.
- Сташук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 207 с.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 3. 550 с.
- Страхов Н.М. Общие проблемы геологии, литологии и геохимии // Избр. труды. М.: Наука, 1983. 639 с.
- Субботин С.И. К вопросу об интерпретации некоторых аномалий силы тяжести Карпатской зоны // Науч. зап. Львов. политехн. ин-та, 1955. Вып. 35. Сер. нефт. № 6. С. 31–37.
- Тимофеев П.П. Советская литология и пути ее развития // Литология на новом этапе развития геологических знаний. М., 1981. С. 6–20.
- Тимофеев П.П., Холодов В.Н. Эволюция бассейнов седиментации в истории Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 7. С. 10–34.
- Утробин В.Н. Особенности тектонического строения Внешней зоны Предкарпатского прогиба // Геол. сб. Львов. геол. о-ва. 1958. № 5/6. С. 25–41.
- Утробин В.Н. О геологическом строении и направлении дальнейших разведочных работ в Закарпатском внутреннем прогибе // Геологическое строение и нефтегазоносность западных и южных областей Украины. Киев, 1959. С. 139–153.
- Ферсман А.Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939. 446 с.
- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 151 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР; Вып. 372).
- Черняк Н.И. О добровотских слоях нижнего миоцена. Предкарпатя // Геол. сб. 1953. № 2. С. 169–177.
- Шербак В.П. Геохимическая характеристика газоносности вод центральной части Северного Кавказа: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Л., 1966. 34 с.
- Шербаков А.В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере // Сов. геология. 1956. № 56. С. 72–82.
- Шербаков А.В. Генетические типы фациально-гидрогеохимических сред и их роль в процессах минералообразования // Изв. Вузов. Геология и разведка. 1977. № 10. С. 74–79.
- Шербаков А.В. Газоводные растворы Восточных Карпат и их геологическая деятельность // Материалы XI конгресса КБГА. Киев: Наук. думка. 1980. С. 156–162.
- Шербаков А.В., Козлова Н.Д., Смирнова Г.Н. Газы термальных вод. М.: Наука, 1974. 219 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава первая	
Литология, история формирования, вещественный состав отложений	6
Глава вторая	
Анализ современной газогидрогеохимической обстановки	22
Природные обстановки, определяющие процессы формирования газоводных растворов	22
Геохимические особенности газоводных растворов в зоне катагенеза	26
Геохимические особенности газоводных растворов в зоне гипергенеза	38
Глава третья	
Геохимия газо-минералообразующих систем в низкотемпературных условиях	63
Окисная система	63
Карбонатная система	87
Система серы	119
Глава четвертая	
Газогидрогеохимические среды как основа научного прогнозирования поисков водородных месторождений полезных ископаемых	144
Заключение	154
Литература	157

CONTENTS

Introduction	3
Chapter One	
Lithology, evolution, material composition of deposits	6
Chapter Two	
Analysis of present gas-hydrogeochemical setting	22
Natural environments determining processes of gas-water solutions formation	22
Geochemical peculiarities of gas-water solutions in the zone of katagenesis	26
Geochemical peculiarities of gas-water solutions in the zone of hypergenesis	38
Chapter Three	
Geochemistry of gas–mineral–formative systems under low–temperature conditions	63
Oxidic system	63
Carbonate system	87
Sulfur system	119
Chapter Four	
Gas-hydrogeochemical environments as a basis for scientific prognosis of hydrogenic mineral deposits prospecting	144
Conclusions	154
References	157

**Александр Владимирович Щербаков
Александр Игоревич Вознесенский
Виктор Иванович Дворов**

ГИДРОГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА ВОСТОЧНЫХ КАРПАТ

Труды, вып. 403

Утверждено к печати

Ордена Трудового Красного Знамени Геологическим институтом

**Редактор Н.И. Аршавская. Редактор издательства А.В. Копп
Художественный редактор В.Ю. Кученков**

**Технические редакторы В.В. Лебедева, Г.И. Астахова
Корректор Л.М. Сахарова**

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 31377

**Подписано к печати 14.07.87. Т. 15727. Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,0. Усл.кр.-отт. 13,3
Уч.-изд.л. 14,9. Тираж 600 экз. Тип. зак. 1651. Цена 2р.80к.**

**Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90**

**Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12**

2 р. 80 к.



• НАУКА •