

ГЕОДИНАМИКА И ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЛОТНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ В ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОМ ЭВАПОРИТОВОМ ПАЛЕОБАССЕЙНЕ

© 2016 г. В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов, В. Н. Пучков

*Институт геологии Уфимского научного центра РАН,
450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2
E-mail: hydro@ufaras.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2015 г.

Принята к печати 15. 12. 2015 г.

Статья посвящена фундаментальной проблеме современной флюидогеодиники и флюидогеохимии – выяснению роли гравитационного фактора в формировании гидростратисферы Восточно-Европейского седиментационного бассейна. Рассмотрены особенности палеозойского осадконакопления, механизм и литолого-гидрогеохимические последствия процессов галогенеза и плотностной конвекции маточных рассолов нижнепермского эвапоритового бассейна в подстилающие терригенно-карбонатные среды палеозоя и протерозоя. Установлено, что обменно-адсорбционные и обменно-абсорбционные взаимодействия между рассолами и терригенными породами мало причастны к метаморфизации хлоридных рассолов. Литологические и термодинамические исследования, балансовые расчеты в системе “рассол–карбонатная порода” показали, что главная роль в формировании доминирующих в осадочном чехле бассейна поликомпонентных хлоркальциевых рассолов и фильтрационно-емкостных свойств пород принадлежит процессам метасоматической доломитизации известняков.

Ключевые слова: *Восточно-Европейский эвапоритовый бассейн, рассолы, плотностная конвекция, гидрогеодинамика, гидрогеохимия, литология.*

ВВЕДЕНИЕ

Еще в 50–60-х гг. прошлого столетия И.К. Зайцевым (ВСЕГЕИ), М.Г. Валяшко (МГУ) и С.И. Смирновым (ВСЕГИНГЕО) был установлен парагенезис подземных рассолов и различных типов галогенных пород и высказаны суждения о его природе с позиции конвективного и молекулярно-диффузионного массопереноса. В эвапоритовых бассейнах, в чехле которых присутствуют доломиты, минерализация (М) подземных вод обычно <70 г/л (зона слабых рассолов B_{70}). В них вместе с вышележащими зонами A_1 пресных вод с $M < 1$ г/л и B_{36} соленых вод с $M = 1–36$ г/л формируется гидрогеохимический пояс ABV_{70} . При наличии в разрезе гипсов и ангидритов М рассолов достигает 140–320, каменной соли – 450, калийных солей >450 г/л. Соответственно, нормальная (прямая) гидрогеохимическая зональность таких бассейнов будет иметь вид ABV_{140} , ABV_{320} , ABV_{450} и $ABV_{>450}$. Причем мощность зоны рассолов в осадочном чехле будет тем больше, чем выше по разрезу залегают соленосные породы, являющиеся твердой фазой галогенеза.

Главнейшие источники растворенных веществ в подземных водах – талассогенные бассейны седиментации минувших геологических эпох и горные породы. В гидростратисфере, находящейся под воз-

действием различных геофизических полей, массоперенос в гетерогенной многокомпонентной системе “вода–порода–газ–ОВ” осуществляется с помощью диффузии и конвекции под влиянием градиентов концентрации вещества (С), давления (Р) и температуры (Т).

Молекулярно-диффузионные процессы, включающие баро-, термо-, само- и концентрационную диффузию, свойственны гидрогеодинамически пассивным средам, которые в седиментационных бассейнах платформенного типа отвечают условиям весьма затрудненного водообмена и квазистойного гидрогеодинамического режима на глубинах >1000 м. Среди них геохимически наиболее значима концентрационная диффузия, протекающая в растворе или на границе твердой и жидкой фаз и обусловленная разностью С отдельных элементов и их соединений. Результат ее – выравнивание С растворенного вещества в гидростратисфере в ходе геолого-исторической эволюции.

Фильтрация (вынужденная конвекция) играет главную роль в переносе растворенного вещества вместе с растворителем в верхних гидрогеодинамических зонах, характеризующихся высокими гидравлическими градиентами и скоростями движения подземных вод при высокой проницаемости пород. Движущая сила ее – градиент давления I_p .

Естественная (свободная или плотностная) конвекция – это тепло- и массоперенос в гравитационном поле Земли под влиянием градиентов I_T и I_C , обусловленных различиями в плотности (ρ) подземных вод. Тепловая конвекция проявляется в виде теплых легких струй, прорывающихся через среду более холодных тяжелых вод. Необходимым условием реализации этого процесса, помимо высокого градиента I_T , является хорошая проницаемость геологических формаций (тектонические разломы, карстовые зоны, литолого-фациальные замещения и пр.). Поэтому роль тепловой конвекции в массопереносе узколокальная, за исключением случаев проявления интенсивного вулканизма, связанного с суперплюмами (средний рифей, поздний девон, а в Западной Сибири – триас).

Плотностная концентрационная конвекция в отличие от тепловой в определенных палеогидрогеологических и литолого-гидрогеохимических условиях может стать региональным фактором формирования подземных вод. Физико-химическое моделирование процесса [8, 24] показало, что водоносная система, представленная тяжелой высоко минерализованной жидкостью в верхней ее части и легкой относительно мало минерализованной в нижней, гравитационно неустойчива в поле силы тяжести Земли. Под влиянием градиента I_p вод возбуждается струйное гравитационное движение: тяжелый раствор опускается вниз, а легкий поднимается вверх. Установлено, что конвекция происходит главным образом в виде отдельных слабо смешивающихся струй. Причем процесс погружения–всплывания вод с различной ρ (1.0–1.4 г/см³) близок к изохорическому, т.е. не сопровождается изменением объема и завершается, когда растворы распределяются в строгом соответствии с ρ (тяжелые – внизу, легкие – сверху).

В природе гравитационное погружение рассола происходит как в хорошо проницаемых терригенных и карбонатных породах, так и в слабопроницаемых глинах. В этом случае тяжелый раствор перемещается не только по зонам нарушения их сплошности, но и по субкапиллярным порам, а также трещинам, возникающим в глинах под воздействием рассолов. Специфической чертой плотностной конвекции является образование своеобразных конусов растекания рассолов (или т.н. “пальцев”, в англоязычной литературе – “*fingers*”), открытых от очага их поступления (в естественных условиях – от дна солеродного бассейна).

Скорость плотностной концентрационной конвекции U_p описывается уравнением:

$$U_p = K_z \cdot I_p / n_0,$$

где K_z – коэффициент фильтрации пород в вертикальном направлении, м/сут; I_p – вертикальный градиент плотностной конвекции; n_0 – активная пористость породы. Величина I_p определяется отношением $I_p = (\rho_1 - \rho_2) : \rho_2 = \Delta\rho / \rho_2$ (ρ_1 и ρ_2 – плотности соответственно тяжелой и легкой жидкостей, г/см³).

Таким образом, *главными параметрами, определяющими геодинамику процесса гравитационного погружения тяжелого раствора из солеродного бассейна в подстилающие горные породы, насыщенные более легкими водами, являются проницаемость геологической среды в вертикальном направлении и величина вертикального градиента плотностной конвекции, зависящая от соотношения плотностей вод в поверхностной и подземной гидросферах.*

В природе условия, благоприятные для протекания процессов массообмена по механизму плотностной конвекции, создаются в случае, когда на поверхности появляются лагунно-морские эвапоритовые бассейны, жидкая фаза которых представлена тяжелыми маточными рассолами. В истории Земли они существовали, начиная с позднего протерозоя (Ирано-Пакистанский бассейн), на протяжении всего палеозоя (Восточно-Сибирский, Предаппалачский, Восточно-Европейский и др.), мезозоя (Северо-Европейский, Северо-Кавказский, Среднеазиатский и др.) и кайнозоя (Рейнский, Предкарпатский, Месопотамский и др.). Масштабы процессов галогенеза и возбуждаемой им плотностной концентрационной конвекции были грандиозными. В настоящее время сохранившиеся от денудации эвапоритовые формации занимают >1/3 всей территории материков. Площадь их достигает $3.2 \cdot 10^7$ км². При этом площадь распространения гипсов и ангидридов в 2.5 раза больше, чем каменной соли. Однако объем, занимаемый каменной солью в разрезе палеозоя ($2.99 \cdot 10^6$ км³), почти в 5 раз больше объема сульфатных солей ($6.29 \cdot 10^5$ км³) [13].

Наибольшее развитие и интенсивность галогенез получил в пермском периоде, когда на территории Европы располагались два крупнейших солеродных бассейна – Центрально- и Восточно-Европейский, – площадь которых превышала 2 млн км² [20].

Настоящая статья посвящена оценке роли гравитационного фактора в формировании гидростратиферы Восточно-Европейского седиментационного бассейна. В основу ее положены многолетние комплексные исследования авторов в области геохимии, литологии, гидрогеологии и геодинамики Волго-Уральского региона с привлечением материалов по геологии и палеогидрогеологии сопредельных регионов. Анализ и обобщение этих данных позволяет рассмотреть проблему, касающуюся природы и механизма плотностной конвекции рассолов в Восточно-Европейском эвапоритовом палеобассейне, ее влияния на геохимическое состояние подсоловых комплексов палеозоя и позднего протерозоя.

СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ

Восточно-Европейский эвапоритовый мегабассейн простирается на расстояние около 2500 км от Баренцева моря на севере до Каспия на юге и в со-

временных границах включает Печорский, Волго-Уральский и Прикаспийский бассейны второго порядка общей площадью >1.5 млн км² (рис. 1). Из них наиболее крупным и изученным является Волго-Уральский *sensu stricto*, занимающий центральное положение в структуре Восточно-Европейского бассейна. В тектоническом отношении он отвечает Волго-Уральской антеклизе и южному крылу Предуральского прогиба (Соликамская, Юрюзанно-Сылвинская, Бельская впадины), а также прилегающим к антеклизе частям Московской синеклизы и Мезенской впадины (в границах распространения пермских отложений).

К особенностям мегабассейна относятся различные геохимические типы рассолов (Cl-Na-Ca, Cl-Na-Mg, Cl-Mg, Cl-Na) с M до 350–520 г/л, образующие мощную (до 3–5 км и более) гидрохлоросферу, а также преимущественно карбонатный состав разреза палеозоя, с соленосной пермской формацией в его верхней части. Процессы, сопровождающие образование формации, а также последующие эпигенетические события сыграли исключительно важную роль в формировании подсолевых литогидрогеохимических систем.

Кристаллический фундамент архея–протерозоя залегает на глубине от 1.0–1.5 км на сводовых поднятиях (Татарском, Токмовском и др.), до 10–12 км в Предуральском прогибе и 15–22 км в Прикаспийской синеклизе. Осадочный чехол подразделяется на рифейско-вендский, палеозойский и мезозойско-кайнозойский структурные этажи [5]. В Приуралье дополнительно к этому выделяется неоген-четвертичный нео-орогенический этаж, связанный с ростом Уральских гор [30].

Морские и континентальные терригенно-карбонатные и терригенные толщи позднего протерозоя (RF, V), прорванные в разных частях интрузиями основного состава, выполняют глубокие (до 4.5–8.5 км) авлакогены (Камско-Бельский, Сергиевско-Абдулинский и др.) на востоке Волго-Уральской антеклизы. Гидрогеологическая история этого весьма продолжительного по времени зона (около 1 млрд лет) пока изучена очень слабо. Судя по наличию первично-осадочных доломитов, а также терригенных красноцветных осадков, следует полагать, что рифейские и вендские талассогенные бассейны периодически испытывали осолонение. Вместе с тем в позднем протерозое (перед вендом) и раннем палеозое (Є–D₁) наблюдалось несколько длительных континентальных перерывов, когда происходило внедрение в верхнюю часть вышедших на поверхность древнейших образований инфильтрогенных вод атмосферного питания.

Осадконакопление в течение палеозойской эры протекало главным образом в условиях морских бассейнов с нормальной и повышенной соленостью, с которыми связаны карбонатные комплексы девона, карбона и нижней перми, а в Печорской впадине –

также ордовика и силура, занимающие до 80–90% общей мощности разреза (в среднем 2.0–2.5 км). Терригенное осадконакопление в прибрежных зонах морских бассейнов в эмсе, эйфеле-живете, фамене, в московском веке сопровождалось захоронением соленых вод с M 10–36 г/л. В бобриковско-тульское время визейского века на большей части Волго-Уральского бассейна отлагалась терригенная угленосная толща, вместе с которой были погребены маломинерализованные (M – 1–3 г/л) формационные воды. Эвапориты (доломиты, реже, гипсы и, еще реже, соли), являющиеся продуктом седиментогенеза в соленых морских и рассольных лагунно-морских бассейнах, встречаются в различных стратиграфических подразделениях палеозоя (верхний ордовик, нижний девон, фран, фамен, визе, серпухов, московский век и верхний карбон) и в разных частях региона, появляясь и исчезая в соответствии с ритмом трансгрессивно-регрессивных циклов осадконакопления. Карбонатно-сульфатный галогенез сопровождался образованием Cl-Mg-Na рассолов (M – 36–150 г/л и выше) и гравитационной миграцией их в нижележащие осадочные комплексы.

По сравнению с седиментационными (элизионными) этапами инфильтрационные этапы, соответствующие континентальным перерывам, в дораннепермской истории развития Восточно-Европейского бассейна имели подчиненное значение (ранний девон, фран, фамен, турне, визе, башкирский век). В карбонатных породах они устанавливаются по наличию палеокарстовых коллекторов. Активизация карстовых процессов сопровождалась поступлением в верхнюю часть карбонатного разреза агрессивных атмосферных вод. Но глубина проникновения их, судя по современному развитию карста в карбонатных массивах Пермско-Башкирского свода и западного склона Урала [1], вряд ли превышала первые сотни метров. При оценке геохимической судьбы находящихся в породах маломинерализованных вод (будь то древнеинфильтрационного или формационного происхождения) надо иметь в виду, что время пребывания их в осадочных породах относительно невелико. Они неизбежно должны быть уничтожены последующими процессами конвективно-диффузионного смешения с окружающими рассолами и взаимодействия с вмещающими породами.

Из этого следует, что *палеогидрогеологическая обстановка в палеозое способствовала накоплению и сохранению в терригенно-карбонатных толщах нормальных морских вод и слабых рассолов хлоридного состава, испытывавших некоторое влияние метеогенных вод.*

Однако основную роль в формировании литолого-гидрогеохимического состояния стратисферы востока Русской плиты сыграли процессы галогенеза в ранне-, отчасти позднепермское время. Они завершили крупный (~70 лет) элизионный этап, на-

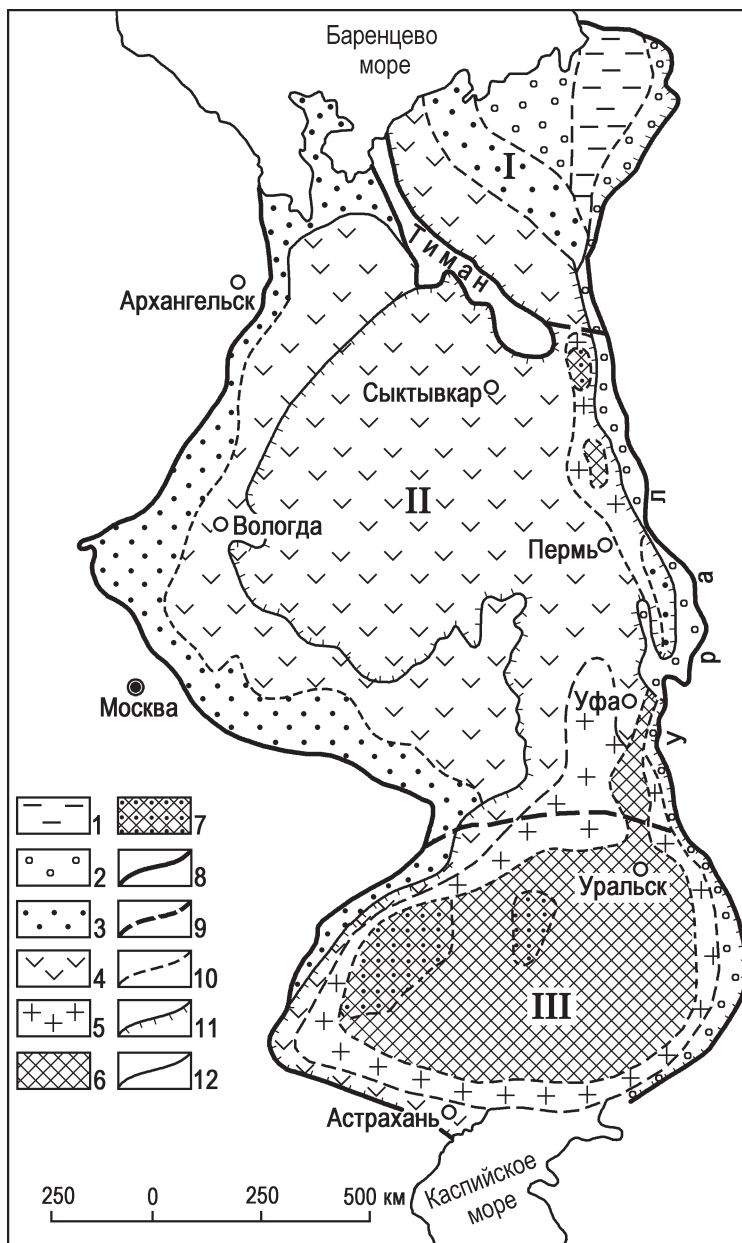


Рис. 1. Литолого-гидрогеохимическая схема Восточно-Европейского нижнепермского эвапоритового бассейна (с использованием данных [20]).

1–7 – литогидрогеохимические зоны (в числителе – М воды, г/л, в знаменателе – ρ воды, г/см³): 1 – терригенные угленосные отложения (1–3)/(1.0), 2 – песчаники, конгломераты, аргиллиты, в Бельской и Печорской впадинах с прослоями известняков (1–36)/(1.0–1.02), 3 – доломиты, известняки (36–140)/(1.02–1.13), 4 – гипсы, доломиты (140–320)/(1.13–1.23), 5 – каменная соль, гипсы (320–470)/(1.23–1.29), 6 – карналлит, сильвинит, галит, гипсы (470–510)/(1.29–1.36), 7 – то же и бишофит (510–550)/(1.36–1.38); 8–12 – границы: 8 – Восточно-Европейского мегабассейна; 9 – бассейнов второго порядка (I – Печорского, II – Волго-Уральского, III – Прикаспийского); 10 – литогидрогеохимических зон; 11 – Кунгурского палеобассейна; 12 – Ассельско-Артинского палеобассейна.

Fig. 1. The litho-hydrogeochemical scheme of the East European Low-Permian evaporate megabasin (including data [20]).

1–7 – litho-hydrogeochemical zones (water mineralization, g/L, in numerators and density, g/cm³, in denominators: 1 – terrigenous carboniferous deposits (1–3)/(1.0), 2 – sandstones, conglomerates, argillites in Belaya and Pechora depressions, with limestone interlayers (1–36)/(1.0–1.02), 3 – dolomites and limestones (26–140)/(1.01–1.13), 4 – gypsums and dolomites (140–320)/(1.13–1.23), 5 – halite and gypsum (320–470)/(1.23–1.29), 6 – carnallite, silvinit, halite, and gypsums (470–510)/(1.29–1.36), 7 – the same and bischofite (510–550)/(1.36–1.38); 8–12 – the boundaries: 8 – East European megabasin; 9 – the second-order basins (I – Pechora, II – Volga-Ural, III – Caspian); 10 – litho-hydrogeochemical zones; 11 – Kungurian paleobasin; 12 – Asselian-Artinskian paleobasin.

чало которого относится к московскому веку среднего карбона, а конец – к татарскому веку верхней перми. Общая мощность пермских отложений увеличивается от 200–300 м на западе Восточно-Европейского бассейна до 2.0–2.5 км в Предуральском прогибе и 3.0–5.0 км и более в Прикаспийской впадине. Эвапориты залегают на различных уровнях пермского разреза и отличаются исключительным геохимическим разнообразием (карбонаты, сульфаты, хлориды, их смешанные ассоциации, галопелиты).

В ранней перми (ассельский, сакмарский и артинский века) морской бассейн к западу от Урала разделился на две части – более глубоководную, примыкающую к горному сооружению, и мелководную на остальной территории. В предгорной части накапливалась пресноводная молассовая и морская флишевая формации, сложенные карбонатно-терригенными и терригенными осадками, представляющими продукт денудации орогена. К западу, в мелководной, осолоненной части бассейна, они замещались известняково-доломитовыми и доломитово-гипсовыми фациями. В Печорском бассейне, к востоку от Колвинского мегавала, в это время господствовало преимущественно карбонатное и карбонатно-терригенное осадконакопление; в артинское время вблизи растущего Урала появляется флиш.

Кунгурский век ознаменовался дальнейшим подъемом платформы и, как следствие, сокращением, обмелением и осолонением эвапоритового бассейна даже в пределах Предуральского краевого прогиба, кроме его самой северной части, где продолжалось терригенное осадконакопление и формировались угли. В условиях аридного климата и прогибания ложа бассейна под влиянием медленных тектонических движений в нем за счет прогрессивного сгущения морской воды отлагались доломиты, гипсы, каменная, калийные и магниевые соли, знаменующие соответствующие стадии галогенеза. Впервые “жесткий” галогенез проявился в Бельской, Соликамской и Верхнепечорской депрессиях Предуральского прогиба. Твердая фаза его была представлена мощными (до 900 м) галит-сильвинит-карналлитовыми породами, а жидкая – весьма крепкими (M – до 470 г/л) $Cl-Mg$ рассолами. На северо-западе Прикаспийской впадины и сопредельной части Приволжской моноклинали наряду с накоплением сильвинит-карналлитовых осадков на завершающей эвтонической стадии функционирования солеродного бассейна (M – до 500–520 г/л) произошла садка бишофита в виде нескольких пластов общей мощностью до 110 м. Известняково-доломитово-гипсовые отложения накапливались в западной части Печорской впадины, тогда как к востоку они сменяются отложениями бассейна с нормальной и пониженной соленостью (36–3 г/л)

с терригенными, в т.ч. угленосной формациями, что связано с латеральным переходом от эвапоритовой климатической зоны к умеренно-гумидной.

Карбонатно-сульфатный галогенез довольно широко проявился и в верхнепермскую эпоху. В пределах Волго-Уральской антеклизы, Мезенской впадины, западной прибортовой части Прикаспийской синеклизы отмечаются гипсово-ангидритовые породы уфимского и казанского возрастов, образующие сульфатно-карбонатные и сульфатно-карбонатно-терригенные комплексы мощностью несколько сот метров. В Печорской впадине верхнепермские эвапориты отсутствуют: здесь продолжалось унаследованное от ранней перми развитие, в результате чего маломинерализованные бассейны с терригенной и угленосной формациями распространились на всю территорию.

Верхнепермские (уфимские, казанские) галиты известны в Соликамской и Бузулукской депрессиях, а также на восточном и северном обрамлениях Прикаспийской синеклизы. Они представлены каменной солью, ангидритами и галопелитами, отложившимися в лагунных палеоводоемах с крепкой (до 300–400 г/л) маточной рапой $Cl-Mg$ типа. Судя по характеру распространения, составу соляных толщ и их мощности (до 300–610 м в Прикаспии), процессы верхнепермского галогенеза, были довольно интенсивными и масштабными.

ГЕОХИМИЯ ПЕРМСКОГО ГАЛОГЕНЕЗА

Пермская эвапоритовая формация Восточно-Европейского бассейна сложена типичным “морским” парагенезисом хемогенных минералов (кальцит, доломит, гипс, галит, эпсомит, сильвин, карналлит, бишофит). Поэтому для выяснения палеогидрогеохимических условий можно использовать данные по сгущению современной морской воды. Работами Н.С. Курнакова, Я.Г. Вант-Гоффа, М.Г. Валяшко и других исследователей в области галогенеза определено, что он сопровождается последовательным осаждением кальцита ($CaCO_3$) при достижении M 15–36 г/л, доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) (M – 72–85), гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (M – 135–150), галита ($NaCl$) (M – 320), сильвина (KCl) (M – 430), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (M – 470) и бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (M – 510 г/л, рис. 2).

Основной солью, осаждающейся при испарении морской воды, является $NaCl$. Увеличение M рассола происходит за счет появления в нем все более и более растворимых соединений. При этом $Cl-Na$ морская вода с повышенной C Mg^{2+} (17%-моль) на стадии осаждения гипса становится $Cl-Na-Mg$ (Mg^{2+} – 21%-моль) сильвинита и карналлита – $Cl-Mg$ (Mg^{2+} – 72–86%-моль). Такой состав сохраняется и на заключительной эвтонической стадии галогенеза, когда из предельно насыщенного маточного раствора осаждается бишофит, а сам эвапоритовый

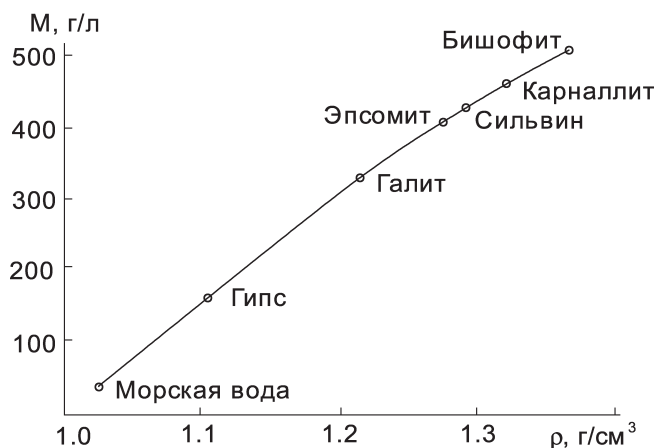


Рис. 2. Последовательность осаждения солей при прогрессивном морском галогенезе (с использованием данных [7]).

Fig. 2. The sequence of salt deposition in progressive sea halogenesis (including data from [7]).

бассейн прекращает свое существование, превращаясь в “сухое озеро”. Состав эвтонического рассола по экспериментальным данным [10] отражен в следующей формуле:

$$\text{Br}8500\text{M}522 \frac{\text{Cl}91\text{SO}_48\text{Br}1}{\text{Mg}98(\text{Na} + \text{K})2}.$$

Близкий состав имеют и природные реликтовые меж- и внутрисолевые рассолы, представляющие собой захороненную в солях жидкую фазу эвапоритовых палеоводоемов. Они установлены во многих седиментационных бассейнах мира с галогенными формациями: Прикаспийском, Соликамском, Северо-Каспийском, Днепровском, Предкарпатском, Парадокс (США) и др.

Экспериментальные и натурные исследования показали, что изменение состава морской воды в ходе ее испарительного концентрирования, сопровождающегося одновременным ростом M (36...520 г/л) и ρ (1.025...1.367 г/см³), сводится к следующему: 1) постоянно увеличивается $C \text{ Mg}^{2+}$ — от 1.4 до 128 г/л; 2) $C \text{ Na}^+$ возрастает от 10.5 до 103 г/л на стадии садки галита, а затем резко уменьшается до 26...16...9...3.5 г/л; 3) $C \text{ K}^+$ от карбонатной до карналлитовой стадии растет от 1.6 до 26.0 г/л, затем резко снижается до 0.08 г/л на бишофитовой стадии; 4) $C \text{ SO}_4^{2-}$ в растворе увеличивается от 2.7 до 83 г/л на эпсомитовой стадии, после чего снижается до 72...53...41 г/л; 5) $C \text{ Ca}^{2+}$ в морской воде и продуктах ее сгущения невелико (0.4–1.5 г/л) вследствие осаждения на первых стадиях испарительного концентрирования в виде известняка, доломита и гипса; 6) $C \text{ Br}^-$ непрерывно увеличивается (0.065...8.5 г/л) вплоть до заключительной стадии кристаллизации солей ввиду того, что

он не образует собственных минералов, а при садке бишофита входит в его кристаллическую решетку в качестве изоморфной примеси.

Таким образом, при испарительном сгущении морской воды образуются обогащенные Br^- , Cl-Mg (Na-Mg) рассолы (маточная рапа солеродного бассейна) с M до 450–520 г/л, пространственно и генетически связанные с солями, в которых они могут сохраниться в геохимически слабоизмененном виде на протяжении десятков и сотен миллионов лет, вплоть до настоящего времени. Если соли представляют собой твердую фазу галогенеза, то Cl-Mg (Na-Mg) рассолы — это его жидкая фаза.

В подземных внутрисолевых Cl-Mg рассолах растворитель и растворенное вещество сингенетичны; они имеют морское (талассогенное) происхождение. Обе фазы галогенеза — рассолы и соли — одновозрастны; рассолы находятся в термодинамическом равновесии с вмещающими их минералами (NaCl , KCl , MgCl_2). Как правило, “чистые” Cl-Mg рассолы встречаются во внутрисолевом состоянии (чаще всего в галите) в виде межкристалльных включений. Поэтому запасы их крайне малы.

В Cl-Mg рассолах величина генетического коэффициента $r\text{Na}/r\text{Cl}$ относительно нормальной морской воды (0.85) снижается до 0.5–0.01, отношение Cl/Br составляет 60–15, $r\text{SO}_4 \cdot 100/r\text{Cl}$ — 0.4–0.05. Испарительное концентрирование морской воды ведет к обогащению маточного рассола не только Mg^{2+} , K^+ , Br^- , но и B^+ (до 0.4 г/л), Li^+ (до 0.05 г/л), Rb^+ (до 0.1 г/л), Cs^+ (до 0.01 г/л) и другими элементами, в т.ч. различными металлами (Zn , Cu , Pb , Ag и др.). Газовый состав рассолов, имеющих кислую реакцию среды (pH 4.5–6.0), представлен преимущественно N_2 и CH_4 , в качестве небольшой примеси иногда присутствуют H_2S и CO_2 . Общее газосодержание 200–350 см³/л.

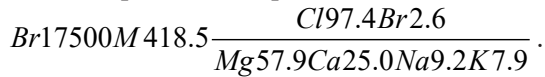
Примером Cl-Mg рассола, не претерпевшего существенной эпигенетической метаморфизации во вмещающих породах, служит межкристалльная рапа Илецкого месторождения кунгурских солей (ангидриты, галит, сильвинит, карналлит, бишофит) в Прикаспии:

$$\text{Br}12320\text{M}473 \frac{\text{Cl}97.0\text{Br}1.6\text{SO}_41.1\text{HCO}_30.3}{\text{Mg}93.5(\text{Na} + \text{K})6.5}.$$

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

На протяжении геологически длительного времени в неоднородных по литологии соленосных формациях между породами и Cl-Na-Mg рассола-

ми происходили ионообменные взаимодействия, ведущие к метаморфизации рассолов и изменению состава вмещающих пород. Так, в Соликамской депрессии на Верхнекамском месторождении кунгурских солей (гипс, галит, сильвинит, карналлит, бишофит) в результате ионообменных реакций, протекавших *in situ* между Mg^{2+} (частично Na^+) жидкой фазы и Ca^{2+} алюмосиликатного вещества глин образовались рассолы Cl-Ca типа:



Обращает внимание очень высокая C_{Br^-} , в два раза превышающая его C в маточной рапе завершающих фаз галогенеза. Избыток Br^- объясняется процессами перекристаллизации солей, разрушением органики и другими процессами, сопровождающимися поступлением Br^- из солей в рассолы.

По мере концентрирования солеродного раствора одновременно с увеличением M растет ρ от 1.025 г/см³ для нормальной морской воды до 1.131...1.227...1.290...1.318 г/см³ соответственно в начале садки гипса, галита, сильвина и карналлита (см. рис. 2). В эвтоническую бишофитовую стадию ρ достигает максимума – 1.367 г/см³.

Парагенетическая связь жидкой и твердой фаз галогенеза позволяет выделить в Восточно-Европейском нижнепермском эвапоритовом бассейне 7 основных типов литогидрогеохимических обстановок (зон) седиментогенеза (см. рис. 1). Наибольшее развитие получили доломитово-гипсовая и гипсово-галитовая фации, выделившиеся из маточных рассолов с M до 320 г/л и ρ до 1.227 г/см³.

ГЕОДИНАМИКА ПЛОТНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ

Литологический и палеогидрохимический анализ показал, что в раннепермскую эпоху на востоке Русской плиты возникла гравитационно неустойчивая в поле силы тяжести Земли гидрогеодинамическая система, энергетическое состояние которой определялось градиентом ρ воды в поверхностной и подземной гидросферах. Поверхностная часть системы была представлена солеродным бассейном с крепкими (M до 400–520 г/л) тяжелыми (ρ_1 до 1.30–1.37 г/см³) Cl-Na-Mg рассолами, а подземная – карбонатными, в значительно меньшей степени терригенными и галогенными породами карбона, девона, венда и рифея, насыщенными менее минерализованными (M 30–150 г/л) и более легкими (ρ_2 1.025–1.131 г/см³) водами. К этому времени за предшествующий длительный (> 1.3 млрд. лет) этап гидрогеологического развития подземная гидросфера палеозоя и позднего протерозоя претерпела конвективно-диффузионную дифференциацию растворенного вещества, приведшую к обособлению гидрогеохи-

мических зон весьма слабых (M до 75 г/л) и слабых (M до 150–200 г/л) рассолов.

Величина вертикального градиента концентрационной конвекции I_p , в зависимости от соотношения ρ поверхностных рассолов раннепермских эвапоритовых бассейнов и залегающих под ними подземных рассолов в отложениях палеозоя и протерозоя, изменялась в широких пределах. Судя по литолого-гидрогеохимическим данным, для раннепермской эпохи наиболее свойственна была ситуация, когда рапа гипсовой стадии галогенеза (ρ_1 – 1.131–1.227 г/см³) испытывала гравитационное погружение в терригенно-карбонатную среду, вмещающую слабые рассолы (ρ_2 – 1.050–1.131 г/см³).

При таком соотношении ρ величина I_p составит 0.08–0.17. Если же ρ “верхнего” рассола принять равной 1.290–1.367 г/см³, то вертикальный градиент I_p возрастет до 0.21–0.30. Такие условия существовали в ранне-, отчасти позднепермскую эпоху в Соликамской, Бельской, Бузулукской и Прикаспийской впадинах, характеризующихся “жестким” (завершенным) галогенезом, когда происходило накопление галитовой, сильвинитовой, карналлитовой и бишофитовой фаций.

Принимая в расчет верхний и нижний пределы значений вертикального градиента плотностной конвекции (I_p 0.08 и 0.3), коэффициент фильтрации в вертикальном направлении слаботрециноватых карбонатных пород $K_z = 10^{-4}$ м/сут, их пористость $n_0 = 0.1$, получим величину скорости нисходящей конвективной миграции рассолов из солеродных бассейнов U_p порядка 10 и 40 см/год соответственно¹. Следовательно, даже при минимальной величине $U_p = 10$ см/год, подсолевая толща мощностью 4000 м будет заполнена рассолами за 40 тыс. лет. Эта величина хорошо согласуется с продолжительностью накопления соленосных толщ (временем существования эвапоритовых бассейнов), которая оценивается в десятки–первые сотни тысяч лет [34].

Обогащенные Mg^{2+} , Br^- , B^+ и другими галофильными элементами и щелочными металлами (K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ и др.) крепкие Cl-Na-Mg рассолы из раннепермских бассейнов путем свободной конвекции перемещались в нижележащие комплексы палеозоя еще до начала формирования соленосной толщи. В дальнейшем накопление солей сопровождалось их уплотнением, уменьшением пористости (от 50 до 5% и меньше) и, как следствие, отжимом межкристалльной Cl-Na-Mg рапы, которая, как и маточные рассолы, гравитационно погружалась в глубокие части бассейна. Наиболее интенсивно этот про-

¹ Современные скорости конвективного погружения рассолов с M 230–280 г/л из хранилищ жидких промстоков в подстилающие пермские толщи в Предуралье составляют метры–десятки метров в год. В экспериментах [24] скорость вертикального опускания рассолов в песке изменялась от 43 до 285 м/год при $\Delta\rho = 0.162$, в глине она составила 6 м/год при $\Delta\rho = 0.230$.

цесс протекал на глубине < 1 км, когда соли теряли до 80% объема содержащейся в них межкристальной маточной рапы.

Конвекция рассолов из солеродного бассейна может протекать при мощности накопившихся солей < 300 м, после чего гидрогеодинамическая связь между бассейном, солевой толщей и подсолевыми комплексами прерывается [33]. Процесс конвективного массообмена постепенно замедляется и в конечном итоге прекращается. Так как толщи нижнепермских солей мощностью > 300 м в Восточно-Европейском эвапоритовом бассейне накапливались только в Соликамской и Бельской депрессиях Предуральяского прогиба, а также отчасти в Прикаспийской впадине, следует полагать, что на большей его территории связь солеродного бассейна с подсолевыми комплексами не прерывалась на протяжении всей раннепермской эпохи.

Процессы погружения рассолов пермских (P_{1as-k}) эвапоритовых бассейнов и межкристальной рапы, отжатой из галогенных пород, и сквозьпластовая миграция их через относительные флюидоупоры карбона и девона не ограничивались гидрогеологическими “окнами” тектонического и литолого-фациального происхождения. В геосторическом отношении они имели региональный характер и протекали практически на всей территории бассейна, включая Прикаспийскую синеклизу, Волго-Уральскую антеклизу и западную половину Печорской впадины. В восточной половине ее соленакопления в пермскую эпоху не происходило.

При оценке масштабов нисходящей миграции рассолов следует учитывать небольшую мощность глинистых пород в указанных стратиграфических подразделениях палеозоя и рост проницаемости глинистых пород (до 10 раз и более) при фильтрации через них рассолов. Это связано с тем, что в отличие от пресной воды рассолы не только не вызывают набухания коллоидных частиц, а, напротив, создают дополнительные пути миграции рассолов. Проницаемость глинистых пород также усиливается по мере роста T с глубиной, а карбонатных – в результате процессов взаимодействия с рассолами (в частности, процесса доломитизации, рассматриваемого ниже). Так или иначе, *повсеместное нахождение в седиментационных бассейнах с галогенными формациями под глинистыми толщами метаморфизованных солеродных рассолов Cl-Ca типа свидетельствует о том, что глинистые породы не являются непреодолимым препятствием для нисходящей миграции через них высококонцентрированных жидких флюидов.*

Подсолевые терригенно-карбонатные среды Волго-Уральского бассейна изначально обладали слабой водопроницаемостью ($K_z = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ м/сут). В подобных условиях при низких скоростях вертикальной конвекции массоперенос протекал не только по относительно крупным каналам; со временем

в него вовлекались субкапиллярные трещины и поры, что должно было привести к некоторому увеличению активной пористости пород. Это определяет концентрационную конвекцию как нестационарный во времени процесс.

В связи с обсуждаемым вопросом представляет интерес определение количества маточной рапы раннепермского солеродного бассейна. По оценке М.Г. Валяшко [7], основанной на опытных данных, объем солеродной рапы превышает объем выделившихся солей в 1.9 (галитовая стадия галогенеза)–185 раз (гипсовая стадия). Как показали расчеты, *только в кунгурском веке, когда процессы галогенеза приобрели наибольшие масштабы, объем маточной рапы эвапоритового бассейна измерялся многими сотнями тысяч кубических километров. Даже небольшой части этого объема (десятков тысяч кубических километров) вполне достаточно для заполнения порово-трещинного пространства коллекторов палеозоя и протерозоя.*

Плотностная конвекция – сложный в гидрогеодинамическом и гидрогеохимическом отношениях природный процесс, включающий в себя собственно формирование гравитационно неустойчивой геологической системы, обладающей положительным градиентом ρ вод, субвертикальное погружение рассолов из солеродных бассейнов в подстилающие породы, латеральное растекание потока на глинистых (карбонатно-глинистых) флюидоупорах и проникновение через них; геохимическую метаморфизацию Cl-Na-Mg рассолов при фильтрации в породах [8, 24, 26]. Все эти явления представляют суть единого геодинамического механизма заполнения геологической структуры эпигенетическими (более молодыми по отношению к породам) рассолами.

Одновременно *происходит вытеснение с помощью восходящей миграции из подсолевых толщ палеозоя и позднего протерозоя сингенетических им формационных менее плотных пластовых и поровых вод.* Судьба этих вод в конечном итоге была связана с поверхностным эвапоритовым бассейном, куда они разгружались и где участвовали в дальнейшем галогенезе. Таким образом, *плотностную конвекцию следует рассматривать как одно из звеньев геологического круговорота воды между подземной и поверхностной гидросферами.* Вполне вероятно, что какие-то объемы восходящих вод могли скапливаться под солями, слагающими ложе эвапоритового бассейна, вступать с ними в геохимическое взаимодействие, ведущее к образованию крепких Cl-Na рассолов за счет процессов растворения NaCl и молекулярной диффузии Na^+ и Cl^- из солей.

Процесс плотностной конвекции реализуется, как указывалось выше, в довольно узком интервале геологического времени, несоизмеримо малом по сравнению с продолжительностью предшествующих гидрогеологических циклов развития бассейна, и завершается при исчезновении положительно-

го градиента ρ растворов. В конечном итоге жидкая фаза раннепермского галогенеза заняла гравитационно устойчивое положение в подсолевых толщах Восточно-Европейского бассейна, что ознаменовало завершение главного (седиментационного) этапа формирования вертикальной гидрогеохимической зональности нижнего его этажа.

В позднепермскую эпоху процессы плотностной конвекции солеродных хлоридных рассолов, несмотря на довольно широкое развитие процессов галогенеза, не получили сколько-нибудь значительных масштабов вследствие того, что каменноугольные и более древние комплексы палеозоя на большей части бассейна были надежно экранированы мощными толщами литифицированных кунгурских солей.²

Мезозойская и кайнозойская эры представляют собой преимущественно субаэральный этап развития Восточно-Европейского бассейна. В верхнюю часть подсолевой толщи произошло внедрение инфильтрационных вод, сопровождающееся выщелачиванием солей, образованием Cl-Na рассолов и смешением их с седиментогенно-эпигенетическими рассолами Cl-Ca типа. Разубоживающее воздействие на них оказали дегидратационные процессы превращения гипсов в ангидриты, при которых выделяются большие объемы пресной воды.³ Но при оценке их геохимической значимости следует иметь в виду, что если и произошло некоторое опреснение седиментационных рассолов кристаллизационными водами, то только в верхней части подсолевой каменноугольной толщи. В среднюю и нижнюю части бассейна, заполненные тяжелыми рассолами, маломинерализованные кристаллизационные воды путем плотностной конвекции вряд ли могли проникнуть в сколько-нибудь заметных количествах. К этому надо добавить, что в районах со сложным строением галогенной толщи кунгура (гипсы, соли) дегидратационные растворы при миграции через соли (даже если *a priori* и допустить этот процесс) сразу же насыщались легкорастворимым NaCl. В данной ситуации ожидать какого-либо опреснения седиментогенных подсолевых рассолов не приходится.

ЛИТОЛОГО-ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ПЛОТНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ

Гравитационное погружение тяжелых Cl-Na-Mg рассолов – жидкой фазы нижнепермских солеродных бассейнов – сопровождалось их метамор-

физацией при взаимодействии с породами палеозоя и позднего протерозоя и изменением состава самих пород в результате ионообменных – обменно-абсорбционных и обменно-адсорбционных – процессов. Результатом этих процессов явилось образование подсолевых Cl-Na-Ca рассолов, образующих в стратиффере Восточно-Европейского бассейна гидрогеохимическую зону мощностью до 5–7 км и более (на юге Предуральяского прогиба и в Прикаспийской синеклизе). По данным глубокого нефтяного бурения в Верхнекамской впадине, на южной вершине Татарского свода, юге Печерской впадины она продолжается и в коре выветривания архей-раннепротерозойского кристаллического фундамента. На это указывает наличие в ней рассолов Cl-Ca типа, по составу близких к рассолам основания осадочного чехла.

В своей основной массе рассолы вторичны по отношению к вмещающим их карбонатным и терригенным отложениям палеозоя, не говоря уже о гранито-гнейсовом субстрате архей-раннего протерозоя. Возраст растворителя Cl-Na-Ca рассолов, определенный гелий-аргоновым и кинетико-геохимическими методами [28], составляет в большинстве случаев 200–260 млн лет (т.е. ранняя пермь) при возрасте пород карбона, девона и позднего протерозоя 350–700 млн лет. То есть по отношению к вмещающим породам Cl-Na-Ca рассолы являются эпигенетическими.

Восточно-Европейскому седиментационному бассейну свойственна нормальная вертикальная гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в росте M подземных вод с глубиной. Наиболее минерализованные (M до 300–330 г/л) и метаморфизованные рассолы (rNa/rCl – 0.3–0.6, $CaCl_2$ – до 40–60%-моль) свойственны девонским и позднепротерозойским отложениям Волго-Уральского бассейна. Им свойственны низкая сульфатность ($100rSO_4/rCl$ – 0.02–0.7), обогащенность Br^- (до 2.2 г/л), Sr^{+} (до 1.2 г/л), Rb^{+} (до 0.02 г/л), Li^{+} (до 0.035 г/л), Cs^{+} (до 0.001 г/л) и, напротив, обедненность B^{+} (<0.02 г/л)⁴, слабоекислая и околонейтральная реакция среды (pH – 5.9–7.0), отрицательные значения Eh (до –300 мВ), N_2 - CH_4 газовый состав с высокими концентрациями He (до 10 мл/л), а на нефтяных месторождениях – тяжелых углеводородов. Газовый фактор 200–1555 мл/л. Величина коэффициента He/Ar – высокая (3–15), что свойственно гидрогеологически закрытым структурам с квазистойным гидрогеодинамическим режимом. Концентрация Γ обычно <0.02 г/л. Коэффициент Cl/Br в рассолах снижается до 160–75, а rMg/rCa – до 0.05.

Рассолы с очень высокой C $CaCl_2$ до 55 г/л (51%-моль) вскрыты в девонских и вендских отло-

² Соли являются самым надежным природным флюидоупором, поскольку на глубине 0.8–1.0 км они переходят в пластичное состояние.

³ Количество кристаллизационной воды в гипсе составляет 20.9%.

⁴ Причина этого – осаждение из раствора B^{+} эмигрирующим из пород Ca^{2+} в виде слабо растворимых кальциевых боратов [25].

жениях на нефтеразведочных площадях Пермско-Башкирского свода (скважины Орьебашская, Уржумовская, Татышлинская и др.) на глубинах 1.68–2.06 км. В венде Кушкульской площади они имеют следующий состав (скважина № 42, интервал опробования 1723–1728 м):

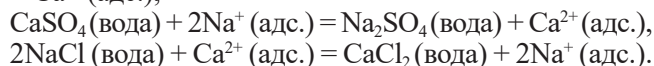
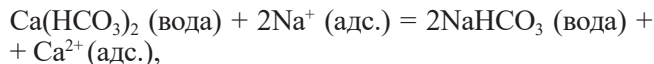
$$\frac{Br1570I9.7M260 \cdot Cl99.6Br0.4}{Ca50.6(Na + K)43.2Mg6.2}.$$

Примерно такую же М (до 270 г/л) и метаморфизацию (rNa/rCl 0.38–0.62), $C Br^-$ до 1.2 г/л (Cl/Br 118–187) имеют $Cl-Na-Ca$ рассолы в подсолевых каменноугольных и девонских отложениях Северо-Прикаспийского бассейна [23]. В Печорской синеклизе на глубинах до 4.5 км М $Cl-Ca-Na$ рассолов чаще всего <200 г/л, а $C Br^-$ – 0.5–0.8 г/л [4]. Большая часть разреза мезозоя и позднего палеозоя (до 2.0–2.5 км) занята $Cl-Na$ солеными водами и слабыми рассолами ($M < 100$ г/л). Это связано с тем, что процессы галогенеза носили крайне ограниченный характер (поздний силур–ранний ордовик и ранний карбон) и проявились лишь в начальных стадиях.

Прямой тип вертикальной гидрогеохимической зональности, свойственный Восточно-Европейскому седиментационному бассейну в целом, осложнен локальными гидрогеохимическими инверсиями в глубоких комплексах палеозоя, выраженными очагами сильного (>10 раз) опреснения фоновых пластовых рассолов. Инверсионные гидрогеохимические аномалии установлены в карбонатном девонско-турнейском комплексе Печорской и Соликамской впадин на глубинах 1.9–4.7 км [27, 29]. Происхождение их связывается с процессами дистилляции воды в углеводородную газовую фазу, протекающими на глубинах до 7–9 км в пограничных с протерозойским фундаментом комплексах палеозоя, последующей восходящей миграцией газодовых флюидов в область пониженных $P-T$ параметров, конденсацией воды и взаимодействием конденсатогенных растворов с пластовыми рассолами и породами. С гидрогеохимическими инверсиями пространственно и генетически ассоциируются газоконденсатные и газонефтяные месторождения.

Вернемся к литолого-гидрогеохимическому аспекту процесса плотностной конвекции и рассмотрим геохимическую значимость основных ионообменных процессов в системе “вода – порода”.

Обменно-адсорбционные взаимодействия между водой и породой чаще всего привлекают для объяснения происхождения пресных HCO_3^-Na , соленых SO_4-Na и рассольных $Cl-Na-Ca$ вод, которые в генетическом отношении относятся к категории вторичных, поскольку не могут образоваться за счет прямой экстракции соответствующих солей ввиду их крайне редкой встречаемости в осадочных породах:



Процессы ионного обмена между водой и породой носят обратимый характер, однако термодинамические расчеты [19] показали, что энергетически более выгодно протекание первой и второй реакции слева направо, а третьей – справа налево. Образующиеся при этом литолого-гидрогеохимические системы в связи с более высокой энергией поглощения Ca^{2+} по сравнению с Na^+ будут более устойчивыми.

Среди физико-химических и геолого-гидрогеологических факторов, контролирующих интенсивность и направленность обменно-адсорбционных процессов, главными являются энергия поглощения (адсорбционная способность) ионов и их C в растворе и поглощенном комплексе (ПК) пород⁵. Опытным путем [3, 11] установлено, что энергия поглощения катионов снижается в ряду: $H^+ > Al^{3+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+$.

Наиболее высокими адсорбционными свойствами обладают слаболитифицированные высокодисперсные породы с размером коллоидных частиц <0.001 мм. Поэтому максимальный гидрогеохимический эффект обменно-адсорбционные процессы имеют в пористых существенно глинистых средах, ПК которых является основнымместилищем обменных катионов. Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется двумя их главными особенностями, связанными с составом и структурой: удельной поверхностью (S_0) и кристаллохимическим строением базальных поверхностей [32]. Поэтому в ряду глинистых минералов “каолинит – гидрослюда – смектит” с ростом S_0 (8...800 м²/г) и усложнением структуры их кристаллической решетки происходит увеличение емкости ПК (1...200 ммоль/100 г).

Для выяснения роли обменно-адсорбционных процессов в формировании подземных вод Волго-Уральского бассейна выполнен анализ ПК терригенных пород палеозоя и венда (>400 проб), отобранных из нефтяных скважин глубиной до 5 000 м. Состав катионов и емкость ПК определялись по методике К.К. Гедройца [11], несколько видоизмененной применительно к литолого-гидрогеохимическим условиям исследуемого региона. Предварительно навеска (30 г) породы, измельченной до преобладающей фракции, трижды отмывалась 60%-м этиловым спиртом от легкорастворимых солей. Состав адсорбированных катионов ПК при этом не изменяется, так как спирт подавля-

⁵ Поглощенный комплекс – совокупность сорбированных глинистой породой катионов [12 и др.]. В специальной литературе это понятие встречается также под названиями “поглощающий комплекс” и “поглотительный комплекс”.

ет обменно-адсорбционные процессы. После этого высушенная навеска (10 г) в течение трех минут подвергалась воздействию 1N раствора NH_4Cl . Затем перенесенный на фильтр осадок 6-8 раз промывался таким же раствором NH_4Cl до получения 500 мл фильтрата. В фильтрате определялись концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , вытесненных из ПК пород ионом NH_4^+ раствора. Вследствие того, что при обработке породы NH_4Cl в фильтрат поступают не только адсорбированные на глинистых минералах катионы, но частично переходящие из твердой фазы CaCO_3 и CaSO_4 , в полученные определения вносилась поправка на Ca^{2+} . Результаты анализов выражались в ммоль/100 г породы.

Экспериментальные исследования [28], показали, что *обменно-адсорбционные процессы в системе “вода – терригенная порода” подчинены физико-химической зональности и дифференцированы по глубине бассейна. Наиболее значимы они для зоны гипергенеза (до глубины 200–300 м), сложенной верхнепермскими глинистыми отложениями с поровым типом водопроницаемости, высокими ионообменными свойствами (до 50–80 ммоль/100 г породы) и “морским” обликом поглощенных оснований ($r\text{Na} > (r\text{Ca} + r\text{Mg})$).* Здесь, в гидрогеодинамически подвижной среде, адсорбционные процессы обеспечивают коренную метаморфизацию катионного состава природных гидрокарбонатных и сульфатных щелочноземельных растворов и способствуют образованию пресных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и соленых $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод.

Поглощенные катионы терригенных пород, залегающих на глубинах 1000–5000 м в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя (C_2m , C_1v , D_3fr , $\text{D}_2\text{g-e}$, S) и протерозоя (V), имеют разный состав: Ca, Na-Ca, Ca-Mg, Mg, K-Na и др. (рис. 3), что объясняется как палеогидрохимическими условиями осадконакопления, так и эпигенетическими ионообменными процессами с рассолами разного состава. Содержание в ПК адсорбированного Ca^{2+} достигает 90–96%-моль. В отдельных случаях обогащен ПК и Mg^{2+} (до 40–82%-моль). В интересующих нас подсолевых Cl-Na-Ca рассолах содержание щелочноземельных компонентов соответственно не превышает 40–50 и 5–10%-моль.

Следует подчеркнуть отсутствие какой-либо определенной связи между катионами ПК пород и контактирующих с ними рассолов. Адсорбированные глинистыми породами основания по составу значительно более разнообразны, чем главные катионы подсолевых рассолов, представленные Na^+ и Ca^{2+} (90–95%-моль). Не наблюдается четкой зависимости степени метаморфизации рассолов (C Ca-Cl_2) от C поглощенного Ca^{2+} и общей емкости обмена. Среди подсолевых рассолов нет аналогов магниевому типу ПК.

Однако в контексте с крепкими Cl-Na-Ca рассолами главное даже не это. При количественной

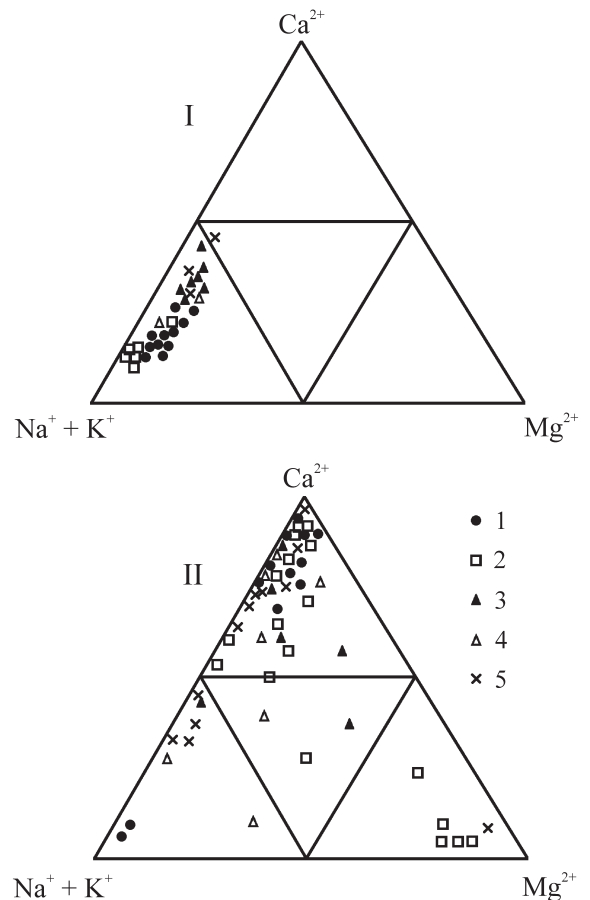


Рис. 3. Катионный состав рассолов (I) и ПК пород (II).

Рассолы и ПК отложений: 1 – среднекаменноугольных, 2 – нижнекаменноугольных, 3 – девонских, 4 – силурийских, 5 – вендских.

Fig. 3. Cationic brine composition (I) and absorbed rock complex (II).

Brines and absorption complex of deposits: 1 – Middle Carboniferous, 2 – Lower Carboniferous, 3 – Devonian, 4 – Silurian, 5 – Vendian.

оценке роли катионного обмена между рассолами и ПК породы в первую очередь надо иметь в виду, что на их формирование оказывают влияние не только (и не столько) состав и соотношения поглощенных породой адсорбированных катионов, сколько их C в ПК и общая емкость поглощения породы.

Оказалось, что вниз по разрезу зоны гипергенеза до глубины 800–1000 м происходит резкое падение емкости ПК пермских пород (ммоль/100 г): от 50 до 20 – для глин, от 20 до 5 – для песчаников (рис. 4). Еще глубже, в пределах зон катагенеза (1000–3000 м) и метагенеза (>3000 м) с ростом M рассолов до 5 моль/л (350 г/л) наблюдается дальнейшее снижение емкости ПК пород (до 1–5 ммоль/100 г), в том числе C Ca^{2+} до

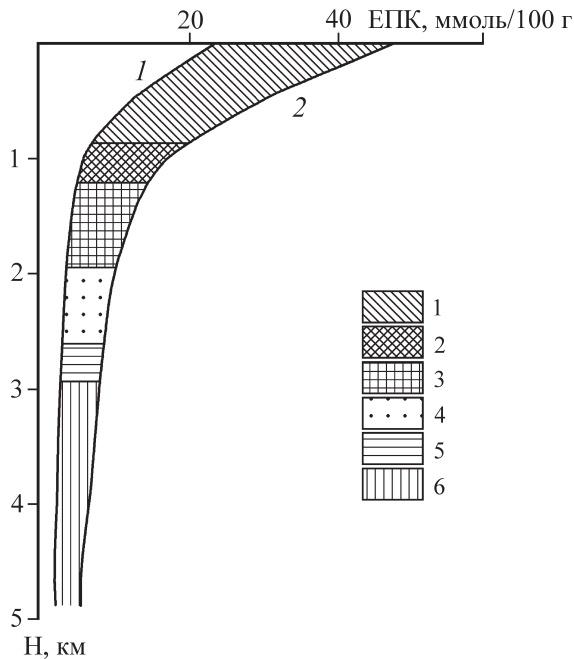


Рис. 4. Изменение емкости ПК песчаников и алевролитов (кривая 1), глин и аргиллитов (кривая 2) с глубиной.

Возраст пород: 1 – Р, 2 – C_2 , 3 – C_1 , 4 – D, 5 – S, 6 – V.

Fig. 4. Change of capacity of the absorbed complex for sandstones and siltstones (curve 1) and shales (curve 2) with depth.

Age of the rocks 1 – P, 2 – C_2 , 3 – C_1 , 4 – D, 5 – S, 6 – V.

0.3–0.5 ммоль/100 г. Одновременно на порядок уменьшается и пустотность пород ($n = 0.3...0.05$). Эти изменения, несомненно, вызваны процессами литификации и метаморфизма пород палеозоя и протерозоя, упрощением структуры глинистых минералов, сменой порового типа пустотности трещинным под влиянием физико-химических факторов в глубоководных зонах бассейна. Но и трещины имеют тенденцию закрываться под действием литостатического давления [14]. Решающая роль при этом принадлежит P - T параметрам, а также геологическому времени, под влиянием которых происходит литификация пород, старение коллоидов и переход их в необменное состояние.

Балансовые расчеты, базирующиеся на эмпирических данных, и созданная на их основе графическая модель распределения гидратированных и адсорбированных катионов в стратифере Волго-Уральского бассейна (рис. 5) показали, что на глубинах < 700–800 м емкости ПК вполне достаточно для полной метаморфизации соленых вод и слабых рассолов с $M < 50$ г/л.

На глубинах 1000–2000 м только 5–10%-моль, растворенных в крепких рассолах катионов, может иметь адсорбционную природу, а на 3000–

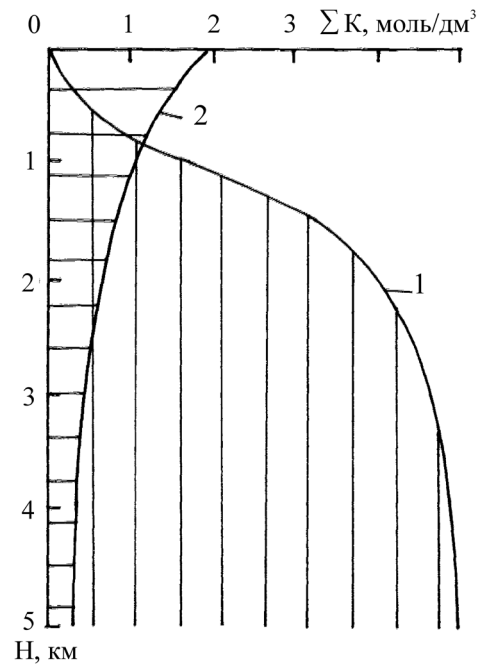


Рис. 5. Изменение с глубиной Σ гидратированных катионов (кривая 1) и адсорбированных катионов, вытесняемых из ПК в подземные воды (кривая 2).

Fig. 5. Change with the depth of Σ of hydrated cations (curve 1) and adsorbed cations superseded from the absorbed complex into the groundwater (curve 2).

5000 м доля адсорбированных ионов в катионном составе рассолов не превысит 1–3%-моль. В этой ситуации Cl-Na рассолы с M 200–300 г/л ионообменным путем нельзя метаморфизовать более чем на несколько процентов по Ca^{2+} и получить величину $rNa/rCl < 0.9$. В то же время ΣCa^{2+} в природных Cl-Na-Ca крепких рассолах достигает 50%-моль, а отношение rNa/rCl снижается до 0.3.

На графике (см. рис. 5) узловая точка, в которой пересекаются кривые поведения гидратированных и адсорбированных катионов не имеет жестко фиксированного положения. Учитывая вариации n и емкости ПК, она располагается в интервале 700–1000 м. Ниже нее масса адсорбированных катионов, которые могут быть потенциально вытеснены из ПК в подземные воды, не может обеспечить формирование катионного состава не только рассолов, но и соленых вод.

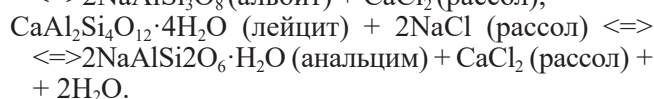
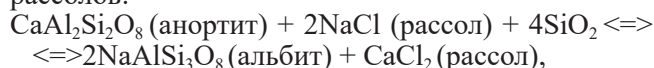
Расчетные данные хорошо согласуются с результатами выполненных нами опытов по метаморфизации обменно-адсорбционным путем Cl-Na-Mg (M – 100 г/л), Cl-Na (M – 200 г/л) и Cl-Ca-Na (M – 240 г/л) рассолов в терригенных породах среднего девона (D_2), нижнего и среднего карбона (C_1 и C_2). Емкость ПК их – 4–12 ммоль/100 г, среди адсорбированных катионов преобладает Ca^{2+} ($rCa/(rNa + rK) = (4-10)$). Приготавливались пятикратные рассольные вытяж-

ки из измельченных и отмытых от легкорастворимых солей свежих навесок пород с соотношением жидкой и твердой фаз 2:1. Химическому анализу подвергался как раствор, так и катионы ПК породы.

Основной вывод, полученный в результате экспериментов, заключается в том, что заметного накопления Ca^{2+} при взаимодействии указанных фаз не происходит (рис. 6). В опытах с бескальциевыми Cl-Na-Mg и Cl-Na рассолами C Ca^{2+} в заключительных вытяжках составила всего 0.3–1.8 г/л (0.4–6.4%-моль), что на порядок меньше чем в пластовых рассолах девона и карбона. В опытах же с наиболее крепким Cl-Ca-Na рассолом C Ca^{2+} вообще не увеличилось и осталось на уровне исходного рассола (12.2 г/л). Не претерпел изменений и состав катионов ПК участвовавших в реакциях пород.

Таким образом, обменно-адсорбционные процессы не оказывают существенного метаморфизирующего воздействия на состав глубокозалегающих рассольных вод зон ката- и метагенеза.

Гидролитические процессы в терригенных алюмосиликатных породах (альбитизация плагиоклазов, анальцимизация цеолитов и др.) в определенных литолого-гидрогеохимических условиях могут оказать влияние на состав Cl-Na и Cl-Mg-Na рассолов:



Наиболее благоприятны для реализации этих реакций, как и в случае обменно-адсорбционных процессов, молодые седиментационные бассейны киммерийского и альпийского тектогенеза, выполненные слабо- и среднелитифицированными терригенными глинистыми осадками, содержащими соленые и слабонерассольные Cl-Na воды (Западно-Сибирский, Предкавказский и др.).

Что касается древнего эпикарельского Волго-Уральского бассейна, то в его подсолевом палеозое терригенные осадки по сравнению с карбонатными занимают резко подчиненное положение. В виде отдельных пластов они, как указывалось, встречаются в эйфельском, живетском и франском ярусах девона, визейском и московском ярусах карбона. Суммарная мощность их <10–20% общей мощности разреза палеозоя. Изучение вещественного состава терригенных пород палеозоя и докембрия показало, что они под влиянием рассолов действительно претерпели определенные постседиментационные преобразования, в частности, гидролиз алюмосиликатов с образованием ряда аутигенных минералов (альбита, каолинита и др.).

Однако, по нашему мнению, гидролитическим процессам нет оснований придавать сколько-нибудь значимое метаморфизирующее воздействие на состав глубокозалегающих крепких рассолов, по-

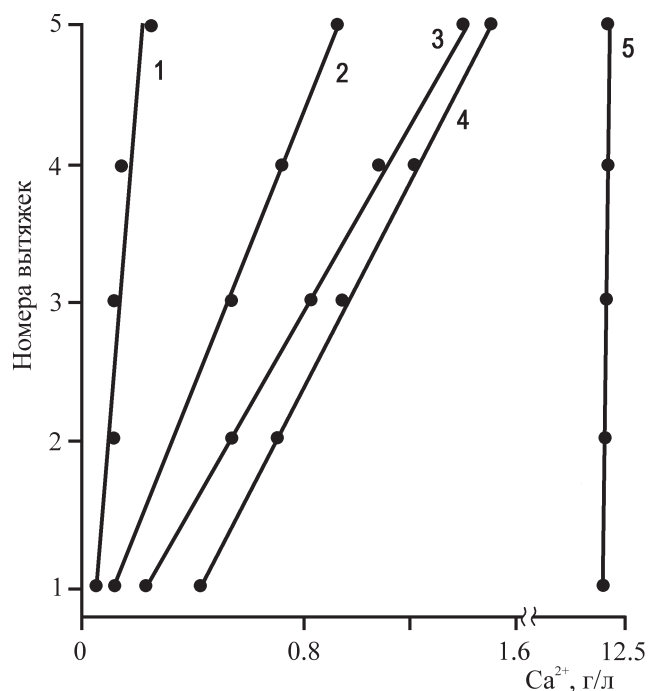


Рис. 6. Поведение Ca^{2+} в модельных растворах.

Опыты по взаимодействию: 1 – Cl-Na рассола с аргиллитом C₂, 2 – Cl-Na рассола с аргиллитом C₁, 3 – Cl-Na рассола с аргиллитом D₂, 4 – Cl-Na-Mg рассола с аргиллитом C₂, 5 – Cl-Ca-Na рассола с аргиллитами C₂ и C₁.

Fig. 6. Behavior of Ca^{2+} in model solutions.

Experiments on the interaction of 1 – Cl-Na brine with mudstone C₂, 2 – Cl-Na brine with mudstone C₁, 3 – Cl-Na brine with mudstone D₂, 4 – Cl-Na-Mg brine with mudstone C₂, 5 – Cl-Ca-Na brine with mudstone C₂ and C₁.

скольку они не могут обеспечить формирование их существенно Cl-Ca облика. Это заключение вытекает хотя бы из того, что C Ca^{2+} в пластовых рассолах песчаниково-алевролитовых пород девона и карбона обычно не выше, чем в подстилающих и перекрывающих карбонатных толщах.

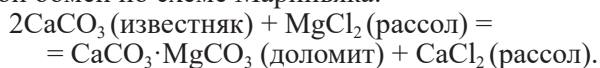
При этом надо также иметь в виду, что наиболее распространенные терригенные нефтегазоносные комплексы нижнего карбона и среднего-верхнего девона обычно залегают на глубинах >1.5–2 км под мощными карбонатными толщами каменноугольного возраста. Через карбонатные комплексы из нижнепермских солеродных бассейнов происходила плотностная конвекция Cl-Na-Mg рассолов. В них-то главным образом и осуществлялась метаморфизация рассолов. Иначе говоря, в терригенные породы рассолы поступали уже в сформировавшемся Cl-Ca состоянии. В подобной ситуации терригенные породы могут рассматриваться только в качестве дополнительного источника поступления Ca^{2+} в хлоридные рассолы.

Иные литогеохимические сценарии создаются в слабопроницаемых карбонатных и терриген-

ных породах, залегающих в виде гидрогеодинамически изолированных прослоев и линз в соленосных формациях. Высокий метаморфизирующий эффект гидролитических процессов установлен, в частности, в межсоловых рассолах Соликамской депрессии, заключенных в поровом пространстве прослоев засоленных глин среди солей кунгурского яруса. В результате обмена Ca^{2+} алюмосиликатов породы на Na^+ , поступающий из Cl-Na-Mg рассолов, эти процессы привели к образованию Cl-Ca-Mg рассолов ($M = 385\text{--}420$ г/л) с C Ca^{2+} до 25–40 г/л (25–30%-моль). Столь значимый геохимический эффект стал возможен благодаря тому, что масса подвергающихся метаморфизации Cl-Na-Mg рассолов в прослоях глин крайне мала, в результате чего C Ca^{2+} в глинах оказалось вполне достаточной для обмена в системе “ Na^+ (рассол) $\rightleftharpoons$ Ca^{2+} (порода)”.

Процессы метасоматической доломитизации в карбонатных породах. В существующих литолого-минералогических условиях зон ката- и метагенеза исследуемого региона *главная роль в формировании Cl-Na-Ca рассолов принадлежит не ад- и абсорбционным процессам в терригенных породах, а метасоматической доломитизации известняков палеозоя и позднего протерозоя*. Она осуществлялась под влиянием плотностной конвекции тяжелых ($\rho = 1.290\text{--}1.367$ г/см³) Cl-Na-Mg маточных рассолов преимущественно из пермских эвапоритовых палеоводоемов в среду более легких ($\rho = 1.025\text{--}1.131$ г/см³) талассогенных Cl-Na рассолов. Этот процесс, протекающий по принципу конвективной ячейки, сопровождался частичным смешением вод различного состава и вытеснением формационных флюидов в бассейн седиментации [25].

Поскольку доломитизация определяет геохимический облик как рассолов, так и вмещающих карбонатных пород, она относится к категории инконгруэнтных процессов, протекающих по внутридиффузионной кинетике и реализующихся в течение геологически длительного времени. Термодинамический и кинетический анализ процесса доломитизации [15] свидетельствует, что интенсивность его усиливается с ростом M , T и величины отношения $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ рассолов. Было также установлено, что доломитизация – более сложный процесс, чем простой обмен по схеме Мариньяка:



Как оказалось, он проходит через последовательные стадии образования магнийсодержащего кальцита, протодоломита и доломита, в различной степени обогащенного кальцитом. Причем M исходного подвергающегося метаморфизации Cl-Na-Mg рассола карналлит-бишофитовой стадии галогенеза увеличивается от 500–520 до 700 г/л и выше, что связано с различием атомных масс обменивающихся Ca^{2+} и Mg^{2+} . Важно отметить, что замещение магнием рассола кальция твердой фазы, ведущее к на-

коплению Ca^{2+} в хлоридном рассоле, подтверждено также экспериментальным путем [9].

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

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

где $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}$ – активность ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , $r\text{Ca}$ и $r\text{Mg}$ – C ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , моль/л, $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ – коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , ПРк и ПРд – произведения растворимости кальцита и доломита.

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

Термодинамический анализ способности различных геохимических типов рассолов Восточно-Европейского бассейна к доломитизации известняков дал следующие результаты. Максимальную величину ξ (>100–400) имеют меж- и внутрисолевые Cl-Na-Mg рассолы на стадиях садки галита-бишофита (для нормальной морской воды $\xi = 5.6$). Она тем больше, чем выше концентрация Mg^{2+} в растворе (54...109 г/л) и коэффициент $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ (10.6...299; табл. 1, 1–6). Величина отношения ПРд/ПРк для рассолов этого типа составляет 13.4–13.7 и ξ более чем на порядок выше отношения ПРд/ПРк. Следовательно, *Cl-Mg рассолы обладают высокой способностью к образованию метасоматических доломитов*.

Седиментогенно-эпигенетические подсолевые Cl-Na-Ca рассолы имеют очень низкую величину коэффициента метаморфизации $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ (0.05–0.2). Величина отношения активностей щелочноземельных компонентов ξ для них составляет 0.18–0.46, иногда до 1.09, что на 1–2 порядка меньше величины ПРд/ПРк (12.9–13.6) (табл. 1, 7–16). Это указывает на *теоретическую возможность протекания процесса раздоломичивания (снижения C Mg^{2+} в доломитизированных известняках и вторичных доломитах)*. Однако этот процесс в гидрогеодинамически пассивной среде, судя по всему, не получил сколько-нибудь существенного развития и система “карбонатные породы–Cl-Na-Ca рассолы” в современную геологическую эпоху находится в состоянии близком к термодинамическому равновесию.

Не способны к образованию метасоматических доломитов и инфильтрогенные над- и подсолевые Cl-Na рассолы выщелачивания, которым также свойственны довольно низкие значения ξ (0.45–0.82) при величине ПРд/ПРк 13.2–13.8 (см. табл. 1, 17–28). C Mg^{2+} в них и величина отноше-

Таблица 1. Показатели доломитизирующей способности рассолов

Table 1. Indicators of dolomitisation ability of brines

№№ проб	Площадь, скважина	Интервал опробования	T, °C	Возраст пород	M, г/л	С ионов, моль/л			гMg/гCa	Ионная сила раствора	$\gamma_{\text{Mg}}^{2+}/\gamma_{\text{Ca}}^{2+}$	гMg/гCa × $\gamma_{\text{Mg}}^{2+}/\gamma_{\text{Ca}}^{2+}$	ПРД/ПРк
						Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Капанская	923–949	22	P _{1a}	337	0.21	2.22	3.86	10.6	7.0	1.32	14.0	13.5
2	Ташлинская	815–820	20	P ₂ KZ ₂	364	0.41	6.06	0.81	14.8	10.6	1.41	20.9	13.6
3	Пронькинская	476–486	13	P ₂ KZ ₂	325	0.05	4.83	1.55	96.6	8.9	1.30	125.6	13.7
4	Светлогорская, 7	961–1241	25	P _{1k}	473	0.03	8.97	1.55	299.0	14.5	1.50	538.2	13.4
5	Покровская, 103	400–492	13	P _{1k}	332	0.05	4.40	1.66	88.0	8.4	1.26	110.9	13.7
6	Оренбургская, 72	800–842	20	P _{1k}	361	0.03	7.85	2.26	261.7	11.0	1.43	374.2	13.6
7	Могутовская	755–766	18	P _{1k}	288	2.58	0.81	1.81	0.31	6.1	1.3	0.40	13.6
8	Жуковская	678–682	17	P _{1k}	309	2.23	0.77	2.51	0.35	6.2	1.3	0.46	13.6
9	Кушкульская, 42	1723–1728	35	PR ₂	260	2.31	0.29	2.0	0.13	5.5	1.37	0.18	13.2
10	Федоровская, 2	2010	40	D ₃ ¹	245	1.75	0.42	2.18	0.24	4.47	1.36	0.33	13.2
11	Знаменская, 114	2021–2024	40	D ₃ ¹	265	1.51	0.39	2.78	0.26	4.79	1.36	0.35	13.2
12	Красноключевская, 14	1780–1784	35	D ₂	290	2.26	0.41	2.44	0.18	6.1	1.38	0.25	13.2
13	Туймазинская, 507	1606–1625	32	D ₃ ¹	277	1.26	0.40	3.19	0.32	4.97	1.34	0.43	13.3
14	Введенская, 166	1200–1210	25	P _{1a}	253	0.99	0.49	2.98	0.50	4.6	1.31	0.66	13.4
15	Сараговская, 3	2642–2665	50	C ₂	187	1.16	0.29	1.85	0.25	3.48	4.36	1.09	12.9
16	Старопетровская, 10	1827–1831	36	D ₃ ¹	281	1.99	0.34	2.65	0.17	6.0	1.38	0.23	13.2
17	Илишевская, 46	279–287	10	P _{1a}	200	0.57	0.26	2.66	0.46	3.72	1.23	0.56	13.8
18	Карабаевская, 136	887	20	C ₂ ²	56	0.09	0.06	0.83	0.66	1.24	1.17	0.77	13.6
19	Икбазинская, 30	716–789	19	C ₂ ²	233	0.58	0.34	3.16	0.59	4.27	1.28	0.75	13.6
20	Мекашевская, 10	1103–1144	24	C ₂ ²	221	0.25	0.15	3.47	0.6	4.08	1.30	0.78	13.6
21	Буруновская, 63	2050–2067	40	C ₁ ¹	240	0.09	0.03	3.99	0.33	4.38	1.35	0.45	13.2
22	Арланская, 45	250	10	P _{1a}	214	0.48	0.32	2.92	0.67	3.96	1.24	0.82	13.8
23	Дюртолинская, 16	1398–1399	29	C ₁ ²	240	0.30	0.14	3.47	0.47	4.49	1.33	0.62	13.8
24	Кушаренковская, 9	1540–1542	30	C ₁ ²	281	0.71	0.30	3.88	0.42	4.99	1.34	0.57	13.3
25	Югомашевская, 16	1361–1368	29	C ₁ ²	270	0.98	0.37	3.39	0.38	4.82	1.33	0.50	13.3
26	Терменьшинская, 39	760–790	18	P _{1s}	273	0.60	0.38	3.78	0.63	4.42	1.28	0.81	13.6
27	Восточный массив, 161	760–790	18	P _{1s}	298	0.47	0.28	4.44	0.60	5.35	1.24	0.74	13.6
28	Родинская	571–574	15	P _{2u}	300	0.79	0.45	4.0	0.57	5.38	1.26	0.72	13.7

Таблица 2. Мощность метасоматических доломитов (м) в палеозое Южного Предуралья

Table 2. Thickness of metasomatic dolomites (m) in the Paleozoic of the Southern Cis-Urals

Возраст	Нефтеразведочная площадь						
	Туймазы	Шкапово	Сергеевка	Чекмагуш	Арлан	Татышлы	Ишимбай
P ₁ k	38	34	17	34	30	61	22
P ₁ a	—	10	31	10	2	8	13
P ₁ as-s	37	21	—	19	10	14	140
C ₃	52	14	5	33	35	72	5
C ₂	141	57	48	43	19	56	50
C ₂ ¹ sr	23	36	51	42	27	23	43
C ₂ ¹ ok	26	17	—	26	12	39	30
C ₂ ¹ tl	12	—	—	—	—	—	—
C ₁ ¹ t	18	3	5	6	19	—	7
D ₂ ³ fm	51	9	—	—	18	21	7
D ₁ ¹ fr	—	9	—	—	8	21	14
D ₂ g	—	—	—	—	—	—	4
D ₂ e	—	2	—	—	—	—	7
Суммарная мощность, м	398	212	157	213	180	315	342

ния гMg/гCa составляют соответственно 0.4–5.5 и 0.33–0.66 г/л.

Геоисторически длительные метасоматические процессы вызвали кардинальные изменения подсоловых карбонатных толщ Волго-Уральского бассейна. Количественная литолого-гидрогеохимическая оценка процессов доломитизации выполнена для юго-восточной наиболее репрезентативной части бассейна площадью $F = 100$ тыс. км². В ее пределах вторичные доломиты развиты по всему разрезу палеозоя и позднего протерозоя. Наиболее широко они представлены в нижнерифейском и верхнедевонско-турнейском комплексах, визейском и московском ярусах карбона, сакмарском ярусе нижней перми. В них установлены явные черты вторичных изменений: замещение кальцита доломитом, сильная изменчивость степени доломитизации, ее селективный характер в зависимости от структурных и генетических особенностей известняков.

Мощность доломитизированных пород ($H_{\text{дп}}$) в отдельных стратиграфических подразделениях палеозоя колеблется от нескольких до 141 м. Суммарная мощность их $\Sigma H_{\text{дп}} \text{PZ}$ изменяется от 137 до 398 м, при средней мощности палеозоя около 2000 м. То есть на них приходится до 20% от общей мощности палеозойской толщи (табл. 2). Причем степень доломитизации известняков имеет тенденцию снижения с глубиной по мере истощения магнезиального геохимического потенциала Cl-Na-Mg рассолов. Поэтому не случайно, что наиболее

доломитизированной оказалась верхняя часть палеозойского разреза (нижняя пермь – верхний, средний карбон), где общая мощность вторичных доломитов в отдельных стратиграфических подразделениях составляет многие десятки метров. К тому же в подсоловой части разреза зоны вторично доломитизированных пород прослеживаются по вертикали в различных стратиграфических подразделениях палеозоя, что подчеркивает сквозьпластовый характер поступления магнезиальных рассолов из раннепермского солеродного бассейна.

С Mg^{2+} в карбонатных породах палеозоя Волго-Уральского бассейна, по данным А.Б. Ронова [31], составляет 1–10% (в среднем 5%). В чистом (первично-осадочном) доломите, она равна 13.2%. Масса блока доломитизированных пород $M_{\text{дп}} \text{PZ}$ мощностью $\Sigma H_{\text{дп}} \text{PZ} = 300$ м, площадью $F \text{PZ} = 100$ тыс. км² при плотности пород $\rho_{\text{дп}} = 2.8$ т/м³ равна: $M_{\text{дп}} \text{PZ} = 300 \cdot 10^{11} \text{ м}^2 \cdot 2.8 \text{ т/м}^3 = 8.4 \cdot 10^{13} \text{ т}$, а масса Mg^{2+} в них $M_{\text{Mg}} \text{PZ} = 8.4 \cdot 10^{13} \text{ т} \cdot 0.05 = 4.2 \cdot 10^{12} \text{ т}$.

Поскольку замещение кальцита доломитом происходит в эквивалентных количествах, а атомная масса Ca^{2+} (20.04) выше, чем Mg^{2+} (12.16), количество перешедшего в жидкую фазу Ca^{2+} будет несколько больше указанной величины. Сопоставим ее с фактической массой Ca^{2+} в Cl-Na-Ca рассолах палеозоя и протерозоя.

Средняя мощность зоны Cl-Na-Ca рассолов в палеозойской толще $H_{\text{р}} \text{PZ} = 2000$ м, $C_{\text{Ca}} \text{PZ}$ в них в среднем $C_{\text{Ca}} \text{PZ} = 25$ г/л, а в позднепротерозойской – $H_{\text{р}} \text{PR}_2 = 4000$ м, $C_{\text{Ca}} \text{PR}_2 = 40$ г/л.

Объем Cl-Na-Ca рассолов в палеозойских породах с пористостью $n = 0.1$ при $H_{\text{р}} \text{PZ} = 2000$ м и $F \text{PZ} = 100\,000$ км² оценивается величиной $V_{\text{р}} \text{PZ} = 2 \text{ км} \times 100\,000 \text{ км}^2 \times 0.1 = 2 \times 10^4 \text{ км}^3$, а масса Ca^{2+} в них $M_{\text{Ca}} \text{PZ} = 2 \times 10^{13} \text{ м}^3 \times 25 \text{ кг/м}^3 = 0.5 \times 10^{12} \text{ т}$. Для протерозойских отложений с $H_{\text{р}} \text{PR}_2 = 4000$ м: $V_{\text{р}} \text{PR}_2 = 4 \text{ км} \times 100\,000 \text{ км}^2 \times 0.1 = 4 \times 10^4 \text{ км}^3$, $M_{\text{Ca}} \text{PR}_2 = 4 \times 10^{13} \text{ м}^3 \times 40 \text{ кг/м}^3 = 1.6 \times 10^{12} \text{ т}$. Таким образом, общее количество Ca^{2+} в рассолах осадочного чехла палеозоя и протерозоя составляет $\Sigma M_{\text{Ca}} \text{PZ} + \text{PR}_2 = 2.1 \times 10^{12} \text{ т}$.

Существующий дисбаланс Ca^{2+} , поступающего в рассолы за счет доломитизации известняков, с одной стороны, и содержащегося в коллекторах палеозоя и протерозоя – с другой, может быть объяснен двумя обстоятельствами: 1) инфильтрационными процессами в последующий за формированием рассолов этап, когда происходило вытеснение Cl-Na-Ca рассолов из верхней части подсоловой толщи палеозоя и 2) часть доломита в карбонатных комплексах карбона и девона может иметь раннедиагенетическую природу, связанную с допермскими эвапоритовыми бассейнами. Это уменьшит количество Mg для доломитизации при метасоматозе в процессе конвективного погружения пермской маточной рапы.

Таким образом, выполненные балансовые расчеты приводят нас к выводу, что количество Ca^{2+} ,

поступающего в раствор в результате эпигенетической доломитизации известняков, без привлечения каких-либо других процессов, в частности гидролиза алюмосиликатов, с избытком хватает для образования Cl-Na-Ca рассолов соответствующего геохимического облика в осадочном чехле Волго-Уральского бассейна.

Примечательно, что наиболее метаморфизованные Cl-Na-Ca рассолы в настоящее время имеют очень высокую величину отношения $r_{Ca/rMg}$ (4–20), свидетельствующую о давно завершившемся процессе замещения Ca^{2+} известняков магнием рассолов.

Обсуждая геохимические последствия галогенеза, необходимо обратить внимание еще на одно немаловажное обстоятельство, связанное с процессами функционирования эвапоритовых бассейнов, плотностной миграции рассолов и взаимодействия солеродной рапы с подсолевыми терригенно-карбонатными комплексами. Исследования С.Р. Крайнова и др. [16], Л.Г. Богашовой [6] и других исследователей показали, что галогенез, а также сопровождающие и последующие литолого-гидрогеохимические процессы привели не только к коренной перестройке макрокомпонентного состава подземных рассолов, но и к накоплению в них целого ряда металлов (Pb, Zn, Cu, Cd, Sr, Ba, Ag, Hg и др.). С некоторых из них на 3–5 порядков больше, чем в исходной морской воде. Это связано не только с процессами сгущения морской воды под влиянием испарения, но и с эмиграцией микроэлементов из горных пород под влиянием фильтрующихся через них агрессивных рассолов. Вполне обоснованно считается, что подобные металлоносные рассолы обеспечивают образование крупных стратиформных месторождений. Так, известно [35], что уникальные по запасам Pb-Zn месторождения MVT или типа Миссисипской долины (Mississippi Valley Type), получившие очень широкое распространение (Мидконтинент в США, Пайн Пойнт в Канаде и целый ряд других в Южной Америке, Евразии, Австралии) связаны как раз с миграцией эвапоритовых рассолов через карбонатные толщи. На Южном Урале миграция обогащенных Mg^{2+} эвапоритовых рассолов в благоприятных физико-химических и литологических условиях могла привести к образованию метасоматических магнезитов, анкеритов и сидеритов [17, 36]. Во всех этих процессах роль плотностной конвекции магнезиальных рассолов из солеродных бассейнов в карбонатные (терригенно-карбонатные) среды является определяющей и никаких сомнений не вызывает.

Необходимо также подчеркнуть, что процесс эпигенетической доломитизации вызывает не только кардинальные литолого-гидрогеохимические последствия, но оказывает решающее влияние на формирование емкостных и фильтрационных свойств карбонатных пород. Исследования в об-

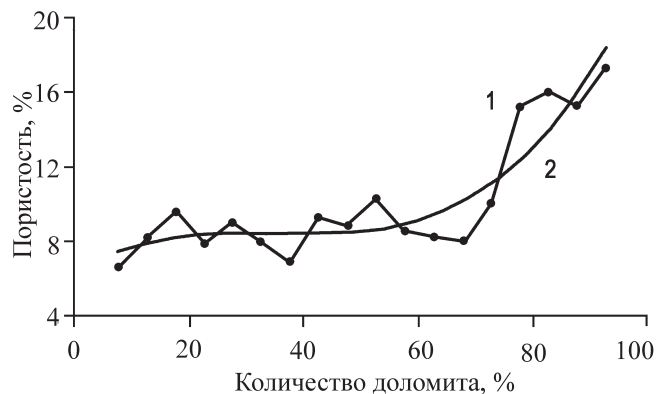


Рис. 7. Зависимость пористости известняков от степени их доломитизации [21].

1 – по экспериментальным данным; 2 – аппроксимирующая кривая.

Fig. 7. Dependence of porosity of limestones on the degree of dolomitization [21].

1 – from the experimental data; 2 – approximating curve.

ласти нефтяной геологии [22 и др.] свидетельствуют, что процесс замещения кальцита доломитом сопровождается значительным ростом пористости (до 10–12%) и особенно проницаемости (до нескольких порядков) карбонатных пород, т.е. образованием вторичных коллекторов нефти, газа, минеральных поликомпонентных промышленных вод. Экспериментальным путем на образцах доломитизированных известняков нижнего и среднего карбона Пермско-Башкирского свода установлено, что n наиболее интенсивно растет (8...20%) при увеличении степени доломитизации D от 40 до 90% (рис. 7). Связь между этими параметрами очень сильная ($R = +0.92$). В свою очередь величина n , как показано, контролирует степень газопроницаемости доломитизированных пород, т.е. образующаяся при доломитизации n является открытой (эффективной). По поровым новообразованиям и происходит миграция газово-жидких флюидов в карбонатных коллекторах нефтегазоносных бассейнов.

Улучшение фильтрационно-емкостных свойств карбонатных пород в ходе процесса доломитизации связано с эквивалентным характером межфазовых взаимодействий в системе “магнезиальный рассол–известняк”, с одной стороны, и различием мольных объемов кальцита и доломита – с другой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют утверждать, что процессы раннепермского галогенеза и плотностной конвекции маточной рапы из солеродных палеоводоемов в подстилающие толщи сыграли ключевую роль в формировании и геохимической эволюции стратисферы Восточно-Ев-

ропейского седиментационного бассейна. Они вызвали, с одной стороны, трансформацию физико-химических свойств пород палеозоя (в том числе рост их фильтрационно-емкостных параметров), а с другой – привели к образованию огромной массы поликомпонентных металлоносных рассолов Cl-Ca типа, являющихся основным звеном вертикальной гидрогеохимической зональности.

Конвективное погружение Cl-Na-Mg пермских солеродных рассолов в подсолевые терригенно-карбонатные среды палеозоя и протерозоя сопровождалось инконгруэнтными обменно-адсорбционными и обменно-адсорбционными взаимодействиями в многокомпонентной гетерогенной системе “рассол – порода”. Обменно-адсорбционные и гидролитические процессы в терригенных породах не оказывают существенного метаморфизирующего воздействия на состав глубокозалегающих рассольных вод зон ката- и метагенеза. Главная литолого-гидрогеохимическая роль принадлежит процессам метасоматической доломитизации известняков. Они достоверно начались в силуре-девоне, когда появились первые палеозойские эвапоритовые бассейны. Однако наиболее интенсивно и масштабно эти процессы протекали на стадии функционирования пермских солеродных палеоводоемов, после чего продолжались геологически длительное время в эпигенетическую стадию преобразования соленосных, карбонатных и терригенных пород. В этом, а также в образовании месторождений различных минеральных новообразований (стратиформных Pb-Zn руд, магнезита и др.) и заключается важнейшая геологическая роль седиментогенных вод в гидростратисфере материковых структур.

Окончательное становление гидрогеохимической зональности произошло в мезозойско-кайнозойский субаэральный этап, кратковременно и локально прерывавшийся морскими трансгрессиями. В зоне гипергенеза палеозойского и мезозойско-кайнозойского структурных этажей при участии процессов растворения, ионообменной адсорбции, гидролиза и др. сформировались зоны гидрокарбонатных и сульфатных вод; в подсолевой части этажа среди хлоридных рассолов в результате конвективно-диффузионного массопереноса обособилась Cl-Na зона; в зонах ката- и метагенеза среди фоновых седиментогенно-эпигенетических Cl-Na-Ca рассолов под влиянием глубинных конденсационных явлений появились парогазовые углеводородные флюиды, вызвавшие гидрогеохимические инверсии, с которыми пространственно и генетически ассоциируются газоконденсатные и нефтегазовые залежи. Во всех этих процессах, так или иначе, приняли участие гравитационные силы как самые универсальные, всепроникающие и дальнедействующие в природе. Они действовали на Земле с самого начала ее эволюции, имея общепланетарный и всеобъемлющий характер.

Процессы нисходящей плотностной конвекции солеродных рассолов из эвапоритовых палеобассейнов и последующие литолого-гидрогеохимические взаимодействия с вмещающими осадочными формациями свойственны как материковым платформам, так (при известной специфике) и горно-складчатым областям, пережившим галогенез в истории своего доорогенного развития. Южный Урал принадлежит к их числу, о чем свидетельствуют находки седиментогенного гипса в осадочных и метаосадочных толщах палеозоя и рифея, а также обнаружение рассольных и соленых вод седиментогенно-эпигенетического облика в глубоких зонах оротена [2, 18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманов Р.Ф., Мартин В.И., Попов В.Г. и др. (2002) Карст Башкортостана. Уфа: Информреклама, 383 с.
2. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. (2010) Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Отв. ред. В.Н. Пучков. Уфа: АН РБ, Гилем, 420 с.
3. Аборенко Н.В. (1985). Взаимосвязь сорбционной способности и ионного потенциала катионов. Докл. АН СССР **281**(1), 143-146.
4. Басков Е.А., Петров В.В., Суриков С.Н. и др. (2001) Региональный палеогидрогеологический анализ условий рудообразования для основных этапов геологического развития Русской платформы (в рифее – фанерозое). Под ред. Е.А. Баскова. СПб.: ВСЕГЕИ, 166 с.
5. Богацкий В.И., Галкина Л.В. Довжикова Е.Г., Ермакова О.Л., Костыгова П.К., Куранова Т.И. (2000) Тимано-Печорский седиментационный бассейн. Атлас геологических карт (литолого-фациальных, структурных и палеогеологических). Ухта: Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, 132 с.
6. Богашова Л.Г. (2007) Роль галогенных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. М.: ГЕОС, 167 с.
7. Валяшко М.Г. (1962) Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: МГУ, 398 с.
8. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. (1965) Струйное гравитационное движение и его роль в формировании и распределении подземных вод. Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. (5), 9-30.
9. Власова Н.К., Валяшко М.Г. (1968) Экспериментальное исследование по генезису хлоркальциевых вод. Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых вод. М.: ВСЕГИНГЕО, 121-125.
10. Галаховская Т.В. (1954) Распределение бора в процессе испарения морской воды и при метаморфизации морской воды и продуктов ее стужения. Л.: Тр. ВНИИГ. Вып. 45. 249-277.
11. Гедройц К.К. (1975) Избранные научные труды. М.: Наука, 637 с.
12. Геологический словарь. Т. 2. (1978) М.: Недра, 487 с.
13. Жарков М.А. (1974) Палеозойские соленосные формации мира. М.: Недра, 392 с.

14. Иванов К.С., Иванов С.Н. (2004) Реология земной коры и геодинамическая модель формирования пегматитов. *Уральская минералогическая школа – 2003, “Под знаком гранитных пегматитов”*. Екатеринбург: Изд-во УГГА, 26-37.
15. Крайнов С.Р., Добровольский Е.В., Матвеева Л.И. и др. (1986) Геохимический анализ способности подземных вод седиментационных бассейнов к образованию доломита. *Геохимия*. (9), 1285-1302.
16. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. (2005) Геохимические причины формирования подземных хлоридных рассолов, генерирующих стратиформные полиметаллические рудные формации. *Геохимия*. (6), 634-661.
17. Крупенин М.Т. (1999) Условия формирования сидеритонной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 256 с.
18. Крупенин М.Т., Гараева А.А., Ключкин Ю.И., Балтыбаев Ш.К., Кузнецов А.Б. (2013) Флюидный режим магнетитового метасоматоза на саткинских месторождениях Южно-Уральской провинции (термодинамика флюидных включений). *Литосфера*. (2), 120-134.
19. Лебедев В.И. (1966) К седиментационно-диагенетической теории образования хлоркальциевых вод. *Вестник ЛГУ*. (6), 26-40.
20. Мерзляков Г.А. (1979) Пермские солеродные бассейны Евразии. Новосибирск: Наука, 142 с.
21. Митрофанов В.П. (2002) Особенности петрофизических свойств доломитов. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. (8), 47-50.
22. Морозов В.П. (2006) Вторичные изменения карбонатных нефтеносных известняков Волго-Уральской антеклизы. *Литосфера*. (3), 141-148.
23. Мязина Н.Г. (2014) Влияние тектогенеза и галогенеза на геохимические особенности рассолов Прикаспийской впадины (Северо-Каспийский артезианский бассейн). *Вестник ОГУ*. (1), 136-145.
24. Поливанова А.И. (1982) Роль плотности и состава в перемещении растворов (по экспериментальным данным). *Новые данные по геологии, геохимии, подземным водам и полезным ископаемым соленосных бассейнов*. Новосибирск: Наука, 16-28.
25. Попов В.Г. (1985) Гидрогеохимия и гидрогеодинамика Предуралья. М.: Наука, 278 с.
26. Попов В.Г. (2000) Литолого-гидрогеохимическая роль плотностной конвекции в седиментационных бассейнах с галогенными формациями. *Литология и полез. ископаемые*. (4), 413-420.
27. Попов В.Г. (2003) Геохимические особенности и природа инверсии в подземной гидросфере Соликамской впадины. *Геохимия*. (6), 641-650.
28. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. (2013) Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 356 с.
29. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. (2015) Геохимические особенности и происхождение инверсии в подземной гидросфере Колвинского мегавала. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (6), 11-14.
30. Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
31. Ронов А.Б. (1956) Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ Русской платформы (по данным литолого-геохимических карт). *Типы доломитовых пород и их генезис*. М.: Изд-во АН СССР, 256-343.
32. Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С. (1971) Грунтоведение. М.: МГУ, 596 с.
33. Сонненфелд П. (1988) Рассолы и эвапориты. М.: Мир, 480 с.
34. Фивег М.П. (1954) О продолжительности накопления соляных толщ. Л.: *Тр. ВНИИГ*. Вып. 29, 38.
35. Leach, D.L., Taylor, R.D., Fey, D.L., Diehl, S.F., Saltus R.W. (2010) A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Chap. A. Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 52 p.
36. Prochaska W., Krupenin M.T. (2013) Evidence of Inclusion Fluid Chemistry for the Formation of Magnesite and Siderite Deposits in the Southern Urals. *Mine-ral. Petrol.* **107**(1), 53-65.

Geodynamics and geochemistry processes of density convection in East European evaporite paleobasin

V. G. Popov, R. F. Abdrakhmanov, V. N. Puchkov

Institute of Geology, Ufa Science Centre of RAS

The article is devoted to the fundamental problem of modern fluid geodynamics and fluid geochemistry – clarifying the role of the gravitational factor in the formation of the East European hydrostratigraphic sedimentary basin. The features of the Paleozoic depositional, the mechanism and lithologic-hydrogeochemical consequences of the halogenesis processes and uterine brines density convection of Lower Permian evaporite basin into underlying terrigen calcareous Paleozoic and Proterozoic environment. It was found that the exchange-adsorption and exchange-absorption interaction between brine and clastic rocks was been few involved in metamorphism chloride brines. The lithological-thermodynamic studies and balance calculations in the “brine-carbonate rock” system showed that the main role in the formation of multicomponent calcium chloride brines in the sedimentary cover basin, belongs to the processes of metasomatic dolomitization of limestone.

Keywords: East European evaporate basin, brines, density convection, hydrogeodynamics, hydrogeochemistry, lithology.

REFERENCES

1. Abdrakhmanov R.F., Martin V.I., Popov V.G. et al. (2002) *Karst Bashkortostana* [Karst in Bashkortostan]. Ufa: Informreklama Publ., 383 p. (In Russian).
2. Abdrakhmanov R.F., Popov V.G. (2010) *Geohimija i formirovanie podzemnykh vod Yuzhnogo Urala* [Geochemistry and formation of underground waters of the Southern Urals] Ufa: Akad. Nauk RB: Gilem Publ, 420 p. (In Russian).
3. Aborenko N.V. (1985). The relationship between the sorption capacity and ionic potential cations. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **281**(1), 143-146 (In Russian).
4. Baskov Ye.A., Petrov V.V., Surikov S.N. et al. (2001) *Regionalnyi paleogidrogeologicheskii analiz uslovii rudoobrazovaniya dlya osnovnykh etapov geologicheskogo razvitiya Russkoy platformy (v rifefanerozoie)* [Regional paleogidrogeological analysis of terms of mineralization for the basic stages of geological development of the Russian platform (in Riphean-Phanerozoic)]. St.Petersburg: VSEGEI Publ. 166 p. (In Russian).
5. Bogatskii V.I., Galkina L.V., Dovzhikova E.G., Ermakova O.L., Kostygova P.K., Kuranova T.I. (2000) *Atlas geologicheskikh kart. Timano-Pechorskii sedimentatsionnyi basseyn* [Atlas of Geological Maps. Timan-Pechora sedimentary basin]. Ukhta: Regional'nyi Dom Pechati Publ., 132 p. (In Russian).
6. Bogashova L.G. (2007) *Rol' galogennykh vod v formirovaniy mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* [The role of halogen solutions on formation of mineral deposits]. Moscow: GEOS Publ. 167 p. (In Russian).
7. Valyashko M.G. (1962) *Geokhimicheskie zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy kaliynykh soley* [Geochemical regularities in the formation of deposits of potassium salts] Moscow: Moscov St. Univ. Publ., 398 p. (In Russian).
8. Valyashko M.G., Polivanova A.I., Zherebtsova I.K. (1965) Jet gravitational movement and its role in the formation and distribution of groundwater. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4. Geol.* (5), 9-30. (In Russian).
9. Vlasova N.K., Valyashko M.G. (1968) Experimental research on the genesis of chlorine calcium waters. *Materialy nauchnogo seminara po probleme formirovaniya khlordnykh kal'tsievo-natrievykh vod*. Moscow: VSEINGEO Publ., 121-125. (In Russian).
10. Galakhovskaya T.V. (1954) Boron distribution in the process of evaporation of sea water and under metamorphism of sea water and its condensation products. Leningrad: *Trudy VNIIG Vyp.* 45, 249-277. (In Russian).
11. Gedroits, K.K., *Izbrannye nauchnye trudy*. (1975) [Selected Scientific Works], Moscow: Nauka Publ., 637 p. (In Russian).
12. *Geologicheskii slovar'*, T. 2. (1978) [Geological Dictionary]. Moscow: Nedra Publ., 487 p. (In Russian).
13. Zharkov M.A. (1974) *Paleozoyskie solenosnye formatsii mira* [Paleozoic saline formations of the world]. Moscow: Nedra Publ., 392 p. (In Russian).
14. Ivanov K.S., Ivanov S.N. (2004) Rheology of the Earth's crust and geodynamic model of pegmatite formation. *Ural'skaya mineralogicheskaya shkola-2003, "Pod znakom granitnykh pegmatitov"*. Ekaterinburg: UGGGA Publ., 26-37. (In Russian).
15. Kraynov S.R., Dobrovol'skiy E.V., Matveeva L.I. et al. (1986) Geochemical analysis of the ability of sedimentary basin groundwaters to the dolomite formation. *Geokhimiya*. (9), 1285-1302. (In Russian).
16. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. (2005) Geochemical reasons for the formation of underground chloride brines generating stratiform polymetallic ores. *Geokhimiya*. (6), 634-661. (In Russian).
17. Krupenin M.T. (1999) *Usloviya formirovaniya sideritonosnoj bakal'skoj svity nizhnego rifeja (Yuzhnyj Ural)* [Conditions of formation sideritonosnoy Bakal Formation of Lower Riphean (Southern Urals)]. Ekaterinburg: UB of RAS Publ., 256 p. (In Russian).
18. Krupenin M. T., Garaeva A. A., Klyukin Yu.I., Baltybaev Sh.K., Kuznetsov A.B. (2013) Fluid regime of magnesite metasomatoses at the Satka deposits of the South-Urals Province (thermo-criometry of fluid inclusions). *Litosfera*. (2), 120-134. (In Russian).
19. Lebedev V.I. (1966) To sedimentation and diagenetic theory formation of calcium chloride waters. *Vestn. Leningrad Univ.* (6), 26-40. (In Russian).
20. Merzlyakov G.A. (1979) *Permskie solerodnye basseyny Evrazii* [Perm salt-bearing pools of Eurasia]. Novosibirsk: Nauka Publ, 142 p. (In Russian).
21. Mitrofanov V.P. (2002) Features of the petrophysical properties of dolomite. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdenij*. (8), 47-50. (In Russian).
22. Morozov V.P. (2006) Secondary changes of Carboniferous limestones of Volga-Ural anteklise. *Litosfera*. (3), 141-148. (In Russian).
23. Myazina N.G. (2014) Influence of orogeny and halogenesis on geochemical characteristics of Caspian Basin brines (North Caspian artesian basin). *Vestn. Orenburg Univ.* (1), 136-145. (In Russian).
24. Polivanova A.I. (1982) The role of density and composition to move the solution (from experimental data). *Novye dannye po geologii, geokhimii, podzemnym vodam i poleznym iskopaemykh solenosnykh basseynov*. Novosibirsk: Nauka Publ., 16-28. (In Russian).
25. Popov V.G. (1985) *Gidrogeokhimiya i gidrogeodinamika Preduralya* [Hydrogeochemistry and hidrogeodinamics of Cis-Urals]. Moscow: Nauka Publ., 278 p. (In Russian).
26. Popov V.G. (2000) Lithological and hydrogeochemical role of density convection in sedimentation basins with halogenous formations. *Lithol. Miner. Resour.* (4), 365-372.
27. Popov V.G. (2003) Geochemical features and nature of inversion in underground hydrosphere of Solikamsk depression). *Geokhimiya*. (6), 641-650. (In Russian).
28. Popov V.G., Abdrakhmanov R.F. (2013) *Ionoobmennaya kontseptsiya v geneticheskoi gidrogeokhimii* [Ion-exchanging conception in genetic hidrogeochemistry]. Ufa: Gilem, Bashkirskaia entsiklopediya Publ., 356 p. (In Russian).
29. Popov V.G., Abdrakhmanov R.F. (2015) Geochemical characteristics and origin of the inversion in underground hydrosphere of Kolva Megaswell. *Vestn. IG Komi Sc. Centre UB of RAS*. (6), 11-14 (In Russian).
30. Puchkov V.N. (2010) *Geologiya Urala i Priural'ya (aktual'nye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii)* [Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny)]. Ufa: DesignPoligraphService Publ., 280 p. (In Russian).

31. Ronov A.B. (1956) Chemical composition and conditions of the formation of Paleozoic carbonate sequences in the Russian Platform: Evidence from Lithogeochemical Maps. *Tipy dolomitovykh porod i ikh genezis*. Moscow: Akad. Nauk SSSR Publ., 256-343. (In Russian).
32. Sergeev E.M., Golodkovskaya G.A., Ziangirov R.S. (1971) *Gruntovedenie* [Soil Science]. Moscow: Moscow St. Univ. Publ., 596 s.
33. Sonnenfeld P. (1988) *Rassoly i evapority* [Brines and evaporites]. Moscow: Mir Publ., 480 p. (In Russian).
34. Fiveg M.P. (1954) *O prodolzhitel'nosti nakopleniya solyanykh tolshch* [About the length of the accumulation of salt strata]. Leningrad: VNIIG Publ. (29) 38. (In Russian).
35. Leach, D.L., Taylor, R.D., Fey, D.L., Diehl, S.F., Saltus R.W. (2010) A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Chap. A. Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 52 p.
36. Prochaska W., Krupenin M.T. (2013), Evidence of Inclusion Fluid Chemistry for the Formation of Magnesite and Siderite Deposits in the Southern Urals. *Mineral. Petrol.* **107**(1), 53-65.