

МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ И МИНЕРАГЕНИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАССОЛОВ НЕФТЕНОСНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИКАМЬЯ

Л.С. Табаксблат

Уральский государственный горный университет, Екатеринбург,

e-mail: Vyatka732009@rambler.ru

Воды глубоких структурных горизонтов с целью обнаружения промышленно ценных концентраций J, Br, B, Sr, Li, Rb, Cs, PЗЭ, а также установления условий распределения ряда других элементов опробованы на площадях Предуральского прогиба и пограничного с ним восточного края Русской платформы в пределах Пермского Прикамья и Удмуртии. Рассматриваемая территория принадлежит Волго-Камскому (северо-восточная часть) и Предуральскому артезианским бассейнам. Их фундамент – магматические и метаморфические комплексы архея – протерозоя на глубинах от 1,5–3,0 км в пределах сводовых поднятий (северного купола Татарского, Башкирского) до 5,0–8,0 км во впадинах (Бирской, Верхнекамской и др.). Чехол бассейнов сложен верхнепротерозойскими, палеозойскими и мезокайнозойскими породами, в основном карбонатными, в меньшей мере – терригенными и галогенными. Чрезвычайно сложная картина распределения гравитационных подземных вод обусловлена чередованием породных комплексов разного литологического состава, водопроницаемых и относительно водоупорных.

Приуральская провинция стратиформных месторождений, одна из крупных и протяженных [17], приурочена к зонам стыка субплатформенной и миогеосинклинальной формаций. Гидрогеохимическая и палеогидрогеохимическая интерпретации вероятных обстановок её формирования актуальны для изучения условий образования стратиформного рудонакопления в этой области.

На исследованных площадях превалирует прямой тип гидрогеохимической зональности. Нижняя гидрогеохимическая зона заполнена во всех структурах хлоридными кальциево-натриевыми и/или натриево-кальциевыми рассолами. Мощность этой зоны во впадинах прогиба – 5–7 км и более, в пределах восточного края платформы – несколько меньше, однако высокометаморфизованные рассолы хлоркальциевого типа охватывают позднепротерозойские и девонские отложения, обнаружены в породах карбона и перми (Верхнекамская впадина).

Метаморфизация рассолов чрезвычайно высока: $rNa/rCl = 0,3-0,7$; сульфатность $rSO_4 \cdot 100/rCl = 0,02-0,7$; отношение Cl/Br ниже 200. Статистически обработаны анализы

более чем 520 проб рассолов и 380 проб плотных остатков. Максимальная минерализация рассолов 296,4 г/дм³. Согласно традиционному их делению на слабые, крепкие, весьма крепкие, рассолы на опробованных площадях относятся только к первым двум градациям. Слабые рассолы (36–150 г/кг) преимущественно хлоридные натриевые, а превалирование хлоридных кальциевых рассолов начинается с крепких (>150 г/кг). Воды нефтяных залежей практически бессульфатны (минимум SO₄²⁻ – 0,31%-экв.) или малосульфатны (максимум SO₄²⁻ – 9,64%-экв.), содержания иона HCO₃⁻ – ничтожны (0,06–1,56%-экв.). Характер и «теснота» корреляции компонентов состава рассолов следующая: SO₄²⁻ образует слабые (средние лишь с Ca²⁺ и Cl⁻) связи, HCO₃⁻ выявляет прямую связь с SO₄²⁻, «теснота» связей с другими компонентами слабая. Отсюда понятна весьма малая значимость этих ионов в составе рассолов. «Теснота» других связей подтверждает основные источники формирования минерализации рассолов (Cl, Na, Ca) и решающий (на данных рубежах минерализации) вклад Cl и Na. Хотя тип рассолов все же хлоркальциевый, вклад ионов Mg²⁺ незначителен, но отчетлив.

Гидрогеодинамические режимы и гидрогеологические структуры

Анализ истории развития региона [3] показывает, что его минерагения связана с геодинамическими перестройками, отразившимися в основных чертах региональной гидрогеодинамики. Представление о гидрогеодинамических режимах региона дает табл. 1.

Таблица 1

Гидрогеодинамические режимы и гидрогеологические структуры (ГС) в миогеосинклинальной области Прикамья

Тип системы [21]	Тип миогеосинклинальных структур [16]	Стадия развития гидрогеологических структур (ГС)	Преобладающий гидрогеодинамический режим		Главные типы ГС
Миогеосинклинальный (сланцевый)	Континентально-рифтогенные (предгеосинклинальные)	Регрессивная	Инфильтрационный		Артезианские и адартезианские бассейны и бассейны рифтовых зон; системы переходных ГС, адбассейнов, адмассивов, преимущественно карбонатных (ГИМы, [7])
		Инундационная [16]	Стабилизированный	Квазиинфильтрационный	
	Квазиэлизионный				
	Краевые прогибы	Трансгрессивная	Элизионный		

На ранней стадии заложения ГСС, сопровождавшейся деструкцией континентальной коры, единственным типом ГС предполагаются гидрогеологические массивы (ГМ) с присущими им особенностями циркуляции и состава подземных вод [7]. Появление океанических бассейнов привело к формированию подводных и прибрежных ГМ — вероятных аналогов современных субаквальных ГС. Воды не достигали рассольных концентраций, их состав характеризовался пестротой, отражавшей пограничное положение субаквальных и субаэральных ГС.

Концентрации металлов могли быть выше, чем в морской воде, но значительно ниже, чем в металлоносных рассолах. Последние, вероятно, еще не были сформированы, кроме вод начальной стадии рассольных концентраций (до 40–60 г/дм³). Образование островных дуг [16] создало предпосылки для формирования соответствующих ГС, а существование задуговых морских бассейнов — ГС в виде межостровных желобов с минерализацией порядка 35–40 г/кг сингенетичных вод в осадках [1]. Минерализация этих ГС была связана с неустановившимися во времени барьерными зонами и миграцией последних согласно менявшемуся положению многочисленных гидрогеохимических инверсий. В завершающий этап развития вторичных складчатых систем [16] формируются ГСС, приуроченные к активным и пассивным окраинам, — разнообразные субаквальные артезианские (АБ) или адартезианские (АдАБ) бассейны, уже сложившаяся гидрогеохимическая зональность которых могла нарушаться, особенно в активных зонах. Это предполагает возможность периодической массивной разгрузки металлоносных субтермальных и иногда термальных вод с реализацией металлической нагрузки на склонах ГС, трассируемых системами разломов, обращенных в сторону материка. Вектор реализации синхронных процессов нефтеобразования был, вероятно, противоположным [14].

В миогеосинклинальных системах распространены осадочные формации: карбонатные, отчасти кремнистые с Fe, Mn; битуминозные с рассеянными сульфидами Fe, Cu, Mo, окислами U и V, нефтематеринскими породами. Для таких систем характерны минеральные месторождения, образование которых отражает условия формирования структур [16]. Они сопоставимы с этапами и/или мегаэтапами [1] палеогидрогеологического развития, в которых находят отражение разнообразные гидрогеохимические процессы. С

последними и связаны мобилизация и эволюция металлической нагрузки ГС.

Современное Предуралье наследует в пределах Западно-Уральской зоны складчатости и граничащего с ней восточного склона Предуральского прогиба структуры протяженного миогеосинклинального трога. Многочисленные публикации [2 и др.] указывают на блоковую структуру фундамента всей Восточно-Европейской артезианской области. Границы между блоками — глубинные разломы (например, Удмуртский региональный разлом и др.). Предуральский бассейн, по принятой структурно-гидрогеологической схеме [7], относится к бассейнам, связанным с авлакогенами (аналогично Днепрово-Донецкому, Припятскому и др.). Это сложно построенные синклинии, разделенные поперечными поднятиями на впадины (соответственно бассейны): Соликамскую, Юрюзано-Сылвенскую и Вельскую. В позднегерцинскую эпоху в них произошло деление осадочного чехла на два комплекса: сформированный до возникновения прогиба в платформенных условиях и сохраняющий условия формирования подземных вод и рассолов, аналогичные глубоким комплексам восточного края платформы ($PR_3—C_2$), и возникший при образовании прогиба ($C_3—P_2$). Главный водоупор — мощный эвапоритовый комплекс P_1kg , разделивший Предуральский бассейн и структуры восточного края платформы на два гидрогеологических яруса с существенно разными условиями формирования вод и гидрогеохимической зональности. Эвапориты P_1kg — один из глубоких экранов, сохранявших формирующуюся металлическую нагрузку глубоких рассольных терм от «растекания» вверх по разломным зонам и способствовавших ее накоплению и сохранению в экранированных зонах.

Становление современного или близкого ему структурного плана Предуралья, завершившееся в позднем палеозое, повлекло за собой и дифференциацию ранее единой геогидродинамической системы с преимущественно геогидродинамическим катагенным и элизионным (частью квазиэлизионным) режимами на трансгрессивной и инундационной стадиях развития. Возникли и периодически функционировали две системы: седиментогенная и инфильтрационная, причем последняя в течение континентального этапа развития увеличивалась, а седиментогенная сокращалась.

По мнению В.Г. Попова [15], релаксация геостатических и тектонических напряжений не ограничена лишь инфильтрационной системой (1,5 км), но имела место в верхней части седиментогенной системы, т. е. в наиболее глубоких зонах тектонических депрессий с мощностями осадков 6—12 км. В изолированных надвигах депрессиях —

резервуарах Предуральяского прогиба — вероятно и существование сверхгидростатических давлений [13]. Энергетика таких резервуаров, граничивших с аконсервационными зонами АБ, определяла их заметное участие в «насыщении» этих зон металлоносными термами в периоды тектонических перестроек и в их «раскрытии» — снятии части напряжений.

Гидрогеологическая история современных АБ с установленной нефтегазозональностью (НГБ) [11, 12] показывает, что начало реализации металлоносной нагрузки в них синхронно катагенному геогидродинамическому режиму развития ГС. Существование систем с разнообразными ГС в регионе было неоднократным и возобновляемым, этапы становления субаэральных ГС чередовались с погружениями флюидоупоров на разные глубины, в том числе соответствовавшие глубинам метаморфизма. Структурные преобразования приводили к периодическому возникновению (или возобновлению) зон сосредоточенной разгрузки флюидов, приуроченных к аконсервационным зонам бассейнов [13, 14].

Гидрогеохимическое поле рассолов Предуралья

Гидрогеохимические аспекты реализации металлической нагрузки рассматриваются нами для артезианоподобных ГС (НГБ и др.) миогеосинклинальной зоны Предуралья, в которой, согласно статистическим расчетам, состав рассольных вод кратко характеризуется следующими компонентами (%-экв., мин.-макс., в скобках – среднее): Na^+ 16,0–80,6 (38,6); Ca^{2+} 2,6–41 (10,5); Mg^{2+} 0,2–29,4 (4,44); Cl^- 39,15–99,97 (53,2); SO_4^{2-} 0,01–9,64 (0,31); HCO_3^- 0,01–1,56 (0,06). Кроме того (мг/дм³): H_2S 0,36–12,47 (62,23), концентрация рассолов достигает 296–298 г/кг. Обнаруженные нами в рассолах приуральских НГБ концентрации металлов приведены в табл. 2.

Анализ гидрохимического поля рассолов, позволяющий судить о генетической стороне металлической нагрузки, проведен при помощи факторного анализа — применяемого в геологических исследованиях метода многомерной статистики. Отметим правомерность его применения для преимущественно гомогенной среды, каковой является в целом состав рассолов рассматриваемой генерации. Изменчивость свойств (в нашем случае — признаков гидрогеохимического поля, связанных с распределением в нем химических элементов) анализируется с учетом группирования

признаков в выполненной до факторного анализа парной корреляции. Это позволяет гидрогеохимически интерпретировать выделенные факторы.

Состав рассолов нефтеносных отложений в северо-восточной части Волго-Уральского НГБ описывается пятью главными факторами (варимакс). В следующей записи доли факторов в общей изменчивости (дисперсии) системы обозначены: плюс — признаки, связанные с фактором положительной связью, минус — отрицательной (в скобках — доля — процент фактора в общей дисперсии).

I (20,48). +I, Br, NH₄, Rb, Cs; — M, Zn, Pb, Sr, Ti, Ta, Hf, W, Sc, Nd, Td, Dy, Er, Yb, Lu.

II (14,64). + NH₄, B; — M, Zn, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Tm, Lu, Mn, Ti, Mo, Sr, Rb, Cs.

III (11,77). + M, Cl, Na, Ca, Mg, I, Br; — pH, HCO₃, SO₄, Cu.

IV (6,91). + нет; — HCO₃, SO₄, Ca, Mg, Ce, Nd, Eu, Tb, Gd, Tm, Lu, NH₄.

V (6,55). + Mg; — Na, Ca.

Большая часть общей дисперсии приходится на факторы (Ф) I и II.

Таблица 2

Металлы в рассолах и минерализованных водах гидрогеологических структур (мг/дм³)

Элемент	Закрытые структуры глубоких зон в Предуральском прогибе и на сопредельных площадях платформы (C1—Ca рассолы)	Элемент	Закрытые структуры глубоких зон в Предуральском прогибе и на сопредельных площадях платформы (C1—Ca рассолы)
Mn	$\frac{0,05 - 57,1}{5,62}$	Tb	$\frac{0,01 - 0,27}{0,042}$
Ti	$\frac{1,81 - 18,48}{7,93}$	Dy	$\frac{0,93 - 1,60}{1,2}$
Cu	$\frac{< 0,05 - 1,32}{0,54}$	Er	$\frac{0,03 - 2,31}{0,029}$
Zn	$\frac{0,025 - 63,44}{5,95}$	Tm	$\frac{0,05 - 1,84}{0,453}$
Pb	$\frac{0,10 - 25,9}{4,48}$	Yb	0,02

Ni	$\frac{< 0,05 - 10,10}{2,69}$	Lu	$\frac{0,01 - 0,18}{0,060}$
Co	$\frac{0,44 - 26,47}{3,22}$	W	$\frac{0,049 - 0,2,51}{0,124}$
Cd	$\frac{0,025 - 2,89}{0,48}$	Ta	$\frac{0,007 - 0,18}{0,073}$
La	1,98	Hf	$\frac{0,020 - 1,73}{0,18}$
Ce	$\frac{0,30 - 7,88}{1,735}$	Sc	$\frac{0,003 - 0,02}{0,18}$
Nd	Н.д.	Mo	$\frac{0,08 - 1,33}{0,465}$
Sm	$\frac{0,01 - 2,39}{0,156}$	Li	0,02–26,00
Eu	$\frac{0,01 - 0,63}{0,076}$	Rb	$\frac{0,30 - 2,45}{0,16}$
Gd	$\frac{1,23 - 26,05}{10,31}$	Cs	$\frac{0,02 - 0,16}{0,049}$

Примечание: в числителе — минимальные-максимальные значения, в знаменателе — среднее значение, число определений 500.

Фактор I весьма рельефно показывает индифферентность микроэлементов, обычных для глубоких горизонтов (и связанных с нефтегазоносными скоплениями), к металлической нагрузке рассолов, подчеркивает синхронность концентраций металлов (в том числе РЗЭ) с ростом концентраций рассолов. Эта часть дисперсии дает основание предполагать наличие редкометалльной минерализации или другого источника изоморфного рассеяния редких элементов (преимущественно РЗЭ и их спутников), не связанного с водовмещающей средой и не синхронного условиям ее формирования.

Фактор II подчеркивает антиподальность (связанную с различием свойств среды образования) компонентов «нефтяной» матрицы и богатого редкометалльного спектра рассолов. Последний расширен благодаря Ce, Sm, Eu, Tb, Tm и редким щелочным металлам. Если в ФI этому спектру антиподальны элементы «нефтяной» (I, Br) ассоциации, то в ФII — лишь NH₄, что характеризует металлическую часть дисперсии как еще более «удаленную» от среды выявления редких элементов. Как и в ФI, здесь отмечена высокая корреляция редких и РЗЭ с минерализацией (M) рассолов, что свидетельствует о возможности существования обширного редкометалльного спектра лишь в экранированных зонах глубоких горизонтов, в

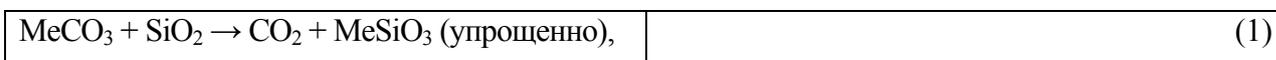
которых (или ниже их, на границах блоков фундамента) предполагается существование источников рассеяния редкометалльной нагрузки. Бор, проявленный антиподально редкометалльному спектру, но синхронно компонентам «нефтяной» ассоциации, отражает особенность миграции этого элемента как талассогенного (В.М. Гольдшмидт). Одной из контрастных сред концентрации бора и его соединений являются воды нефтеносных отложений.

Фактор III полнее всего отражает матрицу общего состава рассолов (M, Cl, Na, Ca, Mg) и согласованность с ним «нефтяных» неорганических ингредиентов. В известной мере (если судить лишь по убыванию «веса» нагрузок) фактор демонстрирует преобладание Cl—Na, более «слабых» рассолов выщелачивания в ущерб высокометаморфизованным Cl—Ca и Cl—Ca—Mg, что подтверждается непроявленным металлическим спектром и позволяет подчеркнуть преимущественную связь редкометалльной нагрузки с рассолами Cl—Ca или O—Mg (Cl—Mg—Ca) состава. Кроме того, этот фактор характеризует ничтожность вклада ионов SO₄ и HCO₃ в формирование состава рассолов, а также независимость элементов-галогенидов от pH.

Фактор IV интерпретируется сложнее, так как описываемая им изменчивость малоинформативна. Антиподальность Mg с Na и Ca указывает, скорее всего, на возможную связь рассолов с Cl—Mg солями (вероятно, приуроченными к соляным скоплениям в разрезе) и формированием хлоридных магниевых (маточных?) рассолов. Последние обычно обогащены контрастными ассоциациями металлов «полиметаллического» и (или) «колчеданного» облика [19], но в рассматриваемой части дисперсии (ФV) эта особенность Cl—Mg рассолов не проявлена.

Гидрогеохимические условия реализации металлической нагрузки рассолов характеризуются следующим образом.

На глубинах, превышающих глубины катагенеза, химически весьма сильной является кремнекислота, что могло способствовать мобилизации металлов при погружении осадочных толщ. В миогеосинклинальном трого, прежде всего в АБ рифтовых зон, при температурах выше 1000 °С высокая агрессивность кремниевой кислоты приводила к вытеснению углекислоты, и последней не оставалось практически ни в каких углекислых солях:



где Me — чаще всего Ca, Mg, Ba, Fe... Pb, Zn, Cu, Cd, Mn.

Вытесняемая CO_2 могла сохраняться в металлоносных термах, но более холодных и, следовательно, выше расположенных в разрезе. Учитывая лишь воды и рассолы Cl—Na [19] состава в палеоартезианских структурах, можно отметить возможные преобразования их состава и типа:



Подобное преобразование объясняет пути «исчезновения» CO_2 из катагенных и, возможно, более глубоких зон, однако важны еще два следствия: 1) формируются воды типа I^1 , содовые $\text{HCO}_3\text{—Na}$, часто отмечаемые в полужакрытых структурах (воды щелочные, относительно невысокой минерализации, в преимущественно терригенных, безэвапоритовых средах; характерный пример — современная структура Челябинского грабена; 2) типы III^1 (морского) и редко $\text{III}^1\text{б}$ (Cl—Ca) сменяются содовым типом. Последнее важно генетически, так как показывает возможность формирования содовых вод в структурах, близких к зонам катагенеза. Так, в принципе, можно трактовать распространение щелочных содовых вод [11] в окраинных западных зонах современной структуры Западно-Сибирского НГБ. Характерно, что поля гидрокарбонатных щелочных терм приурочены здесь к тектонически переходной (параплатформенной) зоне или располагаются непосредственно над ней.

При Cl—Ca составе рассольных терм могла иметь место также реакция [6]:



которая меняла сущность процесса: происходила лишь кальцитизация пород, что не влияло на возможность образования гидрогеохимических инверсий.

Эти процессы обычно протекают в глубоких закрытых депрессионных зонах многих АБ [6]. На более высоких (и более гидрогеологически раскрытых и в разное время мобильных) гипсометрических уровнях АБ направленность и интенсивность процессов, во многом обусловивших мобилизацию металлов в термах, определялись сульфатредукцией.

В Предуралье следы биохимического восстановления сульфатов выявлены в водах карбонатной формации девона, всего карбона и нижней перми [6, 19]. Зоны сульфатредукции в разрезах приурочены только к участкам отсутствия или затрудненной аэрации. Выделение H_2S биогенным путем могло происходить в древних структурах по

двум схемам, имеющим близкую химическую сущность, но приводившим к разным результатам:

1) формированию $\text{HCO}_3\text{—Na}$ вод,

2) кальцитизации пород и невозможности образования содовых вод и содопроявлений. Вероятные схемы:



Образование гидрокарбонатов кальция при сульфатредукции неизбежно создавало условия насыщения и даже пересыщения растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, что могло вызвать его дегидратацию и выпадение осадков:



(кальцитизация наблюдается в глубоких горизонтах лишь в зонах сульфатредукции).

Сульфатредукция с кальцитизацией имела место еще выше по разрезу, в отличие от того же процесса, но с образованием $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{—Na}$ (содовых) вод. Это согласуется с гидрогеохимической зональностью и рядом ее инверсий. Содовые воды и H_2S возникали при сульфатредукции и в закрытых, и в полураскрытых структурах с характерными для них металлическими ассоциациями.

Если предположить возможное [10] продуцирование H_2S неорганическим путем:



то его реализация увеличивала масштабы восстановления сульфатов, появления H_2S с последующим отложением сульфидов. Это уже существенно расширяло интервалы геологического разреза бассейнов с металлонасыщенными термами, не связанными с сульфатредукцией. При оценке масштабов и «очередности» мобилизации металлов водами необходимо, учитывая скопления металлов в форме сульфидов, подчеркнуть и неодинаковую их активность по отношению к разным газовым и солевым ингредиентам вод. Отметим, прежде всего, способность железа восстанавливать серу до сульфидов при огромном, по сравнению с другими элементами, сродстве Fe к S. Источники серы для генерации сульфидов при этом могли быть различными. Считается, что необходимое количество серы для сероводородообразования (биогенного или абиогенного) извлекается подземными водами из гипсангидритовых отложений [9] или же ее источником могут быть сульфаты (SO_4^{2-}) остаточных рассолов эвапоритовых бассейнов [5]. Ни на одной из

стадий гидрохимической эволюции последних не происходит абсолютно полного исчезновения последовательно «уводимых» ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$) из растворов ионов при наступлении очередных стадий развития бассейнов. Смена окислительной и сероводородно-восстановительной обстановок происходила неоднократно. Барьеры с благоприятными условиями концентрации металлов возникали как в сохранившихся зонах, так и в остатках восстановительных зон, подвергшихся деструкции. В условиях окислявшихся рудных скоплений на склонах бассейнов это сродство реализовывалось в первую очередь. Пиритная сера при избытке железа превращалась в моносουλфид FeS, разлагаемый кислотами. В зонах окисления вероятных металлических скоплений и/или водонефтяных контактов процесс мог протекать постоянно. Длительное взаимодействие FeS с кислотами приводило к восстановлению S в H_2S . Приведенные ниже схемы реакций учитывают превалирующие лиганды в рассольных или сильносоленых термоминеральных средах, связанных с разрушающейся или рассеянной сульфидной минерализацией:



В нефтеводоносных же комплексах при полном господстве хлоридов в законтурных зонах разрушавшихся углеводородных скоплений вероятнее:



Все это дает возможность объяснить ряд частных особенностей состава металлической нагрузки в термах на склонах структур разного типа.

Выявленные во всех генерациях терм заметные концентрации Mn (табл. 2) объясняются окислением закисного железа и хлора в аконсервационных зонах. Окисление Fe^{2+} семивалентным Mn идет по схеме:



Необходимое для такого процесса количество сульфатов допустимо в кислых металлоносных термах и часто наблюдается при опробовании глубоких горизонтов. Процесс сопровождается одновременным окислением хлора:



Такая возможность мобилизации Mn в хлоридных термах любой генерации, особенно Cl—Ca, объясняет его постоянство во всех гидрохимических ассоциациях

краевых зон НГБ.

В металлических ассоциациях рассолов этих зон обычен Ti. Соли закиси Ti — сильные восстановители, а в хлоридных (Cl—Na или Cl—Na—Ca) растворах такой восстановитель — TiCl₃. С участием TiCl₃ соли Fe³⁺ восстанавливаются до Fe²⁺, а Ti³⁺ переходит в Ti⁴⁺:



Эта форма стабильна и обуславливает, видимо, выявляемые концентрации Ti. Так как большая часть Ti в литосфере рассеяна, он может изоморфно замещать другие катионы: Si⁴⁺, Al³⁺ и Fe³⁺. Количество Ti в воде определяется его способностью к комплексообразованию, а не только растворимостью его оксидов. Формы (TiCl₃ → TiCl₄) являются, очевидно, самыми стабильными в ряду его хлоридных форм. Процесс мог активизироваться при заметном присутствии иона NH₄⁺ или его солей. Для этого имелись все предпосылки: содержания NH₄⁺ в рассолах современных структур региона — *n*·10 – *n*·100 мг/дм³, и такие концентрации есть результат анаэробного (в закрытых структурах) разложения некогда захороненной органики, не подвергавшейся нитрификации. На относительно стабильных инундационных этапах развития древних АБ, как и в современных АБ и НГБ, были затруднены процессы гидролитического разложения пород, в частности алюмосиликатов. Однако известны заметные концентрации ионно-дисперсного кремния (около 30 мг/дм³), двухвалентного железа (до 350 мг/дм³) в водах додевонских образований и в девонских терригенных породах на Татарском сводовом поднятии [6] и в Предуралье. Очевидно, и ограниченное выщелачивание карбонатов также обусловлено диффузионным перемещением CO₂, а сульфатов – лишь при существовании сульфатредукции.

Возможные источники SiO₂ — монтмориллонит [6] («разбухающие глины» [13]) и установленная его гидрослюдизация. Последняя, по данным [6], повышает и растворимость SiO₂. Гидролиз, почти незаметный в восстановительной обстановке, мог осуществляться на инфильтрационных или квазиинфильтрационных этапах развития ГС даже при локальном обнажении каких-либо частей водонапорных систем и их дренировании. Последнее приводило к нарушению сложившейся зональности и к перестройке гидрогеохимических поясов. Смена условий питания и движения вод при постепенном возрастании гидростатического давления и его превалировании в ряде зон над геостатическим происходила достаточно долго, что

приводило к перераспределению зон, их опреснению на окраинах, а затем и в центре АБ на значительную глубину. В глубоких горизонтах современных АБ, прошедших несколько этапов развития, зоны, в том числе внутрипластовые, с разными рН—Еh условиями характеризуются разными концентрациями металлов в водах. Это свидетельство дифференциации металлической нагрузки и ее связи с различными процессами мобилизации. Очевидно, в бассейнах выше зон сульфатредукции (но с насыщением вод H₂S) периодически, при палеогидрогеохимических перестройках, возникали и определенное время (разное в разных ГС) функционировали зоны окисления. В них и осуществлялся гидролиз некоторых минеральных фаз пород, рассеянной рудной минерализации и/или рудных скоплений.

В зависимости от смены рН—Еh условий гидролиз мог осуществляться по разным схемам, приводившим к высвобождению элементов и росту концентраций окисленных или восстановленных форм их соединений. В рассолах при превалировании хлоридного лиганда представляется вероятным:



Эта схема — гидролиз по катиону — показывает возникновение кислой среды, приводившей к устойчивому существованию свободных катионов и моногидроксидов Me.

Параллельно возможен гидролиз по аниону с формированием щелочной среды:



Последнее логично предположить в пластах, где ранее при гидрогенезе были образованы сульфиды металлов на восстановительном сероводородном барьере. В дальнейшем, уже в окислительно-восстановительных (околонейтальных) условиях и постепенном увеличении окисленных форм Me (Еh: — 130 → < + 200... + 300 МВ, рН ≥ 7...7,6), появляется возможность поэтапного окисления сульфидов. Разрушение пластовых сульфидных скоплений приводило к их частичному окислению с образованием HS⁻ (схема), к вторичной генерации H₂S при гидролизе свободной серы. Обстановка характеризовалась также растворением солей (переходом в раствор SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ и обогащением вод этими компонентами), восстановлением

коллоидов, кальцитизацией вследствие достижения равновесия HCO_3^- с CO_3^{2-} ($\text{pH} > 6,5$), в какой-то мере — гипситизацией.

Мобилизация металлов могла идти и при гидролизе по катиону и по аниону в окислительно-восстановительной (но не резко восстановительной) обстановке, оставлявшей такую возможность:

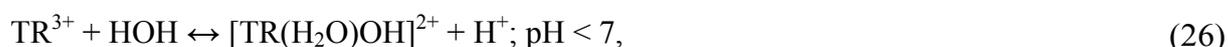
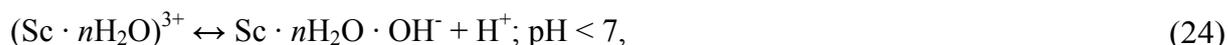
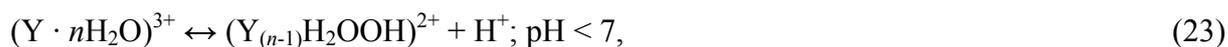


или



что предполагает разнообразие лигандов, представленных, в частности, и слабыми кислотами.

Вероятен гидролиз минералов, приводящий к переводу в растворимые формы ряд редких элементов, обнаруживаемых в водах глубоких впадин платформенных прогибов [19]. Для них возможны схемы гидролиза по катиону и по аниону с формированием соответственно кислой и щелочной сред:



Таким представляется механизм обогащения вод, в частности, лантаноидами.

Проанализированная нами ранее неоднородность поля рассолов, нормализация их концентраций по отношению к содержанию TR в водах океанов и в платформенных глинах позволяют считать появление обнаруженных концентраций TR синхронным формированию рассолов в осадочных комплексах бассейнов невероятным. Это тем более относится к первичным талассогенным циклам седиментогенного осадко- и рассолонакопления. При малом изоморфном рассеянии и отсутствии собственных минералов TR в гипергенезе вероятен лишь глубинный источник их появления. Мобилизация TR связывается с миграционными процессами времени тектонических перестроек региона в позднем палеозое, включавших инверсию протяженного миогеосинклинального трога. Это обусловило и создание глубоких экранированных зон, определивших условия гидрогеологической палеозакрытости в позднюю стадию эпохи герцинской складчатости.

В неравновесной в целом системе «нефтяных» рассолов вероятно осуществление релаксации к химически равновесным состояниям для отдельных реакций.

Табл. 3 дает возможность прогнозировать появление различных комплексных миграционных форм TR в зависимости от смены констант их нестойкости (К). Последние (К) комплексов TR свидетельствуют об «однообразии» TR по их «склонности» к комплексообразованию и об устойчивости комплексов при относительно стабильных рН–Еh условиях. Этим данным часто достаточно для прогноза преобладающих форм TR и последовательности их появления, т.е. возможности сдвига равновесий в сторону водной фазы за счет комплексообразования.

Таблица 3

Сульфатные и хлоридные формы миграции редкоземельных элементов в рассолах нефтеносных отложений Прикамья

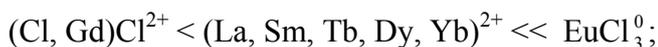
К	TRSO ₄ ⁺	TRSO ₄ ²⁺	TR(SO ₄) ₂ ⁻	TRSO ₄ ⁰	TR(SO ₄) ₂ ⁰	TRCl ₂ ⁺	TRCl ₂ ²⁺	TRCl ₂ ⁰	TRCl ₃ ⁰	TRCl ₄ ⁰
$<n \cdot 10^{-10}$			Ce, Eu							
$n \cdot 10^{-9}$	Eu									
$n \cdot 10^{-8}$		Ce								
$n \cdot 10^{-7}$			La		Tb			Eu		
$n \cdot 10^{-6}$			La, Ce, Sm, Gd		Dy		Eu			
$n \cdot 10^{-5}$	La			Eu					Eu	
$n \cdot 10^{-4}$	Ce, Tb, Gd, Dy									
$n \cdot 10^{-3}$	Sm								Yb	
$n \cdot 10^{-2}$	Yb							La, Sm, Tb, Dy, Yb		
$n \cdot 10^{-1}$						La	Ce, Gd		Ce, Tb, Dy	
n			Yb	Yb				La, Sm	Sm, Gd	
$n \cdot 10$								Yb		Ce

Гипотетические направления релаксации моно- и дисульфатных комплексов (по мере уменьшения их констант нестойкости):



Сульфатная система рассолов, не исчезающая полностью при завершении гипсовой стадии концентрирования водоемов, сохраняет, видимо, свои дериваты, в которых сульфаты уже неравновесны с сульфидами. Среда концентрирования становилась более восстановленной. В силу этого более заметны дисульфатные формы. Прежде других в растворы переходят (и наиболее в них стабильны) моно- и дисульфатные формы Eu, далее – остальные, менее всех – Yb. Нейтральные сульфатные формы в рассольных водах Прикамья обнаружены с Eu, Tb, Dy, и лишь с восстановленными формами этих металлов. Следовательно, возможными дериватами преобладавшей на гипсовой стадии сульфатной системы рассолов («усыхающих бассейнов» с растущей соленостью $\approx 100\text{--}150\text{--}270$ г/кг), можно, вероятно, считать указанные выше сульфатные формы TR.

Направления формирования относительно устойчивых форм с Cl-лигандом (для TR^{3+}):



При $K = n \cdot 10^{-1} \text{--} n \cdot 10^{-2}$ все формы TRCl^{2+} метастабильны, а EuCl^{2+} ($K = n \cdot 10^{-6}$), появляющийся в растворе ранее других, существует контрастно и постоянно.

Следовательно, наиболее сохранены хлоридные комплексы Eu в модификациях Cl^{2+} и Cl_3^0 , а в целом в хлоридной системе определенной устойчивостью обладают также формы Yb и близких к нему TR_y – Tb, Dy, чего не наблюдалось у сульфатных форм. Для TR_{Cl} устойчивые хлоридные формы не характерны, кроме метастабильных LaCl_2^+ , CeCl_3^+ , CeCl_3^0 и эфемерного CeCl_4^0 .

Роль хлорид-иона в накоплении разных форм TR_y неоднозначна: максимум свободных катионов, например Gd^{3+} , синхронен содержаниям Cl, а при 170 г/кг рассолы близки к насыщению Gd в этой форме; для других TR_y^{3+} свободная миграция в поле крепких рассолов прекращается. Снижение растворимости форм TR_y наблюдается при минерализации 160–180 г/кг, что свидетельствует о вероятном исчерпании потенциала для их комплексообразования в этих границах.

Последовательность перехода ряда комплексных форм TR к устойчивому состоянию является одной из возможностей обнаружения ореолов TR при формировании (или разрушении) стратиформных рудных скоплений редких земель. В Приуральском регионе это аконсервационные зоны палеоартезианских структур, связанные со временем

завершения (или прерывания) элизионных этапов их развития, стимулировавших смену обстановок миграции элементов. Такие зоны, несущие следы разгрузки металлоносных рассольных терм, наблюдаются в Предуралье в значительном диапазоне геологического разреза (О–Р).

Выводы

1. Блоковая структура фундамента Восточно-Европейской артезианской области [1, 2, 19, 20] обусловила возникновение ряда АБ, приуроченных к глубоким авлакогенам [2, 7]. Это, в частности, Предуральский АБ, образованный в позднегерцинскую эпоху. Глубокие выдержанные экраны на разных этажах прогиба (самый мощный — эвапоритовый комплекс Р₁kg) формировали гидрогеологическую закрытость нижних этажей АБ, способствовавшую сохранности металлической нагрузки рассольных терм.

2. При завершении инундационных этапов развития структур возникали условия для разгрузки металлоносных терм. Их аккумуляторами частично становились гидрогеологические структуры инфильтрационного типа в консервационных зонах АБ.

3. Смена физико-химических обстановок в зонах (появление около нейтральных и окислительных сред) создала предпосылки для окисления и гидролиза минералов, перевода в раствор части их растворимых фаз и формирования полиэлементного спектра растворов.

4. Подземные рассолы нефтегазовых месторождений Приуральского региона в ряде аспектов своего состава и минерагенической характеристики представляют интерес как вероятный источник нетрадиционного гидроминерального сырья, подлежащий дальнейшему изучению и оценке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Басков Е.А.* Основы палеогидрогеологии рудных месторождений. Л.: Недра, 1983.
2. *Валеев Р.Н.* Авлакогены Восточно-Европейской платформы. Л.: Недра, 1978.
3. Геологическое развитие и металлогения Урала / К.К. Золоев, М.С. Раппопорт, Б.А. Попов и др. М.: Недра, 1980.
4. Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980.
5. *Гуревич М.С., Беляницкая Г.А., Мишина Т.А., Озябкин В.Н.* Образование и распространение свободного сероводорода в осадочных отложениях // Тр ВСЕГЕИ. Нов. сер. 1975. Т. 241.

6. *Кавеев М.С.* Гидрохимические процессы в толще осадочных пород Татарской АССР // Гидрогеология и инженерная геология Среднего Поволжья. Казань, 1967.
7. *Кирюхин В.А., Толстихин Н.И.* Региональная гидрогеология. Л.: Недра, 1987.
8. *Коротков А.И.* Гидрогеохимический анализ при региональных геологических и гидрогеологических исследованиях. Л.: Недра, 1983.
9. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980.
10. *Леворсен А.* Геология нефти и газа. М.: Мир, 1970.
11. *Матусевич В.М.* Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976.
12. *Павлов Д.И., Горжевский Д.И., Карцев А.А. и др.* Сопряженность рудо- и нефтеобразующих систем в осадочных бассейнах и прогноз рудных месторождений // Геология рудн. Месторождений. 1991. № 5.
13. *Павлов Д.И.* Новые геологические факторы в генетической модели стратиформных свинцово-цинковых месторождений // Генетические модели стратиформных месторождений свинца и цинка. Новосибирск, 1991.
14. Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов / Под ред. Д.И. Горжевского и Д.И. Павлова. М.: Недра, 1990.
15. *Попов В.Г.* Формирование подземных минеральных вод Предуралья: Автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Л., 1987.
16. *Прокин В.А.* Типы складчатых систем и особенности их металлогении // Геодинамика и металлогения Урала. Свердловск, 1991.
17. Справочное пособие по стратиформным месторождениям / У.А. Асаналиев, Л.Ф. Наркелюн, В.В. Попов и др. М.: Недра, 1990.
18. *Табаксблат Л. С.* Основные черты палеогидрогеохимии гипергенных формаций Уральской гидрогеологической складчатой области в процессе ее развития // Гидрогеология: межвуз. сб. тр. Новочеркасск, 1989.
19. *Табаксблат Л.С.* Металлоносность подземных вод нефтяных месторождений Прикамья и угольных месторождений Западного Урала // Изв. РАН. Сер. геол. 1992. №2.
20. *Табаксблат Л.С.* Редкие и рассеянные элементы в рассольных водах Предуралья // Изв. вузов. Горн. Журн. 1995. № 10—12.
21. *Твалчрелидзе Г.А.* Металлогения земной коры. М.: Недра, 1985.