

А.В. КУДЕЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕОЛОГИЯ,
ГИДРОГЕОХИМИЯ

И О Д А

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
Институт геохимии и геофизики

А. В. КУДЕЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕОЛОГИЯ, ГИДРОГЕОХИМИЯ ЙОДА

Редактор
академик АН БССР
Г. В. Богомолов

1864

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»
Минск 1976



К88
551.49
УДК 550.42 : 546.15 : 551.49 : 553.98

Кудельский А. В. Гидрогеология, гидрогеохимия йода. Минск, «Наука и техника», 1976, 216 с.

В книге охарактеризовано распределение йода в природных объектах биосферы, лито- и гидросферы, рассматривается гидрогеология и гидрогеохимия разновозрастных и разнотипных бассейнов распространения подземных йодсодержащих вод и рассолов. Большое внимание уделено геохимии и установлению закономерностей формирования этих вод, источникам и формам нахождения и миграции йода в земной коре и гидросфере, гидрогеохимии элемента, а также механизмам концентрирования йода в подземных водах и формирования йодных вод. Установлены глобальные закономерности распространения йодных вод, разработаны методики региональной оценки промышленной йодоносности подземных вод и использования водорастворенного йода в качестве показателя нефтегазоносности геологических структур.

Книга рассчитана на гидрогеологов, геохимиков и геологов-нефтяников, преподавателей геологических факультетов.

Таблиц 33. Иллюстраций 27. Библиография — 16 с.

Рецензенты:

академик АН БССР А. С. Махнач, кандидаты геолого-минералогических наук П. Г. Альтшулер, И. А. Добровольская

20806—041
К $\frac{\quad}{\quad}$ 99—76
М316—76

© Издательство «Наука и техника», 1976.

Йод — элемент с ярко выраженной биологической активностью. Недостаток, как, впрочем, и излишек, йода в продуктах питания и питьевых водах чреват тяжелыми последствиями для организма человека. Благодаря ярко выраженным антисептическим свойствам этот элемент широко используется в производстве ряда важнейших медицинских препаратов, применение которых не влечет за собой побочных отрицательных явлений. Последнее обстоятельство определило постановку крупных исследований с целью найти замену антибиотикам (пенициллин и др.) йодорганическими препаратами (О. В. Мохнач).

Йод широко используется в химических исследованиях, применяется как катализатор в промышленном синтезе, производстве синтетических каучуков, в технологии получения некоторых особо чистых металлов, специальных стекол и т. д. Особенно велика роль йода в кино- и фототехнике и производстве специальных горючих топлив.

В экономически развитых странах, в том числе и в нашей стране, основным источником для промышленного получения этого элемента являются подземные воды и рассолы. Связаны они, как правило, с нефтегазоносными бассейнами (Западно-Туркменский, Предкавказский, Припятский и др.), однако известны районы, где йодсодержащие воды практически отсутствуют (например, в Волго-Уральской области, в Иркутском бассейне).

Отсутствие материалов, характеризующих закономерности распространения йодных подземных вод, на протяжении десятилетий затрудняло поиски и разведку этого важного минерального сырья. И хотя изучение этих вопросов всегда находилось в сфере внимания геологов, положительное решение их стало возможным только в последние годы.

В Институте геохимии и геофизики АН БССР изучению проблемы йода много времени посвятил автор настоящей работы А. В. Кудельский. В книге рассматриваются гидрогеология и гидрогеохимия бассейнов распространения подземных

йодных вод СССР и некоторых зарубежных районов. Широко пользуясь методами сравнительной геохимии и оперируя обширным фактическим материалом по геохимии подземных вод бассейнов областей докембрийской, палеозойской и мезокайнозойской складчатости, автор выявил основные закономерности распространения йодных вод в осадочной толще земной коры, показал источники йода и разработал физико-химические механизмы накопления этого элемента в природных водных растворах.

По своей направленности и охвату многочисленных природных объектов, процессов и явлений книга А. В. Кудельского представляет собой монографическое исследование, основные положения которого можно рассматривать как важный вклад в геохимию отдельных элементов (геохимия и гидрогеохимия йода), теорию формирования и геохимических поисков месторождений полезных ископаемых (йодных вод, нефти и др.), гидрогеологию и гидрогеохимию крупных нефтегазоносных бассейнов, сложенных осадочными породами.

АКАДЕМИК АН БССР Г. В. БОГОМОЛОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Известно несколько источников и методов получения йода. До 60-х годов прошлого столетия единственным источником промышленного производства этого элемента служили морские водоросли, способные извлекать его из морской воды и аккумулировать. И до настоящего времени в некоторых странах (Англия, Франция и др.) часть потребности в йоде покрывается добычей его из морских растений. С 1868 г. йод стали получать из отходов селитряного производства, в которых есть йодид и йодат натрия. Обладая наибольшими в мире запасами селитры, с этого времени Чили становится основным поставщиком йода на мировой рынок. После первой мировой войны, в период которой поступление чилийской селитры и йода в европейские страны неоднократно прерывалось, был найден еще один источник получения йода — подземные воды и рассолы. В настоящее время переработка йодсодержащих подземных вод и рассолов во многих государствах является самостоятельной отраслью промышленности, призванной удовлетворять все возрастающую потребность в йоде (СССР, США, Япония, Индонезия и др.).

В связи с этим большое научное и народнохозяйственное значение приобретают исследования, цель которых установить основные закономерности распространения йодсодержащих подземных вод и рассолов, структурно-геологические, гидро-геологические и физико-химические условия их формирования, разработать возможные механизмы образования месторождений йодных вод.

Известно, что важнейшее звено в геохимическом цикле йода связано с жизнедеятельностью живого вещества и с последующими этапами его преобразования в составе осадков и горных пород (фоссилизация, биохимические изменения, термолит и термокатализ). В этом отношении геохимическая история йода в осадочной толще земной коры имеет много общего с историей нефти, в связи с чем значительный интерес приобретает изучение проблемы использования йода в качест-

ве возможного показателя перспектив нефтегазоносности крупных территорий и локальных геологических структур.

Выяснение закономерностей в распространении, установление условий и форм миграции, а также механизмов концентрирования йода (как, впрочем, и других элементов) в подземных водах играют важную роль и в решении некоторых проблем современной гидрогеохимии, например проблемы образования и размещения рудных и нерудных полезных ископаемых.

Многие из перечисленных выше вопросов рассматриваются в настоящей работе, основная цель которой:

1) установить основные закономерности распределения, накопления и рассеяния йода в подземных водах;

2) разработать гидрогеологические и физико-химические модели механизмов формирования высококонцентрированных йодных вод и рассолов;

3) установить региональные геолого-гидрогеологические закономерности распространения йодных вод и рассолов; разработать методику прогнозирования промышленной йодоносности подземных вод;

4) изучить возможности и установить граничные условия использования материалов о содержании йода в подземных водах при прогнозировании перспектив нефтегазоносности.

Совершенно ясно, что решение поставленных задач было бы невозможно без комплексного анализа и учета процессов, происходящих в подземной гидросфере. Поэтому в настоящей работе много внимания уделяется рассмотрению литературных материалов по геохимии йода, систематизации многочисленных данных по гидрогеологии бассейнов распространения йодных вод и рассолов, гидрогеохимии этого элемента в разрезе нефтегазоносных областей, причем автор обобщает их, используя и результаты собственных исследований.

Изучением гидрогеологии и гидрогеохимии йода автор занимается с 1963 г., с того времени, когда в результате пятилетних (1959—1963 гг.) полевых исследований на территории Западного Копет-Дага им были открыты подземные воды с аномально высокими (до 250—470 мг/л) концентрациями этого элемента. Последующие исследования автора посвящены гидрогеологии, йодо- и нефтегазоносности таких крупных регионов, как Копетдагский, Западно-Туркменский (1963—1968 гг.) и Припятский (1969—1975 гг.), разработке механизмов миграции йода в подземных водах и формирования залежей йодных вод, гидрогеохимии йода и решению вопросов использования этого элемента в качестве показателя нефтегазоносности.

Положенные в основу данной работы материалы исследований автора касаются химического и газового состава йодо-

державших вод и рассолов из разрезов указанных бассейнов (свыше 2000 анализов), результатов экспериментальных работ по изучению поведения йода в процессах испарительного концентрирования подземных вод, распределения элемента в горных породах и интенсивности выхода из органо-минерального комплекса пород на разных стадиях его преобразования под воздействием температуры (около 600 экспериментов). В книге приведены и обобщены многочисленные данные по гидрогеологии и гидрогеохимии йода в разрезе областей распространения йодных вод территории СССР (Русская и Сибирская платформы, Западно-Сибирская плита, Турано-Скифская платформа, складчатые области мезо-кайнозойского и кайнозойского орогенеза), а также некоторых бассейнов зарубежных стран (Япония, США, Канада, Ближний Восток). Материалы, положенные в основу статистических расчетов средних содержаний йода в подземных водах гидрогеологических бассейнов, представлены выборкой, объем которой превысил 4000 анализов.

С методической точки зрения решение поставленных в работе задач заключалось в комплексном и целенаправленном анализе геохимии йода и процессов, определяющих историю этого элемента в подземной гидросфере; в систематизации и обобщении многочисленных данных по гидрогеологии бассейнов распространения йодных вод и рассолов, гидрогеохимии элемента и в *сравнительном анализе* основных закономерностей его распространения в разрезе разновозрастных нефтегазоносных бассейнов с использованием методов математической статистики.

Для установления региональных геолого-гидрогеологических закономерностей распространения высококонцентрированных йодных вод и разработки способа прогнозирования промышленной йодоносности подземных вод автором применена специальная методика систематизации, сопоставления и обобщения фактических данных. На протяжении почти сорокалетней (1930—1970 гг.) истории изучения распространения подземных йодсодержащих вод и рассолов в нашей стране единственно достоверными оставались данные о пространственном взаимоотношении их с нефтяными месторождениями и нефтегазоносными бассейнами. Предпринимаемые различными исследователями многочисленные попытки обнаружить определенные пространственно-генетические связи водорастворенного йода с возрастом водовмещающих пород и бассейнов, глубиной залегания подземных вод, их температурой и ионным составом успеха не имели. Намечающиеся же в отдельных случаях достаточно тесные связи между йодом подземных вод и некоторыми другими водорастворимыми компонентами (например, кальцием, магнием, бором и др.) на

поверку оказывались частными, свойственными только конкретному бассейну и ни в коей мере не типичными для геохимии элемента в целом.

В 1970 г. автором настоящей работы была установлена приуроченность высококонцентрированных йодных вод к бассейнам с мощностью осадочных пород, превышающей 5 км, и подчеркнута значение высоких температур в продуцировании йода вследствие жесткого термолитического рассеянного в породах органического вещества. Выделив мощность осадочных образований и температур в качестве важнейших факторов, определяющих условия формирования, и распространение йодных подземных вод, мы получили возможность установления глобальных закономерностей в размещении йодных вод, а также все необходимые предпосылки для разработки методов прогнозирования промышленной йодоносности подземных вод и рассолов, конечно, при условии, что выделенные факторы являются действительно важнейшими.

Имея в виду вышесказанное, мы провели направленный поиск количественных связей водорастворенного йода с такими характеристиками гидрогеологических бассейнов, как возраст, максимальная мощность осадочных образований и максимальная температура на поверхности кристаллических фундаментов в наиболее погруженных частях структур. Последнее мы подчеркиваем особо, поскольку именно *максимальные* мощности и температуры, свойственные *наиболее погруженным* частям бассейнов, оказались теми факторами, которые определяют основные закономерности распространения и формирования йодных вод и рассолов. Закономерности распределения элемента в подземных водах изучались методами математической статистики по группам бассейнов: а) с максимальной мощностью осадочных образований до 1 км, 1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—7, 7—10 и более 10 км; б) с максимальной температурой на поверхности кристаллических фундаментов до 25 °С, 25—50, 50—75, 75—100, 100—125, 125—150, 150—200, 200—300 и более 300 °С.

Полученные результаты подтвердили наш тезис о важнейшей роли мощности осадочных образований и температур в формировании и распространении йодных вод, позволили установить глобальные закономерности распространения их в разрезе осадочных толщ земной коры и разработать способ прогнозирования промышленной йодоносности подземных вод. Это лучшее подтверждение надежности и высокой эффективности разработанной методики систематизации, сопоставления и обобщения фактических данных.

В результате сравнительного анализа и обобщения приведенных в работе материалов, сопоставления средних содержаний, а также частостей встречаемости конкретных содер-

жаний йода в подземных водах с характером геологических структур, их возрастом, температурным и гидродинамическим режимом установлены глобальные закономерности распространения промышленных йодных вод. Заключаются эти закономерности в том, что подземные воды с содержанием элемента свыше 15 мг/л связаны преимущественно с бассейнами, мощность осадочных образований в разрезе которых превышает 5 км, а температура по поверхности кристаллических фундаментов выше 125 °С. На основании статистических данных, характеризующих установленные закономерности, разработана методика прогнозирования промышленной йодности подземных вод, сущность которой в том, что по известным мощностям осадочных пород и температурам на поверхности кристаллического основания определяются прогнозные запасы водорастворенного йода в разрезе осадочных бассейнов.

Знание обнаруженных закономерностей распространения высококонцентрированных йодных вод и рассолов, механизмов и физико-химических условий формирования, роли структурно-геологических, термобарических и гидрогеологических факторов в созидании, сохранении и разрушении, а также в распространении месторождений имеет важное научное и практическое значение для выработки рациональных методов эксплуатации, поисков, разведки и оценки эксплуатационных запасов йодных и йодо-бромных вод. Разработки и рекомендации по использованию материалов, касающихся водорастворенного йода, могут широко применяться в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ и прогнозирования перспектив нефтегазоносности крупных территорий.

Внимание исследователей должен, по-видимому, привлечь еще один из аспектов работы, специально не рассмотренный, но с очевидностью вытекающий из приведенных в книге данных. По мнению автора, установленная зависимость распределения водорастворенного йода в земной коре от максимальных мощностей осадочных пород в бассейнах и максимальных температур на поверхности кристаллических фундаментов, свидетельствуя о наличии вполне определенных количественных соотношений между объемом осадочных пород и интенсивностью высвобождения из них вещества под воздействием температур, может иметь важные последствия для дальнейшего развития глубинной гидрогеологии и геохимии, а также количественных методов оценки масштабов миграции вещества, прогнозирования состава глубинных подземных вод и размещения месторождений полезных ископаемых (промышленных и минеральных вод, углеводородов и др.).

В накоплении полевого, фактического и экспериментального материала на разных этапах исследований совместно с

автором принимали участие гидрогеологи М. Р. Милькис, С. Шабардыев, А. Н. Еремеев, В. И. Морозов, В. И. Сырцов, П. Г. Альтшулер, специалисты по бурению и опробованию скважин Л. Л. Замский, Е. Л. Барсук, М. К. Рухлов, М. С. Садрыев, В. Я. Маmienко, В. И. Селиванов, химики и биохимики С. Н. Бурцева, Л. С. Гуркова и С. Г. Комракова. Большая работа по оформлению результатов исследований и рукописи выполнена Л. И. Клевцовой, В. М. Шимановичем и А. А. Махначом. Всем им автор глубоко признателен.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность вице-президенту АН БССР академику АН БССР А. С. Махначу, директору Института геохимии и геофизики АН БССР академику АН БССР К. И. Лукашеву и академику АН БССР Г. В. Богомолу за постоянное внимание к работе, ценные советы и замечания, которые способствовали успешному завершению исследований.

ЙОД В БИОСФЕРЕ, ЛИТОСФЕРЕ И ГИДРОСФЕРЕ

Глава I

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ГИДРОГЕОЛОГИИ ЙОДА

Йод открыт в 1812 г. французским химиком Бернаром Куртуа (1777—1838). Название элементу дано в 1814 г. Жозефом Гей-Люссаком и происходит от греческого «йодэс», что значит «темно-синий», «фиолетовый» (по цвету паров).

Новым элементом живо заинтересовались ученые. Установив основные химические свойства йода и разработав некоторые простейшие методики лабораторных определений этого элемента в природных объектах, они положили начало изучению одной из интереснейших проблем современной геохимии — проблемы йода.

Особенно важное значение имели исследования французского химика А. Шатена (Chatin, 1850a, 1850b, 1851, 1876). Он установил, что в небольших количествах йод присутствует почти во всех природных телах — в воде, растениях, почве, минералах, горных породах, воздухе. Значительные количества йода А. Шатен обнаружил в водных растениях, которые еще в средние века эмпирически применялись для лечения скрофулеза, туберкулеза и эндемического зоба. Он показал, что содержание йода в наземной растительности зависит не от вида растений, а от места произрастания, и установил, что в клеточном соке растений этот элемент находится в форме щелочных йодидов.

Последующее бурное развитие науки и техники поставило йод в ряд наиболее важных элементов для медицины, фото- и кинопромышленности, некоторых отраслей энергетики, металлургии и приборостроения и повлекло за собой обширные исследования в области его геологии и геохимии, породившие, по выражению В. О. Мохнача, необозримое количество работ, посвященных йодной проблеме. Часть из них, касающаяся содержания йода, его геохимии и основных закономерностей

распространения в земной коре, охарактеризована нами в соответствующих разделах монографии. Здесь же мы остановимся на рассмотрении тех работ, которые наиболее важны в изучении йодных вод нефтегазоносных бассейнов, в становлении современных представлений об источниках, формах миграции, нефтепоисковом значении, гидрогеологии и гидрогеохимии этого элемента.

Давно известно, что наиболее значительные содержания йода в подземных водах приурочены, как правило, к нефтегазоносным бассейнам, в связи с чем В. И. Вернадский (1934) считал этот элемент характерным представителем вод нефтяных месторождений.

Изучение йода в подземных водах, главным образом нефтяных, началось в 30-х годах нашего столетия и связано с именами В. И. Вернадского, А. П. Виноградова, В. Т. Малышека, Н. В. Тагеевой, В. А. Сулина, Л. А. Гуляевой и др. В. Т. Малышек (1940) и В. А. Сулин (1939, 1946) отмечают повышенные содержания йода, брома, бора и других элементов в водах нефтяных месторождений, указывают на сходство химического состава вод грязевых вулканов и нефтяных вод месторождений Предкавказья.

Основываясь на работах А. П. Виноградова, В. А. Сулин приходит к выводу, что «йод вод нефтяных месторождений своим первоисточником имел органическое вещество некоторых морских организмов», причем в подземные воды йод поступает из уплотняющихся морских илов. Содержание йода в подземных водах нефтяных месторождений, отмечает В. А. Сулин, не зависит от химического состава этих вод и подвержено значительным колебаниям как в водах $Cl-Ca$, так и HCO_3-Na типов. Значительные колебания в содержании йода в подземных водах В. А. Сулин объясняет различиями в составе йодпроизводящих органических веществ, а также различной способностью горных пород отдавать водам сорбированный ими йод.

Некоторые соображения о формировании концентраций йода в подземных водах приводятся в работе Т. И. Казминой (1951). «Йод представляет элемент, который фиксирует своим присутствием в водах наличие продуктов распада органического вещества и может служить косвенным показателем нефтеносности», — говорит Т. И. Казмина. Невысокое содержание йода в водах нефтяных месторождений палеозоя Урало-Поволжья по сравнению с содержанием его в подземных водах нефтегазовых скоплений более молодых отложений Т. И. Казмина объясняет улетучиванием йода и адсорбцией его породами.

В формировании современных представлений о механизмах накопления йода в подземных водах большую роль сыграли ис-

следования В. В. Красинцевой, подчеркнувшей определяющее значение в концентрировании водорастворенного йода органического вещества пород и термобарических условий его превращений, значение поровых растворов в решении вопросов образования месторождений минеральных и промышленных йодных вод (Красинцева, 1951, 1955; Красинцева и др., 1963).

В работе А. А. Карцева и др. (1954) приводятся сравнительные данные о содержании йода в подземных водах угольных и нефтяных месторождений. В первых оно незначительно (0,1 мг/л, Ткварчели), в нефтяных водах содержание йода достигает десятков миллиграммов в литре, иногда до 100*. А. А. Карцев объясняет это большим содержанием йода в нефтях, чем в углях**, а также гидрогеологической закрытостью нефтяных залежей, препятствующей улетучиванию йода.

В. А. Кротова (1960) рассматривает вопросы использования данных о содержании в подземных водах йода для прогнозирования перспектив нефтегазоносности, приводит многочисленные материалы о содержании этого элемента в подземных водах и рассолах Волго-Уральской нефтеносной области, Западно-Сибирского мегабассейна и Сибирской платформы.

Внимание исследователей привлекла статья Б. А. Бедера (1961), посвященная вопросу использования коэффициента Vg/J в качестве поискового признака на нефть (при величине коэффициента от долей единицы до 30). И хотя последующие исследования не подтвердили поисковое значение этого коэффициента, оживленное обсуждение работы Б. А. Бедера сыграло положительную роль в формировании современных представлений о геохимии йода и его генетическом взаимоотношении с залежами углеводородов.

Вопросы гидрогеохимии и распределения йода в подземных водах, а также проблема использования элемента в качестве показателя нефтегазоносности затрагиваются в работах А. А. Карцева (Карцев и др., 1954; Жданов, Карцев, 1958; Карцев, 1958, 1963, 1972; Карцев, Шугрин, 1964 и др.). А. А. Карцев обращает внимание на пространственно-генетическую связь высококонцентрированных йодных вод с нефтегазоносными бассейнами, высказывает предположение о важной роли динамики подземных вод и возраста гидрогеологических структур в процессах формирования и в распространении вод и рассолов с повышенным содержанием этого элемента.

* Максимальное из известных в пятидесятые годы.

** В последующие годы исследованиями Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1962, 1971а) было установлено, что содержания йода в углях соизмеримы или даже превышают (по средним значениям) содержания йода в нефтях (соответственно $1,24 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}\%$).

Решение многих вопросов геохимии йода связано с именем видного советского геохимика Л. А. Гуляевой. Исследованиями Л. А. Гуляевой и ее сотрудников (Гуляева, 1951, 1953; Гуляева, Иткина, 1962, 1964, 1971а, б; Гуляева и др., 1971; Гурский, Гуляева, 1971; Гуляева, Ковалева, 1971 и др.) впервые определены содержания этого галогена в углях, горючих сланцах, в нормально-осадочных породах и нефтях многих нефтегазоносных бассейнов СССР, сделаны важные выводы о распространении и формах миграции йода в осадочной толще земной коры.

Интересные экспериментальные исследования выполнены Б. Я. Розеном (1951) и некоторыми другими исследователями. В результате была установлена способность йода к абсорбции углем, мономинеральными глинами и осадочными горными породами, причем оказалось, что коэффициент абсорбции увеличивается с температурой и кислотностью водных растворов (Гогоришвили и др., 1961; Кожима, 1960) и уменьшается в присутствии нефтяных кислот и минеральных солей, особенно хлорида кальция (Розен, 1959). В 1970 г. Б. Я. Розеном опубликована монография, посвященная кинетике сорбционных процессов йода и брома на органических и минеральных сорбентах, распространению йода и брома в литосфере, атмосферных осадках и воздухе, биосфере, поверхностных и неглубоко залегающих подземных водах, пресных и минерализованных. Вскользь Б. Я. Розен (1970) касается содержания йода в подземных водах нефтяных месторождений, используя для этого ограниченное количество анализов из работ прошлых лет (Денисович, 1927; Розен, 1943; Казмина, 1951).

Обстоятельная работа, посвященная йодо-бромным водам западных областей Украины, выполнена Г. А. Голевой (1964). Анализируя ионный и газовый состав этих вод, закономерности их распространения в толще осадочных образований, Г. А. Голева приходит к выводу о преимущественной миграции йода совместно с углеводородными газами. В последующие годы (1966—1967) в результате постановки полевых экспериментов на территории Западного Копет-Дага автору настоящей работы удалось существенно уточнить вывод Г. А. Голевой. Было установлено, что водорастворенные формы йода (минеральные и органические) при температуре подземных вод до 35 °С в газовую фазу не переходят*.

* Исследованию были подвергнуты углеводородные газы, спонтанно выделяющиеся из подземных вод с содержанием йода 380 мг/л (Сент-Кердери, скв. 6. Глубина до воды 11 м. Расход газа 0,1 л/сек). Эксперимент заключался в том, что свободно выделяющиеся углеводородные газы в течение 24 часов пропускались через бидистиллят воды (0,3 л). В конце эксперимента наличие йода в бидистилляте зафиксировать не удалось.

Интересные работы по изучению йода в составе донных морских илов и иловых растворов проведены О. В. Шишкиной (Шишкина, Павлова, 1965; Шишкина и др., 1969; Шишкина, 1972 и др.). Материалы исследований О. В. Шишкиной позволили вплотную подойти к решению вопросов об основных источниках и формах миграции йода на стадии донного седиментогенеза, к выяснению прочности и форм связи его с органико-минеральным комплексом осадков и возможного участия этого галогена в процессах нефтегазообразования.

Формирование современных представлений о генезисе и закономерностях распространения йода в подземных водах трудно представить без обстоятельных исследований в области геохимии термальных вод (Щербаков, Смирнова, 1967; Щербаков, 1968; Щербаков и др., 1973, 1974; Кононов, Ильин, 1971 и др.). Установленные А. В. Щербаковым закономерности формирования и распространения горячих и перегретых подземных вод на территории СССР во многом являются справедливыми и для вод, обогащенных йодом. Перспективными для поисков месторождений термальных и, в частности, йодных вод, по мнению А. В. Щербакова (Щербаков и др., 1973), являются «подвижные складчатые пояса или зоны современной или недавно угасшей вулканической деятельности, или сопряженные с ними мобильные геологические структуры (краевые прогибы, межгорные и предгорные впадины), выполненные вулканогенно-осадочными и нормально-осадочными породами. Здесь наблюдается локализация в горных породах ископаемых солей, нефти, газов и органических веществ, способствующих обогащению термальных вод микроэлементами».

Генезису и распространению йодо-бромных вод и рассолов посвящена статья А. И. Поливановой (1968), в которой автор приходит к выводу, что йод «органического происхождения накапливается в подземных водах в результате разрушения органического вещества — процесса, протекающего под воздействием не только биогенных процессов, но и в зоне катагенеза».

Важную роль в изучении гидрогеохимии йода сыграли обстоятельные исследования, выполненные В. М. Швецом и его сотрудниками (Быкова и др., 1969; Швец и др., 1970; Швец, Шилов, 1971; Швец, 1972). С помощью методов химической экстракции, тонкослойной хроматографии и капиллярно-люминесцентного анализа эти исследователи решают вопросы о формах связи йода с органическим веществом и формах миграции его в подземных водах, устанавливают наличие и большое значение в геохимии этого элемента связанных с ним легко летучих водорастворенных органических веществ. В. М. Швецом рассмотрены некоторые возможные процессы и механизмы перехода йода из органико-минерального комплекса

пород в подземные воды, обосновывается формирование скоплений высококонцентрированных йодных вод по механизму, сходному с механизмом аккумуляции нефти.

Значительным событием в истории изучения геохимии и гидрогеологии йода явилось открытие в 1963 г. на территории Западного Копет-Дага подземных вод с уникальными (до 265—470 мг/л) концентрациями этого элемента (Кудельский, Барташевич, 1964; Кудельский, 1966а, 1967, 1968а, 1969б, 1970; Kudel'skiy, 1971). Изучение распространения и химического состава йодных вод Западного Копет-Дага позволило нам установить и теоретически обосновать новую, не известную до того времени модель формирования вод с высоким содержанием этого элемента, соответствующую механизмам жесткого термоллиза рассеянного в породах органического вещества. В результате сравнительного анализа гидрогеологических условий распространения и формирования подземных йодных вод в разрезе разнотипных и разновозрастных нефтегазоносных бассейнов было установлено (Кудельский, Козлов, 1970) влияние геолого-структурных условий на распространение йодо-бромных вод и рассолов, охарактеризованы основные черты гидрогеохимии йода и впервые сформулированы следующие положения:

1. Высокие концентрации йода характерны для вод тех геологотектонических районов, в разрезе которых общая мощность осадочных образований превышает 5 км.

2. Высококонцентрированные подземные йодо-бромные воды связаны с гидрогеологическими бассейнами, приуроченными к крупным переуглубленным геологическим структурам (межгорные впадины, предгорные и эпиплатформенные прогибы, внутриплатформенные впадины) и имеющими внутренние «области питания», располагающиеся в наиболее погруженных частях депрессий.

3. В пределах гидрогеологических бассейнов месторождения (скопления) йодных вод тяготеют к зонам разломов глубинного заложения.

Последующий направленный поиск материалов, количественно (статистически) подтверждающих указанные положения, привел нас к открытию глобальных закономерностей распространения йодных подземных вод в осадочной толще земной коры и позволил на основе этих закономерностей разработать методику прогнозирования промышленной йодоносности подземных вод (см. раздел III).

Интересные экспериментальные исследования процессов взаимодействия йода с различными типами органических веществ, а также распределения йода между фракциями органического вещества горных пород выполнены И. М. Розановой (1967) и А. М. Никаноровым, Н. А. Кузнецовой (1971).

Сведения о химическом составе йодных и йодо-бромных вод и условиях распространения их в пределах отдельных гидрогеологических бассейнов приводятся в работах В. В. Семеновича, Ш. Ф. Мехтиева, Л. С. Балашова, А. Е. Бабинца, К. И. Лукашева, Л. П. Мышкина, Г. В. Богомолова, А. Курбанмурадова, А. Ф. Романиюка, Л. В. Славяновой, Ю. Б. Селецкого, Н. В. Корценштейна, М. Г. Валяшко и А. И. Поливановой, Л. Г. Соколовского, А. В. Кудельского, А. М. Никанорова, Е. В. Пиннекера, Л. Г. Учителевой, В. В. Колодия, А. П. Лаврова, А. С. Тердовидова, Л. Д. Галян, М. И. Зайдельсона, А. И. Чистовского, Е. А. Барс, Л. П. Швая, П. Г. Альтшулера. Особо следует отметить работу И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина (1972), которая содержит обширный материал по распространению йода в подземных водах СССР.

Интересные, хотя и не всегда достаточно представительные, данные о распространении йода в подземных водах и рассолах некоторых нефтегазоносных бассейнов зарубежных стран приводятся в работах М. Ф. Эль-Кики (1964), Бишар Насри Заки (1965), А. Дж. Коллинз (Collins, Egleson, 1967; Collins, 1969), Дж. К. Бентора (Bentor, 1969), Б. Хитчена с соавторами (Hitchon а. о., 1971), С. И. Смирнова (1974) и других исследователей.

4.981
1864

Высоко оценивая значение перечисленных работ в изучении йодных вод, мы вместе с тем должны отметить, что многие аспекты этой проблемы, особенно касающиеся гидрогеохимии элемента, условий формирования и закономерностей распространения высококонцентрированных йодных вод и нефтепоискового значения йода, до настоящего времени освещены были далеко не достаточно. Требовали своего уточнения представления об источниках йода в подземных водах, типах органического вещества горных пород, продуцирующих йод на различных стадиях преобразования осадочных пород, формах миграции элемента в различных геохимических условиях, возможных механизмах формирования его концентрационных аномалий. Недостаточно систематизированными оставались материалы по геохимии йодных вод, отсутствовал анализ действительно достоверных парагенетических и случайных (местных) связей этого элемента с другими компонентами химического и газового состава подземных вод, совершенно не разработан был вопрос о роли минерализации подземных вод и рассолов в концентрировании йода. В опубликованной литературе отсутствовали материалы по региональной гидрогеологии районов распространения йодных вод специфического и аномального состава, геохимии и генезису этих вод. Нерешенными оставались и вопросы о средних содержаниях йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов, о роли мощностей осадочных пород, температур, возраста бассейнов и гидродинами-

ческих условий в накоплении и сохранении концентраций этого элемента в гидросфере осадочной толщи земной коры.

Многочисленные исследования, посвященные изучению распространения и поведения галогенов в земной коре, лито- и гидросфере, почти не касались (за исключением работ Н. А. Плотникова, В. М. Швеца и А. В. Кудельского) вопросов формирования высоких концентраций йода в подземных водах, генезиса месторождений йодных вод и выяснения закономерностей их распространения. Между тем изучение механизмов и физико-химических условий формирования, роли времени, структурно-геологических и гидрогеологических факторов в образовании, сохранении и разрушении, а также в распространении месторождений имеет важное научное и практическое значение для выработки рациональных методов эксплуатации, поисков, разведки и оценки эксплуатационных запасов йодных вод.

Г л а в а 2

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЙОДА В ОБЪЕКТАХ БИОСФЕРЫ, ЛИТОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ

Как установлено исследованиями классиков геохимии Ф. Кларка, В. М. Гольдшмидта, В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, в природе преобладают легкие элементы начала периодической системы Д. И. Менделеева. С возрастанием порядкового номера распространенность их неравномерно уменьшается, причем более интенсивно она убывает для элементов с нечетными порядковыми номерами (правило Оддо — Гаркинса).

Йод — элемент VII группы периодической системы, порядковый номер 53, по выражению А. Е. Ферсмана, — «типичный элемент рассеяния». Его атомная распространенность в космических телах в 6367 раз меньше, чем хлора. В земной коре йода в 425 раз меньше, чем хлора, хотя общее количество его здесь весьма значительно и, по данным А. Е. Ферсмана, достигает 10^{14} т в объеме верхнего 16-километрового слоя планеты. Общее содержание йода в земной коре (выше границы Моховичича), исходя из среднего содержания по А. П. Виноградову ($4 \cdot 10^{-5}\%$), составляет $2 \cdot 10^{15}$ т.

Йод — элемент достаточно редкий, однако, несмотря на весьма низкий кларк ($4 \cdot 10^{-5}\%$), отличительной особенностью этого элемента является его «повсеместность». Йод присутствует буквально везде, даже в сверхчистых, казалось бы, кристаллах горного хрусталя находят незначительное количество йода. «Мы должны принять во внимание, — писал

В. И. Вернадский,— что такие элементы, как J, Вг, Li, принадлежат к очень оригинальной и своеобразной группе 10 химических элементов, проникающих всю земную материю, находящихся во всяком теле, где их ищут. Это так называемые элементы рассеяния» (Вернадский, 1960).

В своей геохимической классификации элементов В. М. Гольдшмидт (1938) выделил самостоятельную группу элементов-биофилов, т. е. элементов, обязательно содержащихся в животных и растительных организмах и без которых существование этих организмов невозможно. В числе первых к группе элементов-биофилов был отнесен йод. «Йод — настоящий биогенный элемент, встречающийся во всех без исключения организмах»,— указывал А. Е. Ферсман (1933). В группу «жизненно необходимых элементов» помещает йод и А. П. Виноградов (1938). Абсолютным органоменом считает йод почвовед В. А. Ковда (Ковда и др., 1959).

Йод в организме человека

Общее содержание йода в организме человека около 25 мг, из них больше половины (~15 мг) входит в состав щитовидной железы — одной из важнейших эндокринных желез, через которую в течение часа проходит вся кровь.

В паренхиме железы содержится прозрачная масса (коллоид), в состав которой входит белок типа глобулина — йодтиреоглобулин. Из продуктов гидролиза йодтиреоглобулина выделено вещество, содержащее свыше 60% йода,— тироксин.

Тироксин поступает из железы в кровь и разносится по всему организму. Вместе с ним в кровь поступают и другие гормоны щитовидной железы: 3, 5, 3'-трийодтиронин и 3,3'-дийодтиронин. Опытами установлено, что щитовидная железа вырабатывает в течение 3 суток 1 мг тироксина, для синтеза которого необходимо 0,65 мг йода, т. е. около 200 мкг в сутки.

Тироксин усиливает обмен веществ в организме, стимулирует рост тканей, активизирует фермент каротиназу, участвующую в синтезе витамина А, а также повышает всасываемость глюкозы в организме и интенсифицирует ее утилизацию.

Йод в воздухе

Рассматривая химический состав тропосферы, В. И. Вернадский (1965) приводит среднее содержание йода, равное ~1 мкг/м³, и отмечает непостоянство этой величины.

Установлено, что минимальные концентрации йода в воздухе свойственны внутриконтинентальным областям, наиболее высокие зафиксированы на побережьях морей и океанов. Это

обстоятельство позволило А. П. Виноградову (1957, 1967) прийти к заключению, что Мировой океан является основным источником йода в атмосфере. Согласно его подсчетам (Виноградов, 1967), среднее содержание йода в атмосфере над океаном $0,5 \text{ мкг/м}^3$, над сушей — $0,01 \text{ мкг/м}^3$.

На территории внутриконтинентальных областей содержание йода в воздухе минимально в пределах горных стран. По мнению некоторых исследователей (Bolin, 1959), йод в атмосфере содержится преимущественно в органической форме. Особенно много йодорганических соединений (йодистый метил и др.) фиксируется в воздухе над выброшенными на берег морскими водорослями (Виноградов, 1967).

Йод в наземной и пресноводной растительности

Содержание йода в наземной растительности варьирует в очень широких пределах ($n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$) и зависит преимущественно от концентрации элемента в почвах и грунтовых водах районов произрастания.

Зависимость концентрации йода в наземной растительности от содержания его в почвах и воде позволила некоторым исследователям (Гуляева, Иткина, 1962; Мун, Бектуров, 1971 и др.) считать, что растения суши не концентрируют йод относительно среды произрастания. Другого мнения придерживался Л. С. Селиванов (1939, 1944). К выводу о концентрировании йода наземной растительностью пришел и В. И. Гуревич (1963). Этим исследователем установлено, что содержание йода в листьях ивы, осоки, в сфагновом мху составляет $(500\text{—}4200) \cdot 10^{-4}\%$ на золу, в то время как в месте произрастания содержание йода в воде не превышает $(14\text{—}20) \cdot 10^{-4}\%$, а в водорастворимой части поглощенного комплекса грунтов — $4 \cdot 10^{-4}\%$. В. И. Гуревич, так же как и Л. С. Селиванов, считает, что стабилизация йода торфяниками происходит не только в стадии диагенетической сорбции, но и при жизни торфообразующих растений.

В пресноводных растительных организмах содержание йода составляет $(40\text{—}80) \cdot 10^{-4}\%$ (Виноградов, 1945).

Йод в почвах

Как следует из обширной сводки, помещенной в работе А. П. Виноградова (1957), содержания йода в почвах разных стран и континентов варьируют в очень широких пределах — от $5 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-3}\%$.

Рассматривая почвы как продукт гипергенного преобразования подстилающих горных пород, исследователи отмечают их относительное обогащение йодом по сравнению с субстра-

том. Одним из основных источников йода является атмосфера и атмосферные осадки. Согласно подсчетам А. П. Виноградова (1957), в 1 м³ дождевой воды содержится около 1—2 мг йода, а на 1 м² поверхности почв в течение года выпадает 0,9—5 мг йода (9—50 г на 1 га).

Другим источником йода в почвах является растительный опад. По данным А. П. Виноградова (1957), вместе с отмершей растительностью привносится около 1 мг йода на 1 м² почв в течение года.

Разные типы почв резко различаются по содержанию этого элемента, причем наибольшие количества йода в почвах мелкодисперсных, обогащенных глинистыми частицами, а также гумусированных почвах и торфах.

Количество водорастворенного и прочно связанного, недоступного растениям йода зависит от характера почв. По данным разных авторов (Виноградов, 1957), растворимая часть может составлять от 1,6 до 90,79% общего количества йода в почвах.

Йод в почвах находится в основном в виде йодидов. При очень высокой рН в присутствии окислителей (Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) J^- может переходить в более окисленную форму JO_3^- *. В кислой среде происходит окисление J^- с образованием J_2 , поступающего в атмосферу: $2\text{J}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{J}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$.

Нерастворимая часть йода почв, по предположению А. П. Виноградова (1957), входит в решетку алюмосиликатов.

Йодорганические соединения почв изучены недостаточно.

Йод в речных и неглубоко залегающих пресных грунтовых водах

Содержание йода в речных водах (Коновалов, 1959) варьирует в очень широких пределах — от 3,3 до $42,4 \cdot 10^{-7}\%$ **. Причем повышенные концентрации этого элемента, как правило, связаны с водами рек, бассейны которых в той или иной мере дренируют территории крупных нефтегазоносных провинций (Днепр, Дон, Кубань, Кура, Урал, Лена и др.).

Сопоставимые с речными концентрации йода свойственны пресным неглубоко залегающим грунтовым водам. Так, в колодезных питьевых водах Марийской АССР йода содержится $(0,01—2,58) \cdot 10^{-7}\%$ (Драгомирова, 1944), в грунтовых водах Белоруссии — от $2 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ (Лукашев и др., 1960), в колодезных и родниковых водах Полесья — $6,6 \cdot 10^{-7}$ (Остапе -

* В природе йод в виде JO_3^- встречается в залежах селитры в пустынях Атакама и Чукикамата (Чили).

** Допустив, что удельный вес воды $\gamma = 1 \text{ г/см}^3$, можно принять содержание йода равным 3,3—42,4 мкг/л.

ня, 1960), Новой Зеландии — $2 \cdot 10^{-6}\%$ (Hercus a. o., 1925). Предельные концентрации йода в грунтовых и поверхностных питьевых водах Советского Союза и других стран флуктуируют обычно от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-6}\%$. Для питьевых вод континентальной Европы В. М. Гольдшмидт (1938) приводит концентрации 0,3—5,0 мг/л. Среднее содержание йода в речных водах составляет 0,0018 мг/л (Goldschmidt, 1954).

Минимальные концентрации элемента в поверхностных и грунтовых водах отмечаются в высокогорных областях (менее $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-8}\%$).

Йод в водах и осадках озер. Иловые растворы

Изучая гидрохимию озер Казахстана, А. И. Мун установил, что средние содержания йода в пресных и солоноватых водах варьируют от 0,06—0,42 (Казахское нагорье) до 0,51—0,78 мг/л (Прииртышье). В водах соляных озер содержания йода значительно выше (Казахское нагорье — 0,24—0,85 мг/л, Кулундинская степь — 0,33—2,25, Прииртышье — 0,2—2,36 мг/л).

Приведенные здесь средние числа показывают, что в озерных водоемах Казахстана йода значительно больше (в 1,27—45,4 раза), чем в водах океана (0,052 мг/л). В донных осадках озер содержание йода варьирует в широких пределах — от $(1,5—2,1) \cdot 10^{-3}\%$ в осадках пресноводных до $(2,6—3,2) \times 10^{-3}\%$ в осадках солоноватых озер. Наибольшие концентраций — $(5—6) \cdot 10^{-3}\%$ — характерны для пресноводных сапропелей (Мун, Бектуров, 1971). Средние содержания йода в иловых растворах пресноводных озер 0,15—0,52 мг/л, соляных — от 0,79 до 1,6 мг/л.

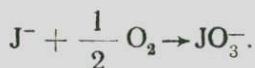
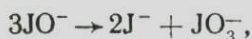
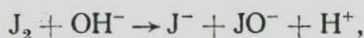
Йод в водах океанов и морей

Среднее количество йода в океанической и морской воде близко к $5 \cdot 10^{-6}\%$ и 0,052 мг/л (Виноградов, 1967). В воде внутренних опресненных морей, а также в прибрежных областях океанов содержание йода, как правило, ниже, чем в водах открытого моря. Вместе с тем следует ожидать, что в районах активной деятельности подводных вулканов содержание йода в воде может эпизодически резко повышаться. В качестве примера можно указать на чрезвычайно высокие (16,76 мг/л) концентрации йода, зафиксированные автором в прибрежных водах юго-восточного Каспия — района активной деятельности подводных грязевых вулканов Кеймир-Чижиш-лярской (Гасанкулийской) группы.

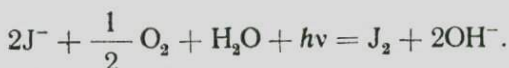
В морской воде присутствуют только минеральные формы йода. Большая часть из них (до 73—80%) (Barkley, Thomp-

son, 1960; Сугавара, 1965 и др.) представлена йодатами, меньшая — йонидами. Существует мнение (Johannesson, 1958), что именно йодатам обязана морская вода своими бактерицидными свойствами*.

К. Сугавара (1965) отмечает, что содержание йодидов в водах всех океанов примерно одинаково, а общее количество йода ($J^- + JO_3^-$) подвержено весьма заметным колебаниям. Поскольку JO_3^- в условиях океанической воды соединение достаточно прочное, колебания в содержании общего количества йода объясняют (Johannesson, 1958) наличием в воде промежуточных продуктов окисления J — гипойодита (HOJ):



Часть йода, содержащегося в водах океана, теряется с его поверхности в виде свободного, причем потери возрастают под влиянием ультрафиолетовых лучей:



Другая часть содержащегося в морской воде йода извлекается и концентрируется морскими организмами (животными и растительными). По мере отмирания этих организмов их детрит опускается на морское дно, формируя органическую часть морских осадков и принося в них органо-минеральные соединения йода.

Йод в морских растениях

Содержание йода в крупных многоклеточных морских растениях варьирует в весьма широких пределах (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}\%$ на свежее вещество), причем в красных и бурых водорослях обычно йода больше, чем в зеленых.

Высокими содержаниями йода отличается и другая группа морских водорослей — фитопланктон. Это преимущественно одноклеточные диатомовые, в меньшей степени сине-зеленые, жгутиковые, перидиниен.

В составе растений — концентраторов йода преобладают (60—99%) его минеральные формы. Большая часть не связан-

* По мнению В. О. Мохнача (1962), антимикробные свойства йода связаны с ионом J^+ .

ного в органические комплексы йода находится в виде йодидов, меньшая — в виде йодатов.

Как показали эксперименты с использованием радиоактивного изотопа J^{131} (Shaw, 1959), йод из морской воды извлекается водорослями преимущественно в виде НЮ.

Йод в морской фауне

Энергичными концентраторами йода являются морские беспозвоночные (губки, кораллы, черви), рыбы и многие другие организмы. Наибольшие из известных концентраций йода в живом веществе связаны со скелетным образованием (спонгином) некоторых разновидностей губок и достигают 8,5% (Дмитриев, Скворцов, 1953). Значительными содержаниями этого элемента отличаются кораллы *Gorgonidae* ((200—7790) · 10⁻⁴%), рифообразующие *Aeropora varia* (2,47 · 10⁻⁴), *Corallium rubrum* (44 · 10⁻⁴%).

Большое количество йода — до (0,5—1) · 10⁻⁴% — способны концентрировать в своем организме некоторые представители рыб (*Gadus morrhua* и др.), причем содержание йода в них во многом зависит от уровня концентрации элемента в планктоне — повседневном рационе рыб.

Йод в составе живого вещества морских организмов находится преимущественно в виде органических комплексных соединений. Содержание йода в неорганической форме обычно не превышает нескольких процентов от общего количества этого элемента в живом веществе, реже нескольких десятков процентов.

Йод в морских организмах находится в тирозинах и тироксине (Мохнач, 1962). В щитовидной железе рыб этот элемент фиксируется в составе дийодтирозина.

Йод в морских осадках, илах и иловых растворах

Среднее содержание йода в донных отложениях морей и океанов, по данным О. В. Шишкиной и др. (1969), составляет 5,34 · 10⁻³%*. Наименьшие концентрации этого элемента связаны с известковистыми осадками (от 1,63 · 10⁻³ до 3,98 · 10⁻³% при среднем 2,94 · 10⁻³%) и красными глубоководными глинами (2,88 · 10⁻³%), максимальные — с серыми глинистыми образованиями (среднее содержание 12,99 · 10⁻³%).

Высокие концентрации йода отмечаются в осадках, обогащенных органическим веществом. Осадки эти свойственны преимущественно мелководным окраинным областям Океана,

* В более поздней работе (Павлова, Шишкина, 1973) среднее содержание йода в осадках Океана принимается равным 8 · 10⁻³%.

открытым и внутриконтинентальным морям. По данным А. П. Виноградова (1939), в илах Каспийского моря содержится $10,9 \cdot 10^{-3}\%$ йода, Черного— $2,99 \cdot 10^{-3}$, Карского— $6,25 \cdot 10^{-3}$, Белого— $4,8 \cdot 10^{-3}$, Баренцева—до $29,7 \cdot 10^{-3}\%$. Еще более значительные концентрации йода были обнаружены (Шишкина, 1972; Павлова, Шишкина, 1973) в осадках континентального склона и дна Японского желоба ($39,8 \cdot 10^{-3}\%$ —2110 м, $(14,2—17,4) \cdot 10^{-3}\%$ —7430 м), шельфа Чили ($(36—39) \times 10^{-3}\%$) и Перуано-Чилийского желоба ($6,1 \cdot 10^{-2}\%$ —5920 м).

Наиболее значительные концентрации йода, достигающие 0,19% на сухой вес, обнаружены при изучении донных осадков шельфа Юго-Западной Африки (Price, Calvert, 1973). Высокими концентрациями йода отличаются также осадки, в гранулометрическом составе которых преобладают тонкие фракции ($\leq 0,01$ мм). Впервые эта закономерность была подчеркнута А. П. Виноградовым (1939).

В распределении йода в вертикальном разрезе морских осадков наблюдается тенденция к уменьшению содержания йода с глубиной. Уменьшение концентрации йода в твердой фазе осадков сопровождается, как правило, его накоплением в составе иловых (поровых) вод. Количество йода, которое переходит в иловую воду и поровые растворы, варьирует в очень широких пределах (от долей процента до 60% и более относительно концентрации в твердой фазе).

Среднее содержание йода в иловых водах около $7 \cdot 10^{-4}$ г/кг, что более чем на порядок выше его концентрации в морской воде ($5 \cdot 10^{-5}$ г/кг). Наиболее низкие содержания йода в иловых водах ($\sim 7 \cdot 10^{-5}$ г/кг) соответствуют содержаниям его в морской воде.

Йод в рассолах внутриконтинентальных эвапоритовых бассейнов

Повышенные концентрации йода свойственны не только пресноводным и солоноватоводным озерным водоемам, но и рассолам глубокого испарения—рапе внутриконтинентальных эвапоритовых бассейнов. Так, в 1935 г. А. И. Косыгиным были обнаружены уникальные, достигающие 570—1880 мг/л, концентрации йода в испаряющихся кратерных озерах грязевых вулканов Западной Туркмении. Несколько позже К. П. Буланов (1939) сообщает о высоком содержании йода в рапе Беюк-Шора. В соляных озерах юга Украины Е. С. Бурксер находит йод в количестве $n \cdot 10^{-5}$ — $10^{-4}\%$.

В вертикальном гидрохимическом разрезе эвапоритовых бассейнов содержание йода подвержено заметным колебаниям. Как показали исследования Г. С. Седельникова и Г. М. Андриясовой (1968), среднее содержание йода в поверх-

ностных рассолах Кара-Богаз-Гола составляет $3,2 \cdot 10^{-5}\%$, в придонных (глубина 2,3—4 м) — $2,5 \cdot 10^{-5}\%$, т. е. почти в 1,3 раза меньше. Обеднение придонных рассолов йодом объясняется адсорбцией этого элемента донными осадками, а также опускающимися на дно частицами минерального и органического происхождения. Примечательно в этой связи высокое содержание водорастворимого йода в илах ($(3,3—7,5) \cdot 10^{-4}\%$), превышающее в 15—20 раз концентрации этого элемента в рассолах залива (Седельников, Андриясова, 1968).

Содержание йода в межкристалльных погребенных рассолах береговых соляных пластов залива выше, чем в рассолах Кара-Богаз-Гола, и составляет $(4,1—6,2) \cdot 10^{-5}\%$. Высокие концентрации йода в межкристалльных рассолах антропогенных солевых отложений характерны и для других районов аридной зоны (Соколовский, 1966).

Обращает на себя внимание повышенное содержание йода (2,65 мг/л) в рассолах котловины № 2. Происхождение этой аномалии объясняется последовательным испарительным концентрированием межкристалльных рассолов и морской воды сначала в эксплуатационном озере № 8 (до $7,8 \cdot 10^{-5}\%$), затем, после кристаллизации мирабилита, в озере № 4 (до $9,6 \cdot 10^{-5}\%$) и, наконец, в котловине № 2, где содержание йода в рапе возрастает до $21,3 \cdot 10^{-5}\%$ (2,65 мг/л).

Участие обогащенных йодом межкристалльных рассолов в формировании аномальной для района Кара-Богаз-Гола концентрации йода в рапе котловины № 2 свидетельствует о том, что накопление этого элемента в рассолах глубокого испарения вполне возможно при наличии ощутимых его количеств в исходных водных растворах. Вывод этот подтверждается результатами изучения процессов естественного упаривания нефтяных йодо-бромных вод и рассолов.

Так, исследованиями Л. М. Мальцева (1960) показано, что в результате испарительного концентрирования попутных йодных вод Небитдагского нефтяного месторождения происходит накопление в них йода, причем коэффициент относительного концентрирования ($J \cdot 10^5/M$) имеет тенденцию к увеличению вплоть до минерализации рассолов 290—300 г/л.

Накопление йода в морских упаривающихся водах подтверждается экспериментальными исследованиями И. К. Жеребцовой, Н. Н. Волковой (1966), М. Г. Валяшко и др. (1969).

По мере испарительного изотермического сгущения воды Черного моря содержание йода возрастает до 5,29 мг/л. В природных условиях йод в остаточных растворах — продуктах испарительного концентрирования йодных подземных вод — может накапливаться в количестве до 666—1808 мг/л (Кудельский, Козлов, 1970) и выше. Однако в условиях хорошо аэрируемых соляных озер или водоемов типа Кара-Богаз-Гола с

очень ограниченным глубинным питанием йодными водами не наблюдается значительного концентрирования йода в рапе. Потери йода из рассолов глубокого испарения этих водоемов происходят, с одной стороны, вследствие окисляемости йода (HCO_3^- , кислородом воздуха) до свободного с дальнейшей его эмиграцией в атмосферу, с другой стороны — вследствие увеличения степени адсорбции йода солевыми осадками и гидроокисями тяжелых металлов, выпадающими из рассолов (Седельников, Андриясова, 1968).

Таким образом, приведенные материалы свидетельствуют о том, что накопление йода в воде испаряющихся морских лагунов может достигать первых единиц миллиграммов на 1 л. Более значительному концентрированию йода препятствуют процессы его окисления до молекулярного с дальнейшим улетучиванием в атмосферу, а также связывание йода органо-минеральным и солевым комплексом осадков. Весьма значительные концентрации йода (до 20—1800 мг/л) фиксируются в испаряющихся рассолах тех водоемов, в питании которых принимают участие глубинные йодные и йодо-бромные воды. В этих случаях потери йода в результате улетучивания в атмосферу и связывания в осадках несопоставимо малы по сравнению с поступлением его в испарительные бассейны.

Йод в вулканических эксгаляциях и термальных водах областей современного вулканизма

Содержание йода в вулканических эманациях варьирует от следов до 4,5 мг/л. Fumihiro (цит. по А. П. Виноградову, 1967) в конденсатах пароводяных смесей японских вулканов нашел 1,12 мг йода на 1 кг H_2O .

Помимо йода в составе конденсатов фумарол присутствуют хлор (преобладает), бром и фтор, соединения бора, серы, кремния и фосфора, закисного железа и др. Конденсированные водные растворы отличаются довольно высокой минерализацией (от первых граммов на 1 л до 11—72 г/л) и очень низкой кислотностью ($\text{pH} < 2-3$).

Имея в виду высокую температуру газоводяных струй (180—400 °С и выше), можно предположить, что миграция йода осуществляется в виде HI .

Значительное количество йода поступает на дневную поверхность совместно с твердыми продуктами извержений. Так, в лаве Везувия Дж. Стокласа (цит. по К. У. Корренсу, 1958) обнаружил $1 \cdot 10^{-4}\%$ йода, а в кристаллах хлористого аммония из друзовых полостей в лаве содержание йода оказалось равным $1,28 \cdot 10^{-4}\%$. Примерно такое же количество йода ($1 \cdot 10^{-4}\%$) Дж. Стокласа установил в инкрустациях серы, гипса и квасцов в сольфатарах района Неаполя.

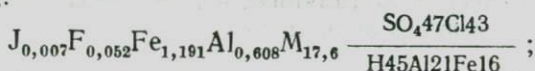
Следы йода обнаружены Л. А. Башариной (1958) в вытяжках из свежего пепла вулкана Безымянного.

Немногочисленными анализами йод устанавливается в термальных водах источников областей современной вулканической деятельности. Его содержание обычно не превышает 0,1—1 мг и только в отдельных случаях достигает 3—7 мг/л.

По своему химическому составу йодсодержащие термальные воды обычно сульфатные и сульфатно-хлоридные алюминево-железистые с высоким и очень высоким содержанием недиссоциированных молекул кремневой кислоты и протонированного водорода. Отличаются низкой кислотностью (преимущественно $pH < 2-3,5$) и минерализацией, не превышающей первых граммов, реже десятков граммов на 1 л.

Для вод, циркулирующих в достаточно мощных толщах осадочных пород, характерны хлоридный натриевый состав, наличие в составе анионов гидрокарбонат-иона, повышенные минерализация и кислотность (например, источники Стимбот, Блек-Граулер, Норрис, Ключевские, Осочные, ручей в кальдере Заварицкого).

Наибольшее из известных автору содержание йода (7 мг/л) связано с водами Верхне-Юрьевского источника, берущего начало в основании северо-западного склона вулкана Эбеко (о. Парамушир) из вулканических гидротермально-измененных пород:



$T = 95^\circ C$, pH 0,86. Дебит источника 3 л/сек («Каталог...», 1969; Селецкий, Швец, 1970).

Йод в изверженных горных породах

Распределение йода в изверженных интрузивных и эффузивных породах изучалось Т. Фелленбергом (Fellenberg, 1924) и Р. Филби (Filby, 1965). По данным этих авторов, содержание йода в магматических породах колеблется в пределах $(0,07-0,55) \cdot 10^{-4}\%$ и только в одном случае (базальт из коллекции Р. Филби) повышается до $0,98 \cdot 10^{-4}\%$.

В 1972 г. Г. Д. Афанасьевым с соавторами (Афанасьев и др., 1972) опубликованы материалы, касающиеся аномально высокого (для ультраосновных пород) содержания йода в гипербазитах Беденского серпентинитового массива (Северный Кавказ).

Содержание йода в липаритах $0,52 \cdot 10^{-4}\%$, метаморфизованных песчаниках $0,64 \cdot 10^{-4}$, листовниках $1,24 \cdot 10^{-4}$, филлитах $(1,72-2,08) \cdot 10^{-4}$ и в серпентинитах от 0,6 до $3,96 \cdot 10^{-4}\%$. По

сравнению со средним содержанием йода в ультраосновных породах указанные концентрации являются аномально высокими. По мнению авторов (Афанасьев и др., 1972), формирование этих концентраций связано с миграцией йода (а также хлора, брома * и углерода) по тектонически ослабленным зонам, примыкающим к глубинному Лабино-Кубанскому разлому.

Среднее содержание йода в изверженных породах В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954) оценивал в $0,3 \cdot 10^{-4}\%$. Близкие этой величине содержания ($0,5 \cdot 10^{-4}\%$) указываются К. К. Турекьяном и К. Х. Ведеполем (Turekian, Wedepohl, 1961), а также А. П. Виноградовым.

Йод в осадочных породах

Наименьшими концентрациями йода отличаются песчаники. Среднее содержание этого элемента в песчаниках из различных районов Волго-Уральской области варьирует от 0,05 до $(0,16-0,17) \cdot 10^{-3}\%$ (Иткина, 1955, 1958; Иткина, Лыгалова, 1962). Определенные методом нейтронной активации содержания йода в песчаниках из некоторых районов США и Германии (Beskeg а. о., 1972) не превышают $(0,0068-0,014) \times 10^{-3}\%$.

Максимальные из известных в настоящее время для горных пород содержания йода установлены В. Дж. Беккером с соавторами (Beskeg а. о., 1972) в глинистых песчаниках — $(3,76 \pm \pm 0,05) \cdot 10^{-3}\%$ и кальцинированных сланцах — $(3,8 \pm 1,0) \times 10^{-3}\%$ **. Содержания йода в терригенных образованиях других генетических типов в пределах $(0,02-1,3) \cdot 10^{-3}\%$.

Средние концентрации йода в терригенных горных породах М. К. Хорн и Дж. А. С. Адамс (Horn, Adams, 1966) определяют равными для песчаников $0,375 \cdot 10^{-3}\%$, для сланцев — $0,44 \cdot 10^{-3}\%$.

Установленная А. П. Виноградовым (1939) связь высоких содержаний йода с иловыми осадками, обогащенными органическим веществом, и тонкодисперсными ($\leq 0,01$ мм) фракциями, несомненно, свойственна и осадочным терригенным породам. Однако выявление закономерных связей между концентрацией йода и содержанием в горных породах $S_{орг}$ и глинистых частиц зачастую затруднено рядом обстоятельств из истории формирования пород и рассеянного в них органического вещества. Вот почему попытки установить прямые кор-

* По определениям М. М. Тихомировой, содержание брома в липаритах бассейна р. Баксан составляет $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ (Афанасьев и др., 1972).

** Содержание йода, превышающее указанное, установлено М. Э. Косгровым (Cosgrove, 1970) в битуминозном киммериджском сланце «Coal», а также Л. А. Гуляевой и Т. А. Ковалевой (1971) в кукерсите.

реляционные связи между содержанием йода, $C_{орг}$ и гранулометрическим составом осадочных пород без учета термобарических условий их формирования и множества геохимических постседиментационных процессов далеко не всегда успешны. По этому поводу Е. С. Иткина и В. Н. Лыгалова пишут, что «при содержании $C_{орг}$ до 5% не намечается зависимости содержания йода в породах от содержания $C_{орг}$ и только при значительных повышениях $C_{орг}$ (свыше 5%) можно констатировать и повышение содержания йода» (Иткина, Лыгалова, 1962).

Одной из причин различного содержания йода в литохимически однотипных породах при близких концентрациях в них $C_{орг}$ является, по-видимому, различие в характере органического вещества, в степени его превращенности. Об этом свидетельствуют результаты исследований распределения йода в горючих сланцах Л. А. Гуляевой и Т. А. Ковалевой (1971). По их данным, содержание йода в кашпирском и сузакском горючих сланцах $(0,22-0,3) \cdot 10^{-3}\%$ не выходит за пределы $(0,02-1,7) \cdot 10^{-3}\%$, установленные для битуминозных и горючих сланцев (Сауер, 1930; Корренс, 1958; Иткина, Лыгалова, 1962; Cosgrove, 1970). И только в ордовикском кукерсите из месторождения Кохтла-Ярве содержание йода достигает огромной величины — $24,2 \cdot 10^{-3}\%$.

На основании сопоставления характера и степени преобразованности органического вещества всех трех изученных сланцев Л. А. Гуляева и Т. А. Ковалева пришли к выводу, что «чем меньше разложено и преобразовано органическое вещество породы, тем больше йода оно в себе сохраняет» (Гуляева, Ковалева, 1971).

Высокие концентрации йода обнаружены М. Э. Косгровом (Cosgrove, 1970) в битуминозных киммериджских сланцах побережья Дорсет (Англия). При среднем содержании $1,7 \times 10^{-3}\%$ максимальные достигают $3,4 \cdot 10^{-3}\%$, а в музейном образце «Coal» — даже $7,2 \cdot 10^{-3}\%$. Содержание $C_{орг}$ в киммериджских сланцах варьирует от 15,3 до 71,4%, причем между $C_{орг}$ и йодом намечается тесная корреляционная связь ($r = 0,82$) (Cosgrove, 1970).

Первые определения йода в хемо-биогенных породах выполнены Т. Фелленбергом (Fellenberg, 1924).

В железных рудах среднего триаса из Вассеральфингена (Вюртемберг) Э. Вильке-Дорфурт (цит. по Корренсу) нашел $(0,17-0,195) \cdot 10^{-3}\%$ йода.

Определениями Е. С. Иткиной (1955, 1958), Г. В. Бунаковой (1959), Е. С. Иткиной и В. Н. Лыгаловой (1962), Л. А. Гуляевой и др. (1971), В. Дж. Беккера с соавторами (Вескер а. о., 1972) установлено, что содержание йода в известняках варьирует от следов до $0,61 \cdot 10^{-3}\%$. В некоторых

разновидностях кремнистых известняков и пещего мела обнаружены очень высокие содержания этого элемента — от $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$ до $(2,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}\%$.

Согласно Дж. Реберу (Roeber, 1938) соляные породы различной степени чистоты содержат от 0 до $0,005 \cdot 10^{-3}\%$ йода. Содержание йода в ангидритах, сильвине, галите и карналлите варьирует от $0,0015 \cdot 10^{-3}$ до $0,036 \cdot 10^{-3}\%$. В чилийской селитре из Офисина-Альянза содержится около $47 \cdot 10^{-3}\%$ NaI и $33 \cdot 10^{-3}\%$ NaIO_3 (Корренс, 1958). Среднее содержание йодида в месторождениях калийной селитры в Чили оценивается в $40 \cdot 10^{-3}\%$ (Tower, Brewer, 1964).

Среднее содержание йода в соляных отложениях принимается равным $0,08 \cdot 10^{-3}\%$ (Goldschmidt, 1938).

Йод в каустобиолитах

Содержание йода в торфе в зависимости от условий формирования, состава исходной биомассы и степени ее превращенности колеблется от $0,005 \cdot 10^{-3}$ до $4,1 \cdot 10^{-3}\%$. Весьма значительные концентрации йода ($1,7 \cdot 10^{-3}$ — $24,2 \cdot 10^{-3}\%$) установлены в битуминозных и горючих сланцах.

Согласно немногочисленным данным Кехлера, приведенным в сводке К. У. Корренса (1958), содержание йода в бурых и каменных углях колеблется от $0,09 \cdot 10^{-3}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}\%$. Более значительные концентрации этого элемента (до $2,29 \times 10^{-3}\%$) зафиксированы Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1962) в каменном угле из разрезов Кузбасса, Донбасса и Ангрена (всего 20 образцов). Концентрация йода в изученных образцах варьирует от $0,31 \cdot 10^{-3}$ до $2,29 \cdot 10^{-3}\%$, среднеарифметическое содержание $1,24 \cdot 10^{-3}\%$.

Для правильного понимания геохимии и круговорота йода в природе, его роли и места в процессах нефтегазообразования, а также обоснованного использования его в качестве одного из критериев оценки перспектив нефтегазоносности особый интерес представляют материалы, касающиеся распространения этого элемента в РОВ пород и в нефтях.

Данные о содержании йода в рассеянном в породах органическом веществе немногочисленны и ограничиваются единичными определениями С. Н. Максимовой (1939, 1962). Концентрации этого элемента в РОВ (твердые битумы по С. Н. Максимовой), установленные методом ультрафиолетовой спектроскопии в сочетании с рядом химических реакций, колеблются в пределах от следов до $6 \cdot 10^{-3}$ — $35 \cdot 10^{-3}\%$.

Спектрально-химическое изучение РОВ в ультрафиолетовой области показало органический характер йода и позволило С. Н. Максимовой (1962) доказать, что йодпроизводные (монойодпроизводные) рассеянного в горных породах органи-

ческого вещества принадлежат углеводородным неароматическим рядам. Содержание йодзамещенных неароматических углеводородов в небитумоидной фракции РОВ значительно превосходит содержание их в битумоидах.

Специальные эксперименты, выполненные С. Н. Максимовой (1962), позволили установить, что йодпроизводные, заключающие до 8 атомов углерода, легко перегоняются со спиртом и с гептаном. Йодзамещенные РОВ в таких отгонах представлены, как правило, слабее, чем в остатке. Сравнительно легко йодпроизводные РОВ перегоняются лишь с более высококипящими жидкостями. В органическом веществе из девонских отложений и осадочных образований угленосной свиты (С^h) Песчаного Умета (Саратовская область) С. Н. Максимовой обнаружен дийодтирозин (Максимова, 1962).

Начало изучению йода в нефтях положено спектроскопическими исследованиями С. Н. Максимовой (1939, 1962). Из 108 проб нефтей, подвергнутых анализу, йод был обнаружен в 77. Содержание его варьировало от следов до $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Несколько большие концентрации ($2 \cdot 10^{-3}\%$) йода установлены М. Г. Валяшко с соавторами (Валяшко и др., 1965) в нефтях Иркутского амфитеатра и Предкавказья. В нефтях месторождения Норю (Грузия) В. И. Хухия (1954) обнаружил $(0,37-0,85) \cdot 10^{-3}\%$ йода.

Крупные исследования распространения йода в нефтях СССР выполнены Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971а). Методом разложения навески нефти расплавленным едким калием в герметичных никелевых микробомбочках при температуре $800-850^\circ$ (Гуляева, Иткина, 1971б) йод был определен в 42 пробах нефти из месторождений Куйбышевской области, Татарской и Башкирской АССР, Предкавказья, Азербайджана и Восточной Сибири. Содержание его колеблется в пределах $0,24 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3}\%$ при среднем $0,72 \cdot 10^{-3}\%$.

Исследованиями С. Н. Максимовой (1962) установлено, что йод в нефтях связан главным образом с углеводородными компонентами. В противоположность соотношениям, характерным для рассеянного в породах органического вещества, низкомолекулярные йодпроизводные углеводородов нефтей превосходят по содержанию более высокомолекулярные. Обнаруженные в нефтях йодзамещенные обладают значительной летучестью и при перегонке спиртовой или гептановой вытяжки из нефти полностью переходят в отгоны.

В большинстве случаев (31 из 59) йодпроизводные нефтей принадлежат неароматическим рядам углеводородов. Йодпроизводные ароматических рядов обнаружены (Максимова, 1962) в 8 пробах нефтей (нефть артинских отложений Чусовских Городков, юрских отложений Искине и пермо-триаса

Джаксымая). В 20 пробах (33,9%) неароматические йодпроизводные найдены в смеси с ароматическими.

Говоря об источнике йода в нефтях, С. Н. Максимова связывает его с фракцией низкокипящих нафтеновых углеводородов. Что же касается йодсодержащих нефтяных углеводородов, то их образование происходит в результате вторичного синтеза за счет углеводородов, в боковых цепях которых количество атомов углерода не превышает 4 (Максимова, 1962).

В нефти из девонских отложений Соколовой Горы (Саратовская область) С. Н. Максимовой обнаружен дийодтирозин. Вывод С. Н. Максимовой (1962) о связи йода нефтей преимущественно с углеводородными компонентами в последнее время косвенно подтвержден Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971а), установившими отсутствие коррелятивных зависимостей между содержаниями йода и смолисто-асфальтеновых компонентов в нефтях СССР.

Йод в глубоких подземных водах и рассолах

Содержание йода в подземных водах и рассолах варьирует в очень широких пределах — от следов до 450—1400 мг/л, или $(3,86—12,7) \cdot 10^{-2}\%$. Наиболее обогащенные йодом подземные воды и рассолы отмечаются в разрезе нефтегазоносных бассейнов. Детальная характеристика йодсодержащих подземных водных растворов приводится далее (раздел II).

Йод в поровых растворах

Как показали исследования Г. В. Бунаковой (1968), содержание йода в поровых растворах (ПР) палеогеновых песчаников Кавказских минеральных вод (Кисловодск, Ессентуки, Пятигорск) достигает 22,2 мг/л, что больше чем в два раза превышает содержание его в водах этих отложений (9,9 мг/л). Такой же порядок соотношения концентраций йода в ПР (15—20 мг/л) и пластовых водах (в среднем 10 мг/л) установлен Г. А. Алиевой (1968) при изучении мезозойских отложений Прикумской нефтеносной зоны (Дагестан). Очень высокие содержания йода (80—81 мг/л) обнаружены автором настоящей работы в поровых растворах надсолевых данково-лебединских (D_3^2) глин в разрезе Октябрьской площади Припятской впадины.

Наряду с высокими концентрациями йода в ПР, во много раз превышающими его содержание в водах пластовых, исследователям известны районы, в разрезе которых ПР крайне бедны йодом. В качестве примера можно привести материалы В. В. Красинцевой и др. (1963), установивших, что содержа-

ние йода в ПР плиоценовых отложений Западно-Туркменской впадины в шесть раз ниже (в среднем 5 мг/л), чем в пластовых водах. Столь же низкие концентрации йода (2—5 мг/л) установлены Е. А. Казинцевым (1968) в ПР майкопских отложений Восточного Предкавказья, Я. А. Хаджакулиевым с сотрудниками в ПР нижнемеловых и юрских отложений Амударьинской депрессии и нами в растворах ряда образцов горных пород осадочной толщи Припятской впадины.

ПР, несомненно, являются весьма активными растворителями в системе природных вод и представляют собой среду первичной аккумуляции и перераспределения химических элементов. Однако, принимая это положение, следует помнить, что далеко не всегда ПР *in situ* являются источником йода в составе гравитационно-подвижных пластовых вод (плиоцен Западно-Туркменской впадины, майкоп Предкавказья и др.). Во многих случаях происхождение высококонцентрированных йодных вод более сложно и может быть установлено только на основе всестороннего изучения геологического строения, гидрогеологии и истории развития бассейна.

Г л а в а 3

О КРУГОВОРОТЕ ЙОДА В ПРИРОДЕ

Первая схема круговорота йода в природе была предложена академиком А. П. Виноградовым в 1939 г. (рис. 1). Общий геохимический цикл йода складывается из множества микроциклов — малых круговоротов элемента в различных природных объектах.

Земная кора. Планетарным первоисточником йода, как и множества других химических элементов, является вещество мантии. В результате дегазации и геохимической дифференциации этого вещества йод накапливается в горных породах земной коры и в подземной гидросфере, вместе с вулканическими дымами и твердыми продуктами извержений поступает на дневную поверхность и в морские бассейны.

Один из наиболее мощных механизмов выноса йода на земную поверхность представляют собой вулканические извержения и гидротермальная деятельность в вулканических районах. Так, только в долине гейзеров в течение года гидротермами выносятся 7,8 т йода. Около 6 т йода в год выносятся гидросulfатами Курильских островов (Мархинин, 1967).

Оценивая геохимические последствия вулканической деятельности на Курильских островах, Е. К. Мархинин (1967) приходит к выводу, что за весь период вулканических прояв-

лений в этом районе (83 млн. лет) было вынесено более $4 \cdot 10^8$ т йода.

По мнению Е. К. Мархинина, 1/20 объема всех вулканических эманаций на земном шаре приходится на Курильскую вулканическую дугу. Исходя из этого, общее ежегодное поступление йода на земную поверхность в составе продуктов вулканических извержений можно оценить в 120 т ($6 \text{ т} \times 20$).

Величиной, в десять раз большей ($1,2 \cdot 10^3$ т), оценивают годовой прирост йода в атмосфере вследствие вулканической

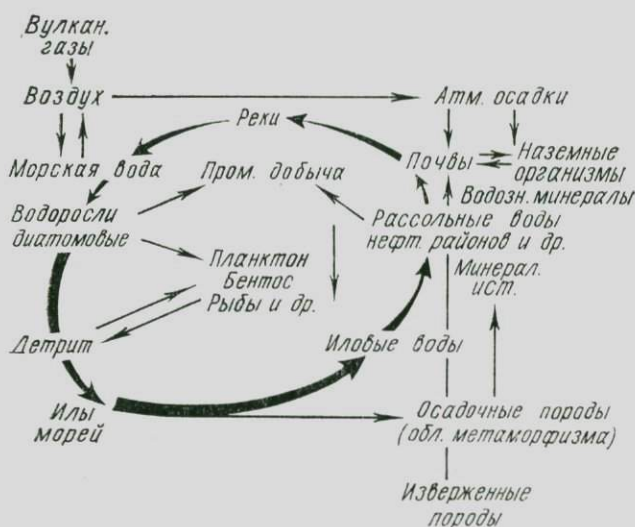


Рис. 1. Круговорот йода в природе (по А. П. Виноградову, 1939)

деятельности Дж. Мияки и С. Тсуногая (Miyake, Tsunogai, 1963).

Значительное количество йода поступает в атмосферу, поверхностные и неглубоко залегающие подземные воды в результате гипергенного геохимического и техногенного разрушения горных пород и горючих ископаемых.

А т м о с ф е р а. Приняв среднее содержание йода в тропосфере равным 1 мкг/м^3 , общее количество йода в 12-километровом слое воздуха можно оценить в $12 \cdot 10^6$ т. По данным Дж. Мияки и С. Тсуногая, годовой прирост йода в атмосфере составляет $511,3 \cdot 10^3$ т, в том числе в результате вулканической деятельности — $1,2 \cdot 10^3$ т, разложения органических веществ — $0,1 \cdot 10^3$, сжигания ископаемого топлива — $5 \cdot 10^3$, морских брызг — $5 \cdot 10^3$ и испарения с поверхности океана — $500 \cdot 10^3$ т.

Впервые важная роль хозяйственной деятельности человека в интенсификации процессов миграции и накопления йода в природных объектах была подчеркнута академиком В. И. Вернадским: «Новый фактор выступил в последнее время — человек. Так, в течение геологического времени нетронутым сохранялся йод, собранный жизнью в каменных углях со слабой концентрацией, близкой к $6 \cdot 10^{-3}\%$, — сейчас человек, сжигая уголь, вводит в атмосферу многие тысячи тонн йода, возвращающегося из атмосферы — после остановки в сотни миллионов лет — вновь в живое вещество» (Вернадский, 1954).

Масштабы поступления йода в атмосферу в результате сжигания горючих ископаемых чрезвычайно велики. Например, только Прибалтийской и Эстонской тепловыми электростанциями, сжигающими по 10 млн. т кукурсита в год, выбрасывается в воздух свыше 4840 т йода (из расчета, что содержание йода в кукурсите $24,2 \cdot 10^{-3}\%$. Гуляева, Ковалева, 1971). Огромное количество йода выделяется также в результате сжигания угля, нефтепродуктов и других природных йодсодержащих соединений.

Приведенный выше пример о масштабах ежегодного поступления йода в атмосферу в процессе сжигания горючих сланцев только двумя электростанциями позволяет прийти к заключению, что годовой прирост этого элемента в атмосфере за счет использования ископаемого топлива значительно больше ранее принятого (Miyake, Tsunogai, 1963).

Из атмосферы йод вместе с гидрометеорами поступает в морские, эвапоритовые и пресноводные бассейны, усваивается почвами, наземными растительными и животными организмами.

М о р е. Общее содержание йода в воде морей и океанов составляет около $7 \cdot 10^{10}$ т. Значительное количество йода постоянно входит в состав животных и растительных организмов моря.

Поступление йода в морские бассейны связано с подводными вулканическими извержениями, разгрузкой подземных йодсодержащих вод и рассолов, атмосферными осадками, с приносом речными и сточными водами. Расходная часть баланса йода определяется испарением и импульверизацией йода с поверхности моря, а также извлечением его из морской воды живыми организмами и органо-минеральными комплексами взвеси и донных осадков.

П р е с н ы е в о д ы поверхностных водоемов и неглубоко залегающие подземные. Принимая объем пресных вод на земном шаре равным $30\,861\,200$ куб. км (Львович, 1969), а среднее содержание йода в них равным $0,0018$ мг/л (Goldschmidt, 1954), легко

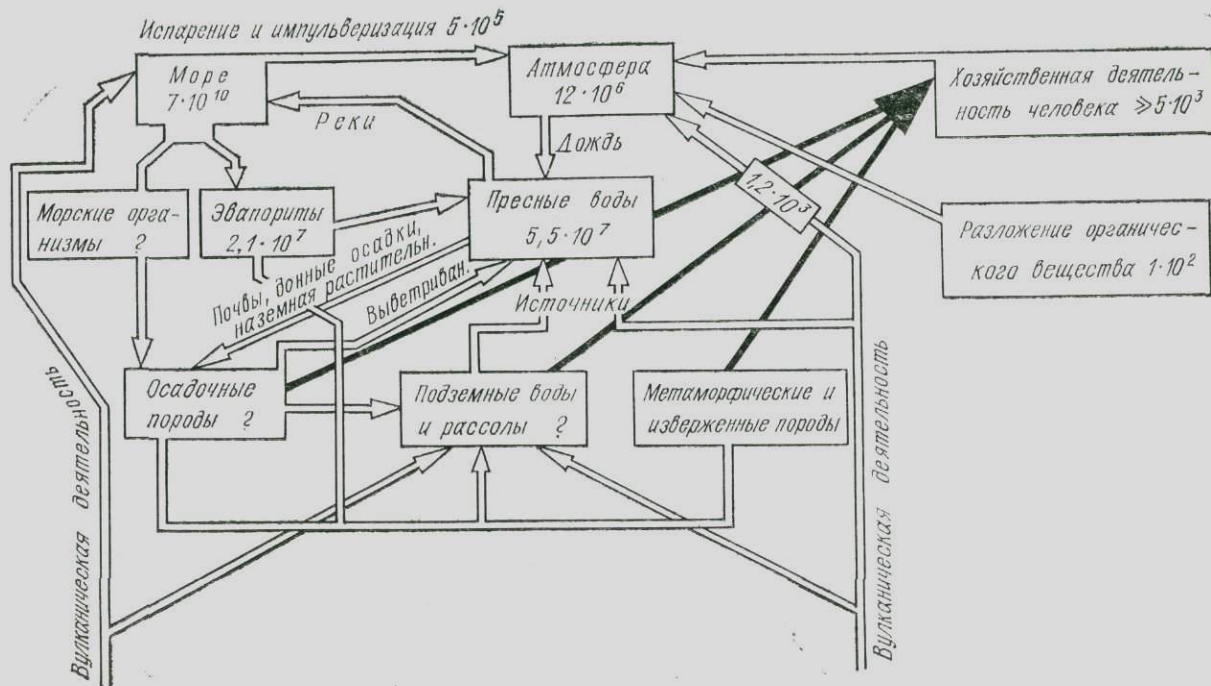


Рис. 2. Общая схема круговорота йода в природе (масса — в тоннах)

определить общее количество этого элемента в составе пресных поверхностных и неглубоко залегающих подземных вод. Оно равно $5,5 \cdot 10^7$ т.

Основным источником йода, растворенного в пресных водах, являются атмосферные осадки, глубокие восходящие йодсодержащие воды, а также разрушающиеся в условиях гипергенеза горные породы — осадочные, метаморфические и вулканогенные. Из пресных вод йод интенсивно извлекается наземной растительностью и животными организмами. «Главный барьер для йода в зоне гипергенеза — биогеохимический — накопление в живом веществе» (Перельман, 1972).

Эвапоритовые бассейны. Если принять объем поверхностных соленых вод и рассолов равным 105 000 куб. км (Львович, 1969), а среднее содержание йода в них — 0,2 мг/л, то общее количество йода в водных растворах эвапоритовых бассейнов окажется равным $2,1 \cdot 10^7$ т.

Накопление йода в поверхностных рассолах связано с процессами испарительного концентрирования, а в бассейнах с глубинным подпитыванием часть йода, кроме того, привносится подземными водами (озеро Серлс и др.).

Глубоко залегающие подземные воды и рассолы. С глубоко залегающими подземными водами и рассолами связаны основные запасы йода, доступного для использования.

Накопление йода в подземных водах происходит в результате преобразования осадочных горных пород и рассеянного в них органического вещества в условиях повышенных температур, вулканических эксгаляций, а также постоянно и повсеместно действующих процессов дегазации мантийного вещества. Расходные статьи баланса йода подземных вод и рассолов связаны в основном с их разгрузкой в морские бассейны и на земную поверхность, эмиграцией элемента в атмосферу и накоплением его в живом веществе.

Количественная сторона круговорота йода в природе в настоящее время изучена крайне слабо (рис. 2). Преодоление реально существующих трудностей при интерпретации геохимических данных с целью определения средних концентраций этого элемента в природных объектах, объема самих объектов, а также решение ряда проблем, связанных с созданием строго сбалансированной схемы общего геохимического цикла йода, — задача будущих исследований.

Р а з д е л II

ИОД В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ БАССЕЙНОВ

Подземные воды с высоким содержанием йода известны во всех нефтегазоносных бассейнах нашей страны и зарубежных. С целью поисков общих для всех бассейнов закономерностей распространения высококонцентрированных йодных вод охарактеризуем гидрогеологические структуры трех возрастных групп — мезо-кайнозойской и кайнозойской складчатости (Сахалин, Южный Канто и Ниигата в Японии, Западный Копет-Даг, Западно-Туркменская впадина), палеозойской (бассейны Западно-Сибирской и Скифско-Туранской плит) и докембрийской складчатости (бассейны Русской и Сибирской платформ, а также некоторых районов США, Канады, Ближнего Востока).

Г л а в а 4

ИОД В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОБЛАСТЕЙ МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКОЙ И КАЙНОЗОЙСКОЙ СКЛАДЧАТОСТИ

Области мезо-кайнозойской и кайнозойской складчатости занимают окраинные части территории СССР на юго-западе, юге и востоке. Они входят в состав планетарных складчатых поясов — Средиземноморского и Тихоокеанского. Из множества гидрогеологических бассейнов Средиземноморского альпийского складчатого пояса в разделе детально охарактеризованы Западнокопетдагский и гидрогеологический бассейн Западно-Туркменской впадины, так как подземные йодсодержащие воды и рассолы этих бассейнов в настоящее время достаточно хорошо изучены и по геохимическому облику наиболее типичны. В других бассейнах Средиземноморского

альпийского складчатого пояса значительные концентрации (до 45 и даже 60—156 мг/л) йода установлены в подземных водах западной части Южно-Каспийской впадины, внутригорных бассейнов Малого Кавказа, Карпат, Альп и др.

В пределах Тихоокеанского пояса кайнозойской складчатости подземные воды с высоким содержанием йода известны на Тайване (14 мг/л; White a. o., 1963), Курильских островах (до 7 мг/л), Камчатке (0—18 мг/л; Кудрявцева, 1971, 1973). Высококонцентрированные йодные воды установлены на Сахалине и в Японии.

Гидрогеологические нефтегазоносные бассейны Сахалина

Подземные воды Сахалина отличаются сравнительно невысокой минерализацией (до 59 г/л). Пресные и маломинерализованные воды обычно гидрокарбонатные натриевые и кальциевые; с повышением минерализации в составе анионов увеличивается содержание хлора до полного преобладания. Сульфаты в хлоридных натриевых водах практически отсутствуют.

Подземные воды с высокими содержаниями йода (до 10—80 мг/л) широко распространены в северо-восточной части Северо-Сахалинского гидрогеологического бассейна и на юге острова в пределах Татарского и Сусунайского бассейнов. Связаны они с песчано-глинистыми и вулканогенными образованиями от плиоценовых до верхнемеловых включительно и вскрываются буровыми скважинами на глубинах от 100—150 (Северо-Сахалинский бассейн) до 1600—2700 м. Наиболее высокие концентрации йода отмечаются в подземных водах нефтяных месторождений (Эхаби — 1,5—69 мг/л; Восточное Эхаби — 2—75; Тунгор — 1—59; Гиляко-Абуан — 14—22; Сабо — 2—32; Паромай — 4—35; Некрасовка — 7—18; Катангли — 3—20 мг/л и другие).

Примечательной особенностью распространения йодных вод Сахалина является их пространственная связь с тектоническими структурами впадин, выполненных мощными толщами осадочных пород и характеризующихся высокими (100—300 °С) температурами на поверхности палеозойского фундамента.

Химический состав йодных вод обычно хлоридный натриевый, содержание сульфат-иона не превышает 10—60 мг/л. В составе микрокомпонентов присутствует бром (18—177 мг/л), аммоний (до 5—88), фтор, мышьяк (до 25), кремниевая кислота (до 51), железо и другие.

Бассейны Японии

Япония занимает одно из ведущих мест по добыче йода в мире. Основной объем товарного йода получают из подземных вод газовых месторождений острова Хонсю, крупнейшими из которых являются Мобара (Южный Канто, п-ов Босо), Токио и Ниигата.

Йодные воды связаны преимущественно с неогеновой толщей, известной под названием нефтеносной третичной формации Японии. В разрезе Ниигата (побережье Японского моря) высокие (17—29 мг/л) концентрации йода известны также в подземных водах плейстоценовых континентально-морских отложений (пески, гравий, ил), подстилаемых мощной толщей песчано-глинистых образований плиоцена (до 2150—2600 м) и черных сланцев верхнего миоцена (до 2000 м).

Наиболее значительным источником промышленного извлечения йода являются подземные воды газовых залежей Мобара, связанные с рыхлыми (проницаемость 1000—2000 мд) плиоценовыми песками. По состоянию на 1958 г. добыча йода здесь достигала 710 т, что составило более 99% производства йода в Японии.

Подземные воды газовых месторождений Ниигата, Мобара и Токио отличаются сравнительно невысокой минерализацией (до 35 г/л), состав их хлоридный, натриевый, содержание йода 17,9—143 мг/л, брома до 136 мг/л.

Примечательна пространственная связь йодных вод Японии с вулканическими зонами Токай и Фудзи. По-видимому, этому обстоятельству обязаны своим происхождением повышенные концентрации бора и аммония в подземных водах газовых месторождений.

Возможно нефтегазоносная область горноскладчатых сооружений Западного Копет-Дага

Копет-Даг представляет собой северную окраинную область Туркмено-Хорасанской горной системы и в пределах Советского Союза граничит с нефтегазоносными бассейнами Западно-Туркменской впадины на западе и Предкопетдагского прогиба и Каракумской платформы на севере. Расположен вдоль Копет-Даг-Большебалханского пояса глубинных разломов, которые во многом определили специфические черты его строения и гидрогеологических условий.

В строении горноскладчатых сооружений Западного Копет-Дага принимают участие преимущественно морские карбонатные и терригенные отложения юры, нижнего и верхнего мела, палеогеновые и неоген-четвертичные общей мощностью свыше

10—12 км. Глубина залегания доюрского кристаллического основания достигает 10—18 км.

Вопросы геологии и тектоники Западного Копет-Дага освещаются в работах В. Н. Крымуса, Н. П. Луппова, В. Ф. Людвиг, В. И. Марченко, И. И. Никшича, В. Н. Огнева, М. П. Сукачевой, Л. Д. Ятченко, С. П. Вальбе и других исследователей. Много внимания им уделяется также в наших публикациях (Кудельский, 1966а; Кудельский, Калугин, 1968; Семенов и др., 1971; Колодий, Кудельский, 1972), в связи с чем геологическое строение района здесь не рассматривается.

Подземные воды Западного Копет-Дага в различное время изучали К. И. Богданович, Н. И. Андрусов, И. И. Никшич, В. В. Александров, Г. И. Смолко, А. М. Овчинников, П. И. Калугин, Г. Я. Рябчинский, К. Н. Иомудский, Л. В. Неронова, Г. И. Каляев, С. И. Рыбаков, В. С. Курбатов, В. Ф. Людвиг, Г. А. Борщевский, М. К. Иванова, М. Е. Альтовский, В. М. Швец, О. Я. Калугина, Б. Б. Митгарц, А. В. Кудельский, Л. Г. Соколовский, А. Б. Авдеева, Л. В. Славянова, И. К. Шилов, А. Н. Еремеев, С. Д. Кузнецов, В. И. Морозов и др. Вопросам гидрогеологии региона посвящена обширная литература, в том числе обобщающие работы автора (Кудельский, 1966а; Кудельский, Калугин, 1968; Кудельский и др., 1972б; Колодий, Кудельский, 1972). Материалы же, касающиеся геохимии йодных вод Западного Копет-Дага, их распространения и генезиса, в полном объеме освещаются впервые.

На территории Туркмении подземные воды с высоким содержанием йода и брома издавна были известны в разрезе плиоценовых отложений Западно-Туркменской впадины (Челекен, Небит-Даг и др.). М. И. Варенцовым и П. Г. Суворовым в 1938 г. было обнаружено несколько источников йодных вод в непосредственной близости от горных сооружений Копет-Дага — в пределах Ялминской антиклинали и западного погружения Данатинской. В водах источников, берущих начало из неогеновых отложений Данатинской площади, М. И. Варенцовым и П. Г. Суворовым йод определен в количестве 32,5—41,5 мг/л, бром — от 246 до 413,3 мг/л.

На территории собственно Копет-Дага воды с высоким содержанием йода впервые были обнаружены автором в 1963—1964 гг. При бурении скважины № 48, заложенной в присводовой части Терсаканской антиклинали с целью выяснения генезиса сероводорода в подземных водах Западного Копет-Дага, с глубины 300 м (н. сантон) были получены самоизливающиеся термальные (32 °С на устье скважины) воды с расходом 1,5 л/сек. При минерализации воды 9,4 г/л содержание йода в ней составило 46,3 мг/л.

Осенью 1964 г. выходы подземных вод с высоким и очень высоким содержанием йода обнаружены (Кудельский, 1966а)

на площади Каразыдаг (ист. 463—8,1 мг/л), Сеит-Кердери (ист. 448 Порсайман — 15,2 мг/л, ист. 449—86, ист. 451 Сеит-Кердери — 256,9 мг/л), Чаалджа (ист. 552—14,2 мг/л, ист. 520 Сокули — 92,2 мг/л) и Даната (ист. 508—61,6 мг/л, ист. 509 Шор — 104 мг/л). В последующие три года (1965—1967) в результате специальных гидрогеологических исследований подземные воды с аномально высокими содержаниями были вскрыты в пределах Данатинской (скв. 3—175,1 мг/л, скв. 2—223,4 мг/л), Куйлярской (скв. 10—383 мг/л, скв. 9—434 мг/л), Сеиткердеринской (скв. 8—285 мг/л, скв. 6—379,2 мг/л) и Терсаканской (скв. 2-к—67,2—154 мг/л) антиклиналей.

Начиная с 1966 г. в изучении йодных вод Западного Копет-Дага эпизодическое участие принимают сотрудники Всесоюзного института курортологии и физиотерапии (А. Б. Авдеева), ВСЕГИНГЕО (Л. В. Славянова, Л. Г. Соколовский, Ю. Б. Селецкий, В. М. Швец, И. К. Шилев), большой комплекс полевых исследований выполняют гидрогеологи Управления геологии при СМ ТССР В. И. Морозов, А. Н. Еремеев и другие.

Йодные воды Западного Копет-Дага охарактеризованы нами в специальных публикациях (Кудельский, 1968а, 1970; Кудельский, Козлов, 1970; Kudel'skiy, 1971), а также в работах, посвященных региональной гидрогеологии (Кудельский, 1966а; Кудельский и др., 1972б; Колодий, Кудельский, 1972), нефтегазоносности (Кудельский, Барташевич, 1964; Кудельский, Калугин, 1968; Кудельский, 1968б; Кудельский и др., 1969а; Кудельский и др., 1969б; Семенцов и др., 1971), генезису и перспективам использования минеральных и термальных вод этого района (Кудельский, 1966а, б, 1967, 1969б, 1973в). Некоторые данные о распространении, условиях формирования и составе йодных вод приводятся в работах В. Н. Крымуса и др. (1970), Ю. Б. Селецкого и др. (1973).

Подземные воды с высоким содержанием йода связаны с нижнемеловыми (неоком, апт, альб), верхнемеловыми (сеноман, сенонданий), палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными отложениями. Естественные выходы йодных подземных вод в виде источников тяготеют в основном к Передовой и Внутрикопетдагской зонам минеральных вод (рис. 3). Связанные с Передовой зоной минеральные воды имеют самый разнообразный химический состав: здесь и сероводородные азотно-метановые (Иджири, Арчман, Коу, Берзенги, Гяурс), и с повышенным содержанием углекислоты, радона. В 1961 г. в пределах Передовой зоны обнаружены подземные воды с высоким содержанием йода (Куприн, Архипов, 1963).

Наибольший интерес представляют воды Бами-Коджинской группы складок и Западно-Беурминской антиклинали (группа Предгорных складок, рис. 4). Вскрыты они в карбонатно-гли-

нистой толще верхнего и в известняках нижнего мела на глубинах от 175 до 2800 м. По составу воды хлоридные натриевые с минерализацией 57—76 г/л, содержание йода 19—59, брома 164—207 мг/л. Обращает на себя внимание повышенное содержание в подземных водах аммония (до 48 мг/л) и бора (10—20 мг/л), а также высокое содержание цинка (1—10%), свинца (0,01—0,1), олова (0,01—0,03) и меди (0,006—0,01%) в верхнекампанских известняках Бами-Коджинской антиклинали в интервале вскрытия йодных вод (скв. 22, 170—174 м).

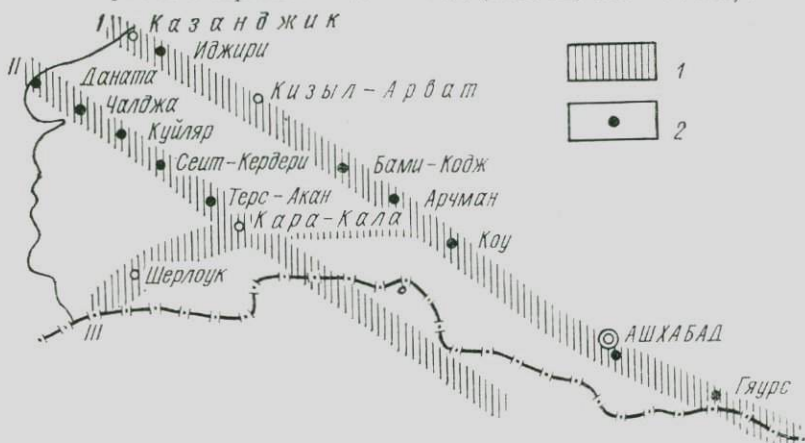


Рис. 3. Схема распространения выходов йодных (и термальных) вод Западного Копет-Дага:

I—зоны йодных (и термальных) вод: I—Передовая, II—Внутрикопетдагская, III—Сумбарская; 2—скважины, источники или группы источников

Повышенные концентрации йода (8,74—13,83 мг/л) обнаружены в подземных водах, вскрытых в известняках неокома в районе курорта Арчман (скв. 3, 1100—1400 м). Примечательно, что содержание йода в сероводородных (H_2S — 21,4 мг/л, 26. VII 1961 г.) водах источника Арчман, дренирующего менее глубокие горизонты неокома, не превышает 1,9 мг/л.

Перечисленные проявления йодных вод не являются каким-то исключением в пределах Передовой зоны. О их широком распространении здесь свидетельствуют повышенные концентрации йода в водах источников Иджири (7,5 мг/л, Кюрен-Даг), Коу (0,4—0,8 мг/л), в подземных водах Вановской синклинали (8,4 мг/л, Чули, скв. 6-к), Ашхабадского района (8,1 мг/л, устье ущелья Курту-Су, скв. 11-к) и Гяурс-Дага (3 мг/л, ист. Коулесу; Бедер, 1961).

Внутрикопетдагская зона йодных (минеральных) вод выделена (Кудельский, 1966а) в створе структур осадочного чех-

ла Терс-Акан — Сеит-Кердери — Куйляр — Чаалджа — Даната и Внутрикопетдагского глубинного разлома. В домезозойском основании, залегающем на глубинах 8—18 км, этот разлом фиксируется цепью интенсивных градиентов силы тяжести и представляет собой крупный взброс северо-западного простирания с амплитудой до 1500 м (Амурский и др., 1966).

С верхне- и нижнемеловыми отложениями в пределах Внутрикопетдагской зоны связаны уникальные по составу

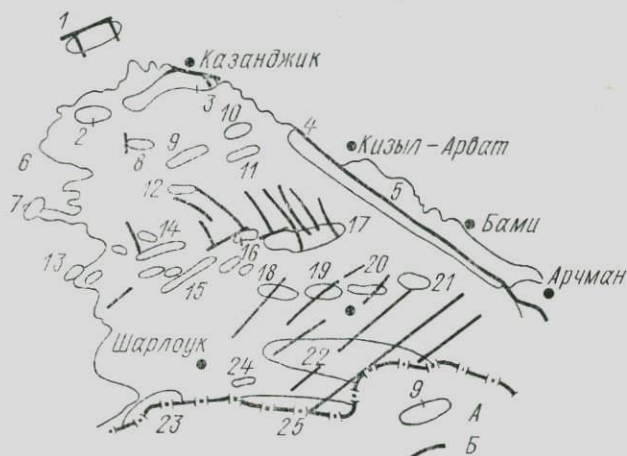


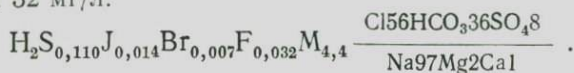
Рис. 4. Схема расположения основных антиклинальных структур Западного Копет-Дага:

А—антиклинальные структуры: 1—Малый Балхан, 2—Данатинская, 3—Кюрендагская, 4—Передовая антиклиналь, 5—группа предгорных складок, 6—Иссыкская, 7—Зирикская, 8—Чаалджинская (Бахчинская), 9—Карагезская, 10—Сарджаская, 11—Эйшемская, 12—Куйлярская, 13—Аладагская, 14—Ахчадагская, 15—Калауская, 16—Сеиткердеринская, 17—Каразыдагская, 18—Терсаканская, 19—Дойранская, 20—Исакская, 21—Кеседагская, 22—Кунунзундагская, 23—Сонгудаская, 24—Наарлинская, 25—Палызанская; Б—тектонические разломы

подземные воды. При относительно низкой минерализации, не превышающей 59 г/л, эти воды отличаются очень высоким содержанием йода — до 470 мг/л. Концентрации же брома ниже 176 мг/л и, как правило, в 2—5 раз ниже концентрации йода. В составе анионов преобладает хлор, содержание гидрокарбонат-иона достигает 1,2—1,9 г/л. Иногда наряду с гидрокарбонатным (или вместо) в подземных водах присутствует карбонат-ион, причем содержание CO_3^{2-} может достигать 64—82,7% от общего содержания солей угольной кислоты.

Сульфаты в высококонцентрированных йодных водах, как правило, отсутствуют. Однако при смешении с подземными водами верхних гидрогеохимических зон в их составе появляется сульфат-ион, содержание которого может достигать 1,9—3,3 г/л. В отдельных случаях высоким концентрациям йода со-

путствуют довольно значительные содержания сероводорода. Обращает на себя внимание высокое и очень высокое содержание фтора в подземных водах надразломных структур. Так, на Чаалджинской площади в водах источника Сокули содержание фтора составляет 2 мг/л. В источнике, выходящем в 500 м северо-восточнее Сокули, концентрация фтора в воде достигает 32 мг/л:



Высокие концентрации фтора (до 7 мг/л) отмечаются в водах источников восточного погружения Чаалджинской антиклинали, а также источников Сеиткердеринской (до 10 мг/л) и Данатинской складок (до 7 мг/л).

В подземных йодных водах Внутрикюпетдагской зоны установлено наличие свинца (5—275 мкг/л), цинка (2—150 мкг/л), железа (до 419 мкг/л), бора (6—154 мг/л) и SiO_2 (0,5—24 мг/л).

Водорастворенные органические вещества представлены нафтеновыми (до 1,0—2,7 мг/л) и гуминовыми кислотами (0,1—3,75 мг/л), содержание органического углерода не превышает 1,5—2,6 мг/л. В подземных водах апт-сеноманских отложений Терс-Акана (скв. 2) присутствуют фенолы (15,67—31,35 мг/л), в высококонцентрированных йодных водах антиклиналей Сеит-Кердери (скв. 8) и Куйляр (скв. 9) исследованиями Е. Л. Быковой с соавторами (1971) установлены летучие жирные кислоты (15 мг/л).

Во всех водопунктах, отличающихся высоким содержанием в воде йода, в составе растворенных или свободновыделяющихся газов отмечаются углеводороды. В некоторых случаях углеводороды представлены одним метаном, но чаще в газовом составе имеет место их полный ряд вплоть до гексана включительно. Содержание углеводородов в составе газов колеблется для отдельных водопунктов от долей процентов до 80—99,4 об. %. Количество растворенных в воде газов достигает 1300 см³/л.

Выходы подземных вод связаны с тектоническими нарушениями, секущими верхнемеловые (известняки, мергели, песчаники), палеогеновые (песчаные глины) и неогеновые (песчаники) отложения в сводовых и присводовых частях Терсаканской, Каразыдагской, Сеиткердеринской, Куйлярской, Чаалджинской и Данатинской антиклиналей.

Терсаканская антиклиналь. Терс-Акан — самая восточная (см. рис. 4) брахиантиклиналь из семейства одноподобных складок, расположенных в пределах Западнокопетдагской депрессии (Каразыдаг, Сеит-Кердери, Куйляр, Чаалджа и др.). Сложена складка алевролитами и песчаниками апта

(вскрытая мощность 276 м, восточный блок складки, скв. 2-к), альба (716), сеномана (627), песчаниками и детритовыми известняками турона, коньяка, нижнего сантона и карбонатно-глинистыми отложениями верхнего сантона, кампана и маастрихта (общая мощность до 1500 м). В сводовой части складки обнажаются отложения моложе коньякских. В восточной при-сводовой части складки из песчаников и детритусовых известняков коньяка в зоне крупного тектонического нарушения берет начало источник Терс-Акан. Содержание йода в воде 47,2—72,5 мг/л. По составу вода хлоридная натриевая с минерализацией 9,2—13 мг/л. Температура воды 21,6°. В месте выхода источника отмечается интенсивное выделение горючих газов.

Напорные самоизливающиеся воды с высоким содержанием йода вскрыты в сводовой части центрального блока складки. Водовмещающие песчаники, известняки турона, коньяка и нижнего сантона мощностью 50—60 м залегают на глубине от 260 м в центре (скв. 50, 62,1-к) до 300 м на погружениях свода (скв. 48). Пьезометрические уровни устанавливаются на 50—60 м выше устья скважин, расходы самоизливающихся вод достигают 5—50 л/сек. Температура йодных подземных вод 31—38,5°C. Напорные самоизливающиеся воды (дебит самоизлива до 200 л/сек) вскрыты также скважиной 1-к в песчаниках $C_{г2}sp-C_{г2}sp_2$ на глубине 400—405 м. Пластовая температура 57, на устье 51,5°C.

Минерализация подземных вод верхнемеловых отложений Терс-Акана 9,15—13,05 г/л. По химическому составу они хлоридные натриевые, практически бессульфатные. В составе микрокомпонентов преобладают йод (42,3—72,5 мг/л), бром (24,8—43,8), бор (18—78,3), присутствуют SiO_2 (2—22), аммоний (0,3—3,8 мг/л), мышьяк (1—13 мкг/л), свинец (5—275), цинк (15—450). В составе соли, осаждающейся на устье скв. 48, спектральным анализом установлены стронций (0,42%), барий (0,08—0,1), калий (0,032), литий (0,005%) и следы рубидия.

Подземные йодные воды содержат большое количество растворенных газов (газовый фактор 0,5). В составе свободновыделяющихся газов источника Терс-Акан отмечаются метан (82,46 об.%), этан (0,3), пропан (0,15), бутан (0,087), пентан (0,001) и следы гексана. На долю азота приходится 14,77 об.%, углекислого газа — 2,2, CO — 0,03, аргона — 0,2.

Аналогичные по химическому составу, хотя и несколько более минерализованные (9,3—24,5 г/л), воды вскрыты скв. 2-к в апт-альбских отложениях восточного блока Терсаканской антиклинали. Содержание йода в них достигает 67,2—154 мг/л, причем с глубиной концентрация йода в подземных водах увеличивается (табл. 1).

Химический состав йодных вод Западного Копет-Дага, мг/л

Водопункт, глубина отбора пробы (м), возраст пород	NH_4^+	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	J^-	Br^-	Минерализация, г/л	pH
<i>Терсаканская антиклиналь</i>											
Источник 661, C_2sp	2,5	3479,0	60,1	34,0	5134,6	—	756,4	47,2	42,7	9,20	7,0
Скв. 1-к, 670, C_2sp_2	3,8	3695,9	104,2	30,4	5496,3	144,0	646,6	53,1	27,9	9,80	6,9
Скв. 2-к, 1390—1420, C_1al	1,58	6453,6	144,3	41,3	9911,1	75,4	622,2	67,2	87,9	17,21	7,4
1460—1510, C_1al	6,0	7150,2	128,3	12,2	10634,5	341,5	122,0	106,3	62,1	18,85	8—9
1820—1920, C_1ar	1,41	9156,1	224,4	184,8	14070,5	307,0	695,4	128,0	86,8	24,56	7,0
1920—2000, C_1ar	1,17	7540,0	136,3	46,2	11574,1	93,8	622,2	154,0	80,7	20,54	7,0
<i>Каразыдагская антиклиналь</i>											
Скв. 4, 25—492, $\text{C}_2\text{t-sp}$	—	11601,4	1410,8	439,0	21559,7	53,7	109,8	163,2	138,0	38,53	6,9
Источник 463, C_2sp_2	1,10	1367,1	56,1	23,1	1411,3	772,8	516,3	8,1	5,0	3,9	7,1
Скв. 99, 300, C_2sp	2,5	19052,8	2925,8	486,4	35807,5	169,1	73,2	134,54	161,2	59,0	6,2
<i>Сейткердеринская антиклиналь</i>											
Источник 451 Сейт-Кердери, C_2sp	—	7537,3	210,4	127,7	11772,7	6,6	969,9	256,9	53,9	20,78	7,0
—	—	7268,0	240,4	212,8	11630,9	—	1085,8	262,6	63,8	20,28	7,0
Источник 449, C_2sp	0,86	3607,3	36,1	19,5	4560,3	4,12	1937,6	86,0	22,5	9,20	7,1
Скв. 6, 24—484, C_2sp_2 — $\text{C}_2\text{t-st}$	—	10353,9	420,8	155,6	16471,2	3,3	1183,4	379,2	105,5	28,81	6,5
—	—	10885,2	1567,1	197,0	17410,9	3,3	1037,0	426,9	100,7	30,60	6,9
Скв. 8, 13—462, C_2sp_2	9,3	8343,9	252,5	150,8	13191,1	—	994,3	313,9	75,2	23,06	6,7
Скв. 16, самоизлив с глубины 1399 м, C_1al	Следы	9545,0	208,0	92,4	15279,2	48,3	Не опр.	268,8	113,0	25,55	6,8
<i>Куйлярская антиклиналь</i>											
Скв. 9, 35—557, C_2sp — $\text{C}_2\text{t-sp}$	—	9452,3	481,0	225,0	15884,9	13,2	317,3	434,0	176,2	26,84	6,9
—	1,5	9726,7	470,9	249,3	16347,1	—	366,0	455,2	98,0	27,51	6,7
—	1,76	9902,2	497,0	233,5	16630,7	—	341,6	462,3	101,5	27,57	6,75
—	1,7	9722,4	470,9	249,3	16347,1	—	353,8	469,9	98,0	27,46	6,7
Скв. 10, 52—462, C_2sp	3,3	9215,4	501,0	221,9	15389,6	264,2	280,6	383,0	104,4	26,36	6,9
Скв. 65, самоизлив, C_2sp	—	8889,5	320,0	146,0	14591,0	14,0	610,0	394,0	119,7	25,17	7,0
Скв. 66, 18, C_2sp	Следы	3185,5	160,0	14,8	4849,0	823,0	1024,8	96,6	53,2	8,32	7,0
Скв. 67, C_2sp	—	3309,7	408,0	63,2	5062,3	1271,5	524,0	209,0	42,5	15,13	7,0
<i>Чаалджинская антиклиналь</i>											
Источник 520, Сокули, Pg	1,46	6364,9	40,1	24,3	8989,1	56,0	1598,2	92,2	56,2	16,50	7,1
Источник 522, Pg	—	1697,4	16,0	19,5	1503,5	297,1	1683,6	14,2	7,4	4,40	7,5
Источник 519, $\text{C}_2\text{sp-d}$	0,9	573,4	10,0	4,86	290,8	23,0	1049,2	3,3	1,6	1,43	7,5
<i>Данатинская антиклиналь</i>											
Источник 508, N_2ar	0,43	9314,5	741,5	267,5	14751,4	1892,9	524,6	61,6	62,9	27,51	6,7
—	1,0	9220,7	685,4	262,7	14113,1	2552,9	335,5	106,2	40,9	27,10	6,8
Источник 509, Шор, N_2ak	4,1	4497,7	108,2	49,9	6808,3	29,6	756,4	104,0	45,3	12,0	6,5
Водоток Шора, в 2 км по течению	—	6509,46	148,3	68,1	9716,0	702,0	389,4*	137,7	51,8	17,46	7,5
Источник в 200 м восточнее источника Шор, N_2ak	2,86	3528,4	24,1	38,9	4964,4	113,6	759,3**	63,2	23,4	9,32	8,4
Скв. 3, 60—294, C_1al	—	12065,1	857,7	325,9	20885,4	3,3	201,3	197,0	79,5	34,80	6,9
Скв. 2, 45—510, $\text{C}_1\text{ar-al}$	—	10057,7	689,4	138,6	16825,8	4,1	518,5	223,4	91,0	28,58	6,9

* Суммировано с CO_3^{2-} (60 мг/л).** Суммировано с CO_3^{2-} (192 мг/л).

Каразыдагская антиклиналь расположена севернее Терс-Акана (см. рис. 4). Сложена карбонатно-глинистыми образованиями сенон-дания; в центральной и юго-западной (Синджоу) частях антиклинали обнажаются верхне-сеноманские песчаники.

Впервые йод в водах Каразыдагской антиклинали был обнаружен нами в сероводородном ($H_2S=59$ мг/л) источнике 463, вытекающем из песчаников верхнего сеномана в зоне тектонического нарушения (содержание йода 8,1 мг/л, расход 0,5 л/сек, температура воды 18,8 °С). Пробуренная позднее скв. 99 в сеноманских песчаниках центрального свода антиклинали вскрыла высокоминерализованные (11,9—59 г/л) хлоридные натриевые воды с очень высоким (25,4—134,5 мг/л) содержанием йода (табл. 1). Примечательно присутствие в воде скв. 99 ртути (1—2 мкг/л).

Низкие концентрации йода (до 1,5 мг/л) установлены в воде источника 470 Синджоу, дренирующего хорошо промытые песчаники сеномана в районе Синджоуского свода. Близкие по минерализации, химическому составу и содержанию йода (3,2 мг/л) подземные воды вскрыты в сеноманских песчаниках и скв. 7, пробуренной вблизи источника.

В подземных водах слабо промытых верхнемеловых отложений содержание йода весьма значительно. Так, скв. 4, пробуренной в районе Синджоуского свода, в карбонатно-глинистых отложениях турона и сенона вскрыты высокоминерализованные (38,5 г/л) хлоридные натриевые воды с содержанием йода до 163 мг/л (см. табл. 1).

Антиклиналь Сент-Кердери расположена западнее Синджоу (см. рис. 4). В строении складки принимают участие карбонатно-глинистые отложения сенон-дания, погружающиеся в области периклинальных замыканий под мощную толщу палеогеновых глин. В сводовой части антиклинали обнажаются песчаники сантона и верхнего сеномана.

С тектоническими нарушениями в присводовой части этой структуры связаны выходы подземных вод, содержащих до 8,1—15,2 мг/л йода. Вода двух источников (449 и 451) отличается аномально высоким содержанием этого элемента.

Источник 449 выходит в зоне тектонического нарушения из песчаников коньяка в тальвеге неглубокого сая на северном крыле антиклинали. Вода прозрачная, сероводородная (13,2 мг/л), температура воды 20,2 °С. Расход источника 0,3 л/сек. По составу вода хлоридная гидрокарбонатно-натриевая с минерализацией 9,2 г/л. Содержание йода 86 мг/л (табл. 1). В месте выхода источника отмечается интенсивное выделение горючего газа, углеводородная часть которого представлена метаном и более тяжелыми углеводородами до гексана включительно.

Источник 451 выходит на северо-восточном погружении антиклинали из пролювия в тальвеге узкого сая, врезанного в кампанские мергели и известняки. Выход источника приурочен к зоне тектонических нарушений. По составу вода хлоридная натриевая с минерализацией 20,7 г/л. Цвет воды красновато-бурый, температура 25,2 °С. Содержание йода 256,9—262,2 мг/л, расход источника 1 л/сек.

Естественные выходы подземных вод с содержанием йода выше, чем в водах источника 451, в нашей стране неизвестны.

Еще более концентрированные йодные воды вскрыты в пределах складки скв. 6 и 8. Связанные с верхнесеноманскими песчаниками, эти воды отличаются сравнительно невысокой минерализацией (28,2—30,6 г/л) и уникально высоким (до 427 мг/л) содержанием йода. Подземные воды с весьма значительной концентрацией этого элемента (268,8 мг/л) вскрыты также в песчаниках альба на северо-восточном погружении антиклинали (см. табл. 1).

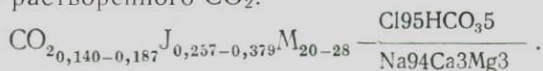
Воды, вскрываемые скважинами в трещиноватых песчаниках сантона и альб-сеномана, преимущественно напорные, самоизливающиеся. Расходы изливающихся скважин достигают 0,8—6 л/сек.

Температура подземных йодных вод обычно не превышает 30—35 °С на глубине до 400—500 м. На глубине 1315 м скв. 16 вскрыты самоизливающиеся (до 1 л/сек) йодные воды с температурой 43 °С (устье).

Йодные воды Сеиткердеринской антиклинали сравнительно мало минерализованы (3—30,6 г/л), хлоридные натриевые с незначительным содержанием сульфатов. Обращает на себя внимание присутствие в них бора (до 147,4 мг/л), фтора (3—4 мг/л), SiO₂ (до 1 мг/л), мышьяка (2 мкг/л, скв. 8), закисного железа (117 мг/л, скв. 16), аммония, свинца, цинка.

В газовом составе воды источников 451 и 449 содержится метан (0,537—11,136 об. %), углекислый газ (60,438—55,467), азот (39,023—33,397), водород (0,012) и гелий (до 0,03 об. %). Свободновыделяющийся газ источника 449 состоит из азота (46,65 об. %) и кислых (4,1), метана (48,32), этана (0,14), пропана (0,07), бутана (0,03), пентана (0,02) и гексана (0,02 об. %).

Отличительной особенностью йодных вод Сеиткердеринской антиклинали является высокое содержание (140—187 мг/л) растворенного CO₂:



Примечательно, что в других районах Западного Копет-Дага содержание растворенного в воде углекислого газа обычно не превышает 44 мг/л (Кудельский и др., 1969а).

Куйлярская антиклиналь расположена северо-западнее Сеиткердеринской (см. рис. 4). В ее строении принимают участие карбонатно-глинистые образования сенон-дания, погружающиеся в области периклинальных замыканий под палеогеновые глины. В ядре складки обнажаются глинистые мергели и известняки кампана, неглубокими колодцами и скважинами в северной части пологого свода вскрываются песчаники сантона и верхнего сеномана.

На территории Куйлярской антиклинали известно несколько малодобитных источников (мочажин) инфильтрационного питания и колодцев. В воде последних зафиксирован йод в количестве 6,27—30,5 мг/л.

Скважинами, пробуренными в сводовой части антиклинали, на глубине 300—600 м в трещиноватых песчаниках сантона и верхнего сеномана вскрыты слабо напорные воды с содержанием йода до 470 мг/л. Расходы самоизливающихся скважин не превышают 0,05—0,15 л/сек, температура воды 18,6—25 °С.

Вскрываемые колодцами грунтовые воды имеют минерализацию до 7,8 мг/л. Состав их сульфатный гидрокарбонатно-хлоридный натриевый. Значительное количество сульфатов фиксируется также в более глубоко залегающих подземных водах, испытывающих влияние местных инфильтрационных вод (см. табл. 1).

В ионном составе хлоридных натриевых вод с аномально высокими содержаниями йода (394—469,9 мг/л) сульфаты почти полностью отсутствуют. Минерализация этих вод 25,17—27,57 г/л, в составе микрокомпонентов отмечается присутствие бора (до 10 мг/л), аммония (1,5—3,3 мг/л), брома (до 176,2 мг/л), фтора (5,62 мг/л, скв. 9), мышьяка (до 2 мкг/л), SiO₂ (до 10 мг/л), железа (55,8—418,8 мг/л), никеля (до 14 мкг/л), меди (до 4 мкг/л), свинца и цинка. В подземных водах, вскрываемых скв. 65 и 66, зафиксировано наличие ртути (2,5—5 мкг/л).

Состав водорастворенных газов углеводородно-азотный и азотно-углеводородный. В подземных водах, вскрытых скв. 9, присутствует гелий (0,019 об. %).

Чаалджинская (Бахчинская) антиклиналь расположена северо-западнее Куйлярской. В сводовой части антиклинали обнажается мощная карбонатно-глинистая толща сенона.

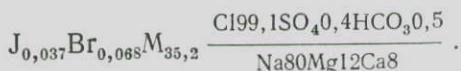
Йодные воды, обнаруженные нами в пределах Чаалджинской площади, связаны с песчанистыми глинами палеогена и сенонскими известняками. Наибольшая концентрация йода (92,2 мг/л) отмечается в воде источника Сокули, выходящего на западном погружении антиклинали в тальвеге сая. Вода сочится (0,3 л/сек) из трещин в песчанистых глинах палеогена, наблюдается периодическое выделение метанового газа.

По составу вода хлоридная натриевая, сероводородная (97,5 мг/л) с минерализацией 16,5 г/л. Температура воды 19,2 °С. В воде других источников, вытекающих из карбонатно-глинистых отложений сенона, слагающих ядро антиклинали, содержание йода не превышает 3,3—14,2 мг/л (см. табл. 1). Воды йодных источников хлоридно-гидрокарбонатные натриевые, гидрокарбонатно-хлоридные натриевые, сероводородные (64,3—110,3 мг/л) с минерализацией 1,4—16,5 г/л. Характерной особенностью их является присутствие фтора, концентрация которого достигает 32 мг/л.

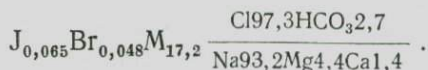
Данатинская антиклиналь. На западном погружении этой структуры обнаружено два выхода йодных вод. Первый из них, источник 508, берет начало (0,1 л/сек) из шиферных песчаников ачкагыла юго-восточнее колодца Ялма. Вода соленая (27,5 г/л), сероводородная (29,2 мг/л). Температура воды 18,7 °С. Содержание йода 61,6—106,2 мг/л. Высокие концентрации йода (93,5—104 мг/л) отмечаются в воде источника 509 Шор, вытекающего из глинистых песчаников ачкагыла на северном крыле антиклинали у контакта с аптскими песчаниками. Вода сероводородная (78,2 мг/л) с минерализацией 12,3 г/л. Источник вытекает 12 головками с общим расходом 5 л/сек. В каждой из них отмечается выход свободного газа следующего состава: метан — 71 об.%, этан — 0,126, пропан — 0,031, бутан — 0,019, пентан — 0,0115, гексан — 0,0115, кислые (CO₂+H₂S)—1,585, водород — 0,021, азот и редкие — 27,195 об.%. Температура воды 22 °С.

Скважинами, пробуренными соответственно в районе источника 508 и несколько южнее, в трещиноватых песчаниках альба и апта вскрыты слабо напорные (скв. 2 — самоизливающиеся) теплые (22 °С) хлоридные натриевые, практически бессульфатные, йодные воды с минерализацией 34,8—42,8 г/л. Содержание йода в них достигает 197—223,4 мг/л, брома — 109,5—137,1 (табл. 1), бора — 68,7—154,5 мг/л. Из других микрокомпонентов в составе йодных вод Данатинской антиклинали присутствуют аммоний (до 11,9 мг/л), фтор (3—3,5), SiO₂ (1—22 мг/л), железо, свинец, цинк.

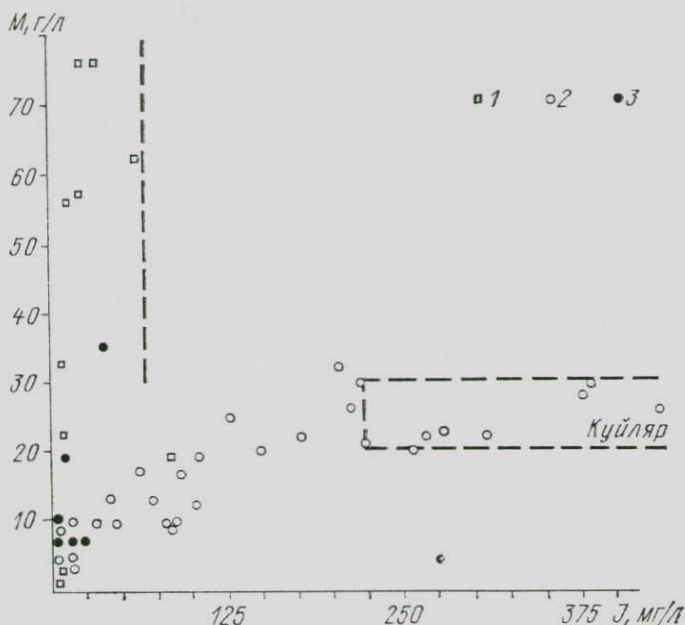
Подземные воды с высоким содержанием йода (11,4—37 мг/л) имеют место в Сумбарской синклинали (скв. 1400-к), а также в разрезе Аджикуинской структуры, расположенной над Сумбарским (Амурский и др., 1966) глубинным разломом (севернее пос. Шерлоук, см. рис. 3). Состав этих вод, приуроченных к карбонатно-глинистой толще сенон-дания (скв. 56), можно представить в виде выражения



Подземные воды с высоким содержанием йода вскрыты также в верхнемеловых отложениях площади Зирик (скв. 41, 662 м) в пределах Аладаг-Мессерианской тектонической зоны:



Характерной особенностью общего ионного состава йодных вод является практическое отсутствие сульфатов и наличие гидрокарбонатов в составе анионов. Минерализация йодных



стоятельство свидетельствует, по-видимому, о наличии в пределах Внутрикопетдагской зоны «первичных» мало минерализованных (25—35 г/л) подземных вод с концентрацией элемента 220—460 мг/л и выше*. Воды с содержанием йода ниже 220 мг/л следует относить к разбавленным.

Примечательной особенностью йодных вод Внутрикопетдагской зоны является малое содержание в них брома. Величина бром-йодного соотношения для этих вод варьирует в пределах 0,21—0,6, реже поднимается до 1,2—1,3. Для сравнения укажем, что в пределах Передовой зоны эта же величина достигает 3—9 и даже 11,2 (Аджи-дере, скв. 67).

Геохимическими аналогами йодных вод Западного Копет-Дага являются подземные воды некоторых газовых месторождений Японии (о. Хонсю) и отдельных площадей равнинного Крыма. Однако высочайшие концентрации йода, свойственные сравнительно маломинерализованным бессульфатным водам Западного Копет-Дага, позволили выделить их (Кудельский, 1968а) в совершенно самостоятельную и ранее не известную группу природных вод. В этой связи изучение закономерностей их распространения, условий и механизмов формирования представляет большое теоретическое и прикладное значение.

Пространственная связь йодных вод с зонами глубинных разломов позволила нам (Кудельский, 1966а, 1969б, 1970; Кудельский, Козлов, 1970; Kudel'skiy, 1971) предположить, что высокие и аномально высокие концентрации йода в подземных водах Копет-Дага обязаны своим происхождением влиянию эксгаляций, поднимающихся из очагов термометаморфического изменения пород и рассеянного в них органического вещества в зонах Передового, Внутрикопетдагского и Сумбарского глубинных разломов. В качестве нижнего предела температур физико-химических процессов, в результате которых йод из горных пород поступает в подземные воды, нами (Кудельский, 1969б, 1970; Kudel'skiy, 1971) указывались температуры 100—300 °С. Именно в этих температурных границах отмечается (Уайт, Уоринг, 1965; Махон, 1965) интенсивное выщелачивание из риолитовых пород фтора — одного из характерных компонентов йодных вод Западного Копет-Дага.

Вывод о высокотемпературных условиях выхода йода из горных пород в подземные воды в настоящее время подтвержден экспериментальными исследованиями, выполненными в Лаборатории геохимических критериев нефтегазоносности Института геохимии и геофизики АН БССР. Результаты этих

* Геолого-гидрогеологические условия Внутрикопетдагской зоны позволяют ожидать наличия здесь «первичных» подземных вод с содержанием йода до 600—1000 мг/л.

исследований (см. ниже) проливают свет на некоторые слабо изученные стороны геохимии йода и позволяют достаточно определенно судить о физико-химических условиях формирования высококонцентрированных йодных вод Западного Копет-Дага.

Отличительной особенностью верхнеюрских, нижнемеловых и сеноманских отложений этого района, с которыми связаны описываемые йодные воды, является их обогащенность рассеянным органическим веществом. М. И. Варенцов (Варенцов, Суворов, 1940), П. И. Калугин (1964) и В. И. Марченко (1952, 1962) установили высокую степень битуминозности неокотских и верхнеюрских известняков Копет-Дага. Геохимические особенности апт-сеноманских отложений рассмотрены в работах О. В. Барташевич и А. В. Кудельского (1963), А. В. Кудельского и О. В. Барташевич (1964), О. В. Барташевич и др. (1969).

Содержание РОВ в апт-сеноманских отложениях 0,1—1,6%, выход битумоидных компонентов $C_{орг}$ достигает 0,96%. Характерной особенностью РОВ меловых отложений Терс-Акана и других площадей Западного Копет-Дага (Кудельский, Барташевич, 1964) является отсутствие в них гуминовых кислот. Согласно современным представлениям (Четверикова и др., 1971), это обстоятельство, с одной стороны, свидетельствует о высокой степени метаморфизации РОВ, соответствующей стадии превращенности угольного вещества позднее бурогоугольной, с другой — позволяет говорить о том, что исходный органический материал, накапливающийся и фоссилизировавшийся в условиях резко восстановительной обстановки, имел, по-видимому, достаточно однообразный сапропелевый состав, что свидетельствует о высоких потенциальных возможностях органического вещества апт-сеноманских отложений с точки зрения генерации углеводородов.

Апт-сеноманские отложения характеризуются высокой газонасыщенностью (от 0,15 до 266,2 см³/кг породы). По составу сорбированные газы углеводородные и углеводородно-азотные. Содержание высших гомологов метана (до гексана включительно) колеблется от долей процента до 35,8% от суммы углеводородов.

Отмечается совпадение или смещение вверх максимальной газонасыщенности по отношению к участкам повышенного содержания рассеянного органического вещества в породах, что свидетельствует (Кудельский и др., 1969б) о газообразовании *in situ* вследствие метаморфического преобразования РОВ. Этот процесс в условиях Терсаканской антиклинали протекает при температуре 40—80 °С (температура на забое скважины), давлении 200—500 ат и сопровождается непрерывным расходом РОВ. С уменьшением количества РОВ рез-

ко возрастает степень его битуминизации (до 21,3—33,6%), в составе битумоидов накапливаются масла (до 61,4%) и уменьшается (до 1,55%) содержание гетерогенных элементов (1140—1166, 1915 м).

Содержание йода в песчаниках и аргиллитах альб-сеномана (Сейт-Кердери, скв. 16), определенное при 600 °С по методике, описанной Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1963), составляет $(3,55—5,075) \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 2). С целью установления температурных условий перехода йода из горных пород и рассеянного в них органического вещества в подземные воды по указанной методике определялся выход этого элемента при различной температуре. Было установлено (табл. 3), что поступление йода из горной породы при 21, 50 и 100 °С не превышает 5,71—9,85%, а при температуре 200 °С составляет всего 17,73% от суммарного содержания этого элемента. Ощутимый выход его в окружающую среду фиксируется лишь при температуре 200—300 °С, причем если принять, что при 600 °С породой продуцируются все 100% содержащегося в ней йода, то при 300 °С выделяется несколько больше половины (52,7%) и при 400 °С — 98,52%.

Таблица 2

Содержание йода в сеноманских (интервал 624—1240 м) и альбских (1290 м) отложениях антиклинали Сейт-Кердери (скв. 16)

Глубина отбора образца, м	Порода	Содержание йода	
		мг/кг	$\cdot 10^{-4}\%$
624	Песчаник серого цвета	4,85	4,850
720	То же	3,875	3,875
820	Песчаник темно-серый	4,525	4,525
920	Песчаник серый	5,0	5,0
950	Песчаник темно-серый	3,55	3,55
1240	Аргиллит темно-серый	5,075	5,075
1290	Песчаник серый	3,75	3,75

Таблица 3

Выход йода из горных пород ($\cdot 10^{-4}\%$) в зависимости от температуры (Сейт-Кердери, скв. 16)

Глубина отбора образца, м	Порода	Температура, °С						
		21	50	100	200	300	400	600
920	Песчаник	1,350	—	1,630	1,650	2,712	4,300	5,000
950	»	0,625	—	0,788	1,750	2,050	2,075	3,55
1240	Аргиллит	0,290	0,363	0,500	0,900	2,675	5,000	5,075
1290	Песчаник	0,500	0,650	—	1,425	1,750	3,750	3,750

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют прийти к нескольким важным выводам: 1) в сеноманских отложениях Западного Копет-Дага формы йода, легко растворимые в воде и щелочах при температуре 21—100 °С, содержатся в малом количестве. С учетом литолого-фациальной однородности сеноманских и низезалегающих апт-альбских образований этот вывод в полной мере справедлив и для горных пород нижнего мела (до неокома); 2) содержащийся в апт-сеноманских песчаниках и аргиллитах йод связан преимущественно с органическим веществом, деструкции которого при температуре 150—300 °С обязаны своим происхождением описанные выше йодные воды; 3) с учетом современных геотермических условий Западного Копет-Дага (Кудельский, 1973в) процессы термической деструкции органического вещества горных пород, в результате которых йод поступает в подземные воды, осуществляются на глубинах свыше 3750—5000 м на территории среднегорий (геотермическая ступень в среднем 25 м/град) и 2000—3000 м в пределах термически напряженной Внутрикопетдагской зоны ($G=13$ м/град).

Гидрогеологическими исследованиями, проведенными автором (Кудельский, 1964, 1966а; Кудельский и др., 1972б; Колодий, Кудельский, 1972), установлено, что водоносность основных гидрогеологических комплексов Западного Копет-Дага (неоком и апт-сеноман) определяется главным образом образом их трещиноватостью. Наиболее водообильны зоны тектонических нарушений и экзогенной трещиноватости в верхних обнаженных частях разрезов нижнемеловых и сеноманских отложений. Вне зоны дроблений и межслоевых деформаций (полостей) известняки, песчаники и аргиллиты практически безводны* и непроницаемы. Это обстоятельство позволяет с уверенностью говорить об отсутствии латеральных пластовых перемещений подземных вод и преимущественном движении их по зонам тектонических разрывов.

Эмиграция йода из рассеянного в породах органического вещества в значительных масштабах осуществляется, как показано экспериментальными исследованиями, на глубинах, где температуры превышают 150—200 °С. Высвобождающийся в результате термоллиза РОВ йод поступает в поровое пространство горных пород, обогащая поровые растворы, и в гравитационно-подвижные воды, циркулирующие (или заземленные) в трещинах или межслоевых полостях.

Обогащение подземных вод (гравитационно-подвижных и поровых) йодом — процесс повсеместный, протекающий как в области прогибов, так и в разрезе положительных тектонических структур. В связи с перепадами давлений, существующи-

* Имеется в виду отсутствие гравитационно-подвижных вод.

ми по профилю указанных структурных форм, гравитационно-подвижные, обогащенные йодом трещинные воды мигрируют по зонам разрывных нарушений в сводовые части приподнятых структур. Что же касается поровых растворов, то в связи с высокой степенью консолидации осадочных пород * роль их в формировании йодных вод, разгружающихся в пределах Передовой, Сумбарской и Внутрикопетдагской зон, не следует преувеличивать. Более значительной представляется роль поровых растворов в диффузионном перераспределении йода, в особенности на глубинах, где температуры ниже 100—150 °С.

При мощности осадочных отложений Западного Копет-Дага 8—18 км область существования структурированных водных растворов ограничена глубинами 8—10 км. Ниже, в области надкритических температур ($>374,2^{\circ}\text{C}$) и высоких давлений, вода превращается в плотный полярный флюид, сочетающий свойства обычного газа и нормальной жидкости. Для него характерно малое количество сохранившихся водородных связей, очень низкая вязкость и незначительная (в 5—6 раз меньше, чем у структурированной воды при 20 °С) растворяющая способность.

Взаимодействие близ- и надкритических водных растворов со щелочными силикатами влияет на интенсивный вынос щелочей, алюминия, фтора, кремния, свинца, железа и множества других элементов и соединений, летучесть которых в надкритических гомогенных газожидкостных растворах приобретает путем группировки мономерных молекул воды вокруг отдельных ионов, т. е. без растворения в сжатом водяном паре (Franck, 1968). Поступающие в надкритические флюиды продукты термической деструкции рассеянного в породах органического вещества обогащают газожидкостные смеси углеводородами, углекислым газом, водородом, галогенами (в том числе йодом), парами воды, металлами.

Характер динамики надкритических гомогенных газожидкостных смесей определяется прежде всего разностью температур и в меньшей мере физическими свойствами и геометрией слоев горных пород. Двигаются они к крупным разломам — зонам с относительно пониженными давлениями, где в результате фазовой дифференциации, конденсации и растворения в вышелегающих структурированных водных растворах формируют специфический состав описанных йодных вод Западного Копет-Дага.

О генетической связи йодных вод Внутрикопетдагской зоны с очагами высокотемпературного преобразования гор-

* Песчаники и аргиллиты апт-сеномана чрезвычайно плотны (2,6—2,7 г/см³), общая пористость их в среднем 6,45%, открытая 4,30%; проницаемость варьирует в пределах от 1 до 8 мд при средней 3,2 мд.

ных пород и рассеянного в них органического вещества свидетельствуют повышенные концентрации в них алюминия (до 169 мг/л, Сумбарская синклиналь, скв. 1400-к), железа (до 30—419 мг/л), свинца (до 10—14 мг/л, скв. 1400-к), цинка (до 450 мкг/л), никеля (до 14 мкг/л), меди (до 4 мкг/л), бора (до 147—155 мг/л), мышьяка (до 13 мкг/л), ртути (до 2,5—5 мкг/л), фтора (до 32 мг/л), окиси кремния (до 28 мг/л), повышенная радиоактивность подземных вод, значительное содержание в составе водорастворенных газов свободной углекислоты, водорода (до 0,010—0,015 об.%) и гелия (до 0,05 об.%).

Концентрирование йода в структурированных водных породах, заполняющих трещины консолидированных горных пород в зонах глубинных разломов, осуществляется по механизму инъецирования с последующим растворением в водных массах, объем которых ограничен величиной полостного пространства. В связи с прерывисто-непрерывным характером поступления йода в зоны разломов (Кудельский, Козлов, 1970) и ограниченными объемами находящихся здесь вод степень концентрирования этого элемента достигает огромных величин (470 мг/л и выше).

По нашим подсчетам, количество разгружающихся в пределах Внутрикопетдагской зоны йодных вод не превышает 1% от суммарного расхода источников и скважин на территории всего Западного Копет-Дага. Однако, несмотря на малый удельный вес подземных вод этой зоны в общем гидрогеологическом балансе описываемого района, геохимический эффект разгрузки этих вод весьма значителен. Достаточно сказать, что количество йода, выносимое подземными водами в пределах Терсаканской, Қаразыдагской, Сеит-Қердеринской, Куйлярской, Чаалджинской и Данатинской площадей, достигает нескольких десятков тонн в год.

Нефтегазоносный бассейн Западно-Туркменской впадины

Выполнена Западно-Туркменская впадина мощной толщей плиоценовых и постплиоценовых терригенных (пески, песчаники, алевроиты, глины) пород морского и континентально-морского происхождения, среди которых выделяются отложения нижнего плиоцена (понтический ярус), среднего плиоцена (акчагыльский и апшеронский ярусы) и постплиоценовые образования. Нижнетретичные и мезозойские отложения, слагающие донную часть Западно-Туркменской впадины, бурением вскрыты на Челекене (палеоген) и Боя-Даге (апт-сеноман). В более южных районах они залегают на глубинах, превышающих 6—8 км, бурением пока не вскрыты и характеризуются в основном по выбросам грязевых вулканов. По данным гео-

физических исследований глубина залегания допермского фундамента в пределах впадины превышает 20 км.

Западно-Туркменская впадина — структура с субокеаническим строением земной коры. По результатам МТЗ здесь отмечается проводящий слой, кромка которого располагается на глубине 40—60 км. По мнению М. Н. Бердичевского (Бердичевский и др., 1971, 1973), наличие этого слоя свидетельствует о локальном разогреве верхней мантии и скоплении жидкой магмы, концентрация которой достаточна для образования сквозной пленочной структуры.

Западно-Туркменская впадина представляет собой крупную нефтегазоносную область, в пределах которой известен ряд нефтяных и газовых месторождений, важнейшими из которых в настоящее время являются Челекенское, Небит-Даг, Котур-Тепе, Кум-Даг, Кызыл-Кум и другие. В недрах бассейна заключены значительные запасы промышленных, в частности йодо-бромных, вод, использование которых организовано в Прибалханском районе (Челекен, Боя-Даг).

Изучением гидрогеологии, а также частных вопросов формирования и использования подземных вод Западно-Туркменского гидрогеологического бассейна в разное время занимались А. И. Косыгин, И. И. Никшич, В. В. Александров, Г. И. Смолко, В. Б. Порфирьев, А. В. Щербаков, З. Я. Кравчинский, Б. Н. Любомиров, Н. Я. Ермилов, Ф. Ф. Герман, П. Е. Граждан, Б. А. Бедер, В. В. Семенович, Л. М. Мальцев, С. С. Джибути, Г. А. Борщевский, В. В. Красинцева, А. М. Овчинников, Э. Н. Юргелянец, Б. Б. Митгарц, А. Курбанмурадов, В. М. Швец, Ю. В. Добров, В. В. Колодий, А. Акмамедов, А. В. Кудельский и другие.

Наиболее полные сведения по региональной гидрогеологии, геохимии и динамике подземных вод содержатся в работах А. Курбанмурадова (1963), В. В. Колодия (1969), А. В. Кудельского (Кудельский, Козлов, 1970; Кудельский и др., 1972а) и В. В. Колодия, А. В. Кудельского (1972). Имея в виду это обстоятельство, приведем описание только вод с повышенным содержанием йода, в том числе вод грязевых вулканов (табл. 4).

Грязевые вулканы Западно-Туркменской впадины связаны с зонами глубинных разломов. Как показывает изучение грязевулканической брекчии (Назаров, 1957), эруптивные каналы грязевых вулканов проникают по зонам разломов на значительные глубины и пересекают разрез подстилающих мезозойских отложений.

Расход изливающихся вод, как правило, невелик (0,01—0,1 л/сек) и только в отдельных случаях (Кеймир северный) достигает 1,5 л/сек. Температура воды 19—26, реже 33 °С (Кеймир).

Химический состав вод грязевых вулканов Туркмении, мг/л

Вулкан и дата отбора пробы	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Ак-Патлаух, 3.VI 1968	21381,7	52,1	92,4	30353,8	1775,6
Порсы, 23.X 1962	139450,6		29,2	168435,0	11002,4
Чикишляр, 2.VI 1968	10523,4	56,1	201,9	14893,2	4,1
Гек-Патлаух, 4.VI 1968	32080,9	2174,3	468,2	54679,3	4,1
Кеймир, 3.VI 1968	10497,7	92,2	73,0	15886,1	42,8
Кипящий бугор, 2.VI 1968	12501,0	12,0	260,2	15247,8	339,9
Розовый Порсугель, 31.V 1968	11870,7	44,5	235,9	16240,7	1275,7
Западный Порсугель, 31.V 1968	10726,5	32,1	46,2	14396,8	84,8

Вулкан и дата отбора пробы	HCO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻	Минерализация, г/л	pH
Ак-Патлаух, 3.VI 1968	286,7	35,2	100,7	56,34	7,0
Порсы, 23.X 1962	4636,0	666,2	3070,0	327,29	
Чикишляр, 2.VI 1968	3294,0	36,2	69,0	27,63	6,9
Гек-Петлаух, 4.VI 1968	158,6	43,8	177,4	91,30	6,9
Кеймир, 3.VI 1968	1177,3	28,5	72,3	27,49	7,1
Кипящий бугор, 2.VI 1968	1537,2	26,2	49,6	32,30	Больше 8
Розовый Порсугель, 31.V 1968	CO ₃ =3132 1720,2	30,3	72,0	31,36	Больше 8
Западный Порсугель, 31.V 1968	CO ₃ =774 1073,6 CO ₃ =1392	29,3	63,5	27,40	8

По химическому составу воды грязевых вулканов хлоридные натриевые, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые, практически бессульфатные, с минерализацией 24,7—91,3 г/л. Повышенной минерализацией (до 330 г/л) и концентрацией сульфат-иона (до 11 г/л) отличаются воды бессточных испаряющихся кратерных озер.

Содержание йода обычно в пределах 13—44 мг/л, брома 50—177,4, бора 21—289 мг/л. В водах, минерализация которых повышена вследствие испарительного концентрирования, содержание этих же компонентов возрастает соответственно до 666, 3070, 1597 * мг/л.

Из других компонентов солевого состава вод грязевых вулканов можно отметить аммоний (10—52 мг/л), барий (до 6 мг/л), SiO₂ (до 14—22 мг/л), свинец (до 10—50 мкг/л) и цинк (4—10 мкг/л).

* Указано содержание бора в кальдере вулкана Кеймир южный. Минерализация воды здесь 184 г/л, содержание йода 224,8 мг/л, брома 768,8 мг/л (проба отобрана 3.VI 1968 г.).

Гидрогеохимический разрез Западно-Туркменского гидрогеологического бассейна отличается крайней сложностью, что обусловлено в первую очередь геологическим строением бассейна, палеогидрогеологическими условиями развития и физико-химическими процессами формирования ионного и газового состава подземных вод.

На основании материалов глубокого бурения на нефть, газ и промышленные воды установлено в пределах большинства изученных положительных структур уменьшение минерализации подземных вод с глубиной от 180—300 г/л в верхнеплиоценовых отложениях и верхнем отделе челекенской толщи до 10—40 г/л в отложениях нижнего отдела этой толщи и понтических. Однако известны антиклинальные структуры, в гидрогеохимическом разрезе которых нижняя инверсия минерализации отсутствует (Карадашли, Боя-Даг) или же в верхних частях разреза широко развиты слабо солоноватые, почти пресные (4 г/л) воды (Банкали).

Подземные йодные и йодо-бромные воды Западно-Туркменской впадины в разные годы изучались Г. И. Смолко (1932), В. Б. Порфирьевым (1933), В. В. Семеновичем (1957, 1960), З. Я. Кравчинским (1957, 1958, 1959), Л. М. Мальцевым (1960), А. Курбанмурадовым (1963), В. В. Колодием (1965, 1969), М. М. Батыршиным и Г. И. Антоновым (1972), И. К. Шиловым (1972) и автором настоящей работы (Кудельский, Козлов, 1970; Кудельский и др. 1972а).

Подземные воды с высоким содержанием йода отмечаются во всех стратиграфических комплексах — от меловых до плиоценчетвертичных. По данным В. В. Колодия (1969), в четвертичных песчано-глинистых отложениях площадей Камышлджа и Окарем на глубинах 128—314 м вскрываются соленые (32,6—55 г/л) воды с содержанием йода до 16—34 мг/л.

Наиболее крупные месторождения и проявления йодо-бромных вод (Челекен, Боя-Даг, Сыртланли и др.) связаны с разломами глубинного заложения: Центрально-Прибалханским, Гогрань-Даг-Чикишлярским, Бугдайли-Порсинским и другими. В пределах этих месторождений каких-либо закономерных изменений концентрации йода в подземных водах в вертикальном разрезе не устанавливается, а концентрация брома в соответствии с общим изменением минерализации часто уменьшается в направлении сверху вниз (Челекен).

При всем своеобразии гидрогеологические и термобарические условия формирования йодных вод Западно-Туркменской впадины во многих аспектах близки условиям формирования высококонцентрированных йодсодержащих вод других районов интенсивного прогибания в пределах областей мезо-кайнозойского орогенеза и зон вторичных активизаций (Западное Предкавказье, Крым, некоторые бассейны Японии, Америки

и др.). В связи с этим вопросы генезиса йода и месторождений йодных вод Западно-Туркменской впадины составили самостоятельную часть нашей работы и будут рассмотрены в главе 9.

Глава 5

ИОД В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОБЛАСТЕЙ ПАЛЕЗОЙСКОЙ СКЛАДЧАТОСТИ

К областям палеозойской складчатости с мощным осадочным чехлом на территории СССР приурочены крупные нефтегазоносные бассейны Западной Сибири, Средней Азии и Предкавказья, а также подземные воды и рассолы, отличающиеся высокими содержаниями йода, брома и других микрокомпонентов.

Гидрогеологический нефтегазоносный мегабассейн Западно-Сибирской плиты

Гидрогеология и формирование подземных вод бассейна изучались М. С. Гуревичем, Н. М. Кругликовым, С. В. Егоровым, Б. В. Маврицким, И. В. Гармоновым, С. С. Бондаренко, Л. И. Флеровой, Л. Г. Учителевой, Б. П. Ставицким, В. М. Матусевичем и многими другими исследователями. Наиболее полно гидрогеологические условия и состав подземных вод этого региона освещены в работах Б. Ф. Маврицкого (1962), Н. М. Кругликова (1964), И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина (1972).

В разрезе осадочных образований Западно-Сибирского гидрогеологического бассейна выделяются водоносные комплексы антропоген-олигоценовых песчано-глинистых отложений, олигоцен-туронских глинистых отложений, сеноман-аптальбских терригенных пород, готерив-баррем-валанжинских песчано-глинистых отложений и глинистых образований верхней юры, а также водоносный комплекс базальных песчано-глинистых отложений юрского возраста.

Минерализация подземных вод обычно не превышает 20—30 г/л, в юрских и валанжинских отложениях Колпашевского Приобья встречены воды с минерализацией 60—80 г/л (Нуднер, Резник, 1971; Зайцев, Толстихин, 1972). Химический состав соленых подземных вод бассейна хлоридный натриевый и натриево-кальциевый при почти полном отсутствии сульфатов.

Подземные йодсодержащие воды связаны с отложениями сеномана, нижнего мела, юры и с верхней частью фундамента. Концентрация йода 1—54 мг/л, причем максимальные содер-

жания элемента (42—54 мг/л) свойственны слабо подвижным водам глинистых отложений валанжина, юры и палеозойских метаморфических пород фундамента (Мизинов и др., 1971).

Отличительной особенностью йодсодержащих подземных вод этого бассейна является их относительно невысокая минерализация, почти полное отсутствие сульфатов, повышенное содержание метаборной кислоты (50—150 мг/л) и кремнекислоты (150—200 мг/л). В этом отношении подземные воды Западно-Сибирского гидрогеологического бассейна близки йодным водам других районов палеозойской складчатости (Предкавказье, Северо-Крымский прогиб и др.), а также высококонцентрированным йодным водам бассейнов мезо-кайнозойской и кайнозойской складчатости (Япония, Сахалин, Западный Копет-Даг и др.).

Касаясь процессов формирования высоких концентраций йода в подземных водах Западно-Сибирского бассейна, Л. И. Флерова (1968) и В. А. Нуднер, А. Д. Резник (1971) связывают их с отжатием поровых растворов из глинистых отложений юры и мела. Вместе с тем отмечается (Флерова, 1968), что современное содержание йода в поровых растворах глинистых пород в 3—10 раз ниже, чем в пластовых водах. На этом основании Л. И. Флерова приходит к выводу, что «йод в водоносных горизонтах юрского и меловых комплексов древнего происхождения и был отжат из глинистых водоупоров в основном на ранних стадиях развития пород (диагенеза и раннего эпигенеза)» (Флерова, 1968).

Гидрогеологические бассейны Скифско-Туранской плиты

Скифско-Туранская плита в настоящее время является одним из важнейших нефтегазоносных регионов СССР. В его пределах выделяется несколько нефтегазоносных районов и провинций, в том числе крупнейшие Предкавказско-Мангышлакская и Бухаро-Хивинская провинции, Центральнo-Каракумский и Мургабский районы, объединяющиеся мезозойским возрастом основных продуктивных горизонтов.

С юрскими, меловыми, реже палеогеновыми (Прикумская область) водоносными комплексами Скифско-Туранской плиты связаны подземные воды с повышенными содержаниями йода и множества других микрокомпонентов.

Предкавказско-Мангышлакская нефтегазоносная провинция охватывает юго-западную часть Скифско-Туранской плиты. Наиболее высококонцентрированные йодные воды в пределах этой провинции установлены в Предкавказье. Содержание йода в хлоридных натриевых относительно маломинерализованных (до 20—30 г/л) водах, слабых и крепких (до 230—441 г/л) хлоридных натриевых и кальциевых рассолах этого

района варьирует от первых миллиграммов до 57 мг/л в разрезе нижнемеловых и верхнеюрских отложений и 87—98 мг/л в разрезе средне- и верхнесарматских (Никаноров и др., 1972).

Йодные воды Ставропольского поднятия, Восточного и Западного Предкавказья подробно охарактеризованы в работах М. В. Мирошникова, И. Г. Киссина, С. В. Селивановой, А. Н. Никанорова, В. М. Швеца с сотрудниками, И. П. Мандрыкина и других. В работах этих исследователей установлены основные закономерности распределения йода в гидрогеологическом разрезе Предкавказья, рассмотрены вопросы геохимии элемента и генезис его в подземных водах и рассолах.

Высокие содержания йода установлены (Гордиевич и др., 1963; Галян, 1971; Тердовидов, Чупис, 1971; Штогрин и др., 1973) в подземных водах равнинного Крыма.

Малые концентрации йода свойственны подземным водам юрских и меловых отложений Мангышлака и Устюрта. Согласно обширной сводке, приведенной в работе В. Н. Корценштейна (1972), концентрация этого элемента в водах и рассолах юрского водоносного комплекса в разрезе и вне пределов нефтегазовых месторождений не превышает 5—16 мг/л. Минерализация подземных вод (и рассолов) варьирует от 9 до 211 г/л, воды хлоридные натриевые с малым содержанием сульфат- и гидрокарбонат-ионов. Содержание брома 250—550 мг/л, аммония 10—255, бора 5—46 мг/л.

В последние годы на территории Устюрта выявлены подземные воды с высокими и очень высокими концентрациями йода (Куликов, 1974). Содержание йода свыше 24 мг/л зарегистрировано в подземных водах альб-туронских отложений площади Ассакеаудан, 21 мг/л — в водах неоком-аптских отложений Кокбахты. Уникальные концентрации йода (158—773 мг/л) установлены в подземных водах верхнетриас-юрских отложений площади Агыин (Барсакельмесский прогиб).

Химический состав высококонцентрированных йодных вод Агыина хлоридный, натриевый, минерализация 111,33—145,45 г/л. Содержание сульфат-иона не превышает 956 мг/л, гидрокарбонат-иона—445 мг/л. В составе микрокомпонентов помимо йода фиксируется (табл. 5) бром (170,34—208,67 мг/л), B_2O_3 (12,7—13,9) и закисное железо (90—108 мг/л).

По данным А. К. Каримова и др. (1972), юрские отложения Барсакельмесского прогиба отличаются высокими содержаниями органического вещества (0,8—5,2%, хлороформенный битумоид 0,035—0,2%) и относятся к потенциально-нефтегазопроизводящим. Пластовые температуры в разрезе юрских образований здесь достигают 110—127 °С.

Более высокие концентрации йода, чем те, которые зарегистрированы в подземных водах площади Агыин (773 мг/л), на территории СССР в настоящее время не известны.

Химический состав йодных вод нижнеюрских отложений
площади Агынн (скв. 1), мг/л

Интервал опробования, м	Минерализа- ция, г/л уд. вес	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺
3255—3300	$\frac{121}{1,092}$	27900	1000	15980	910	—
3387—3397	$\frac{134}{1,104}$	30836	1000	17730	1150	90
3418—3430	$\frac{145,45}{1,111}$	29700	1000	17230	1030	—
3456—3535	$\frac{111,33}{1,085}$	24233	1000	12520	970	108

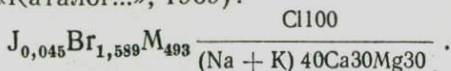
Интервал опробования, м	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻	Темпе- ратура, °C	pH
3255—3300	—	74020	775	445	222,11	183,11	110	6,2
3387—3397	10	82880	178	311	158,65	208,67	112	5,8
3418—3430	—	79780	253	430	158,65	183,11	112	6,0
3456—3535	12	62490	956	85	773,02	170,34	112	5,2

Обширный материал, касающийся распределения йода в подземных водах Бухаро-Хивинской газонефтеносной области, приводится в книге В. Н. Корценштейна (1964). Автором установлено, что минимальные концентрации (2—4 мг/л) йода свойственны подземным водам верхнемеловых отложений, в водах нижнего мела концентрации элемента возрастают до 4—5 мг/л, подземные воды юрского водоносного комплекса отличаются максимальными для данной области концентрациями йода (до 10—18 мг/л). Как отмечает В. Н. Корценштейн, градиент роста содержания водорастворенного йода с глубиной по всему изученному разрезу мезозойских отложений составляет 0,014 мг/л на 1 м.

В последние годы в палеозойских образованиях Бухаро-Каршинского гидрогеологического бассейна вскрыты рассолы с содержанием йода до 23 мг/л (Учкыр, скв. 27, 1941—1954 м).

В рассолах соленосной юры на структурах Зеварды, Нишан, Памук содержания йода достигают 58—78 мг/л (Хасанов, Калабугин, 1971; Калабугин, 1971).

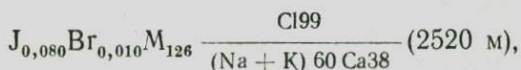
Общее представление о химическом составе рассолов, вскрытых в нижнемеловых доломитах и ангидритах верхней юры на площади Зеварды (глубина 2226 м), дает следующее выражение («Каталог...», 1969):



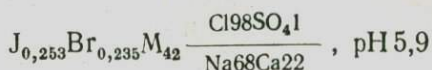
Представительный материал о химическом составе и распространении йода в подземных водах Сурхан-Дарьинского межгорного гидрогеологического бассейна приводится в монографии Л. С. Балашова (1960). Содержание йода в подземных водах мел-палеогеновых отложений этого бассейна колеблется от долей миллиграмма до 35 мг/л. Повышенные концентрации йода связаны с водами нефтегазовых месторождений и тяготеют к центральным частям впадины (Калабугин, 1971).

В пределах межгорного Ферганского гидрогеологического бассейна подземные воды с высоким содержанием йода вскрыты в отложениях верхнего мела, палеогена и неогена (отложения массагетской свиты). По данным А. Н. Султанходжаева (Султанходжаев, Зиган, 1971; Султанходжаев, 1972), содержания йода в подземных водах верхнемеловых — палеогеновых отложений составляют 20—30 мг/л (Майлису IV, Сев. Сох), палеогеновых — от 2—15 до 20—30 мг/л (Учкурган, Избаскент, Восточный Избаскент, Сев. Сох, Палванташ, Хартум, Шорсу, Ханкыз). Значительные концентрации йода отмечаются в подземных водах нижнеэоценовых отложений: от 30 мг/л в разрезе наманганской группы складок и Ферганской опорной скважины до 50 мг/л в разрезе структуры Чуст-Пап и глубокой скважины г. Коканда (Султанходжаев, Зиган, 1971).

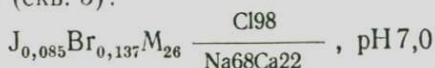
Касаясь распределения йода в гидрогеохимическом разрезе Ферганской депрессии, А. Н. Султанходжаев и Ф. Г. Зиган отмечают увеличение содержания йода вверх по разрезу — от более древних пород к более молодым, тяготение повышенных содержаний его к приподнятым частям структур со слабым и весьма затрудненным водообменом. Такую картину распределения йода в подземных водах Ферганы следует, по-видимому, рассматривать в качестве самой общей и предварительной. Об этом свидетельствуют не укладывающиеся в схему данные о высоких содержаниях йода в рассолах юрских отложений антиклинали Палванташ (Султанходжаев, 1972):



меловых отложений площадей Майлису IV (скв. 122, 1430—1461 м):



и Майлису III (скв. 5):



(«Каталог...», 1969).

Весьма значительные концентрации йода отмечаются (Колодий, 1965; Ходжакулиев, 1966; Соколовский, 1966; Соколовский, Седлецкий, 1970; Борзасекова, 1972 и др.) в подземных водах и рассолах Юго-Восточной Туркмении. Связанные с отложениями верхнего и нижнего мела, юры и пермо-триаса воды и рассолы характеризуются минерализацией от 12—185 г/л в разрезе Зеагли-Дарвазинского поднятия до 100—540 г/л на территории распространения верхнеюрских соляных отложений. Содержание йода в Центральных Кара-Кумах (Зеагли-Дарваза) варьирует от долей миллиграмма до 20—21 мг/л. Более значительными концентрациями (до 10—100 и даже 143 мг/л) отличаются рассолы Юго-Восточных Кара-Кумов и Гаурдак-Кугитангского района. Наиболее высокие концентрации йода зафиксированы в верхнеюрских подсолевых сверхкрепких (417 г/л) рассолах Шараплинской площади (скв. 1, 2678—2738 м, йода 100 мг/л) и рассолах (105,6 г/л) Иолотанской структуры (скв. 1, 3119—3159 м, йода 143 мг/л). Содержание йода в предельно насыщенных рассолах Керки-Дага (540 г/л, скв. 4, 2908 м) 13 мг/л.

Рассматривая закономерности распространения подземных вод и рассолов с повышенным содержанием йода на территории Кара-Кумов, Л. Г. Борзасекова (1972) отмечает их тяготение к районам, где наблюдаются в единой совокупности три условия: 1 — присутствие в разрезе мощных толщ глин, обогащенных органикой; 2 — большая тектоническая активность на каком-либо этапе геологической истории; 3 — надежность перекрывающих водоупоров.

Г л а в а 6

ЙОД В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОБЛАСТЕЙ ДОКЕМБРИЙСКОЙ СКЛАДЧАТОСТИ

В пределах областей докембрийской складчатости высококонцентрированные йодные подземные воды связаны с внутриплагформенными депрессиями—нефтегазоносными гидрогеологическими бассейнами. Ниже детально охарактеризо-

ваны йодсодержащие воды и рассолы нефтеносного бассейна Припятской впадины, приводится материал по другим нефтегазосносным бассейнам Русской и Сибирской платформ. Подземные йодсодержащие воды и рассолы нефтегазосносных бассейнов областей докембрийской складчатости зарубежных стран охарактеризованы на примере некоторых бассейнов США, Канады и Ближнего Востока.

Нефтегазосносные гидрогеологические бассейны Русской платформы

Волго-Уральская область является одной из крупнейших нефтегазодобывающих областей на территории нашей страны. Промышленно-нефтегазосносные горизонты связаны с отложениями всех отделов девона, карбона и перми. В отложениях мезозоя выявлены газовые скопления и газосносные горизонты в Волгоградской и Саратовской областях.

Нефтегазосносные бассейны Волго-Уральской области характеризуются сравнительно невысокими величинами современных тепловых потоков (0,65—1,62 мккал/см²·сек). Температуры по кровле кристаллического фундамента в зависимости от глубины его залегания варьируют от 20 до 120—170 °С (Зайдельсон и др., 1973).

Согласно исследованиям последних лет (Аммосов, Горшков, 1971; Гуляева и др., 1972), палеотемпературный режим Волго-Уральской области по сравнению с современным отличался большей напряженностью, а приближенные значения пластовых палеотемператур в разрезе девонских нефтеносных отложений превышали современные на 52—93 °С.

С отложениями перми, карбона, девона и додевонскими образованиями, включая коры выветривания кристаллических пород фундамента, связаны подземные воды и рассолы с минерализацией от долей грамма на литр до 380—400 г/л. Химический состав соленых вод и рассолов обычно хлоридный натриевый. В ионном составе подземных вод, циркулирующих в галогенно-сульфатных породах, отмечается высокое содержание сульфатов (до 4—6 и даже 11 г/л), а в составе крепких и сверхкрепких рассолов (>360—380 г/л) содержание кальция превышает концентрацию натрия.

Гидрогеохимическим разрезам Волго-Уральской области свойственна прямая зональность, т. е. общее увеличение минерализации подземных вод с глубиной, сопровождающееся закономерным возрастанием содержаний кальция, магния, брома, стронция и некоторых других элементов.

Содержание йода в подземных водах и рассолах колеблется от долей миллиграмма в литре до 30—70 мг/л. Наиболее

Среднее содержание йода в подземных водах Волго-Уральской области

Подземные воды	\bar{J} , мг/л
Волго-Уральская область без Предуральского прогиба	9,31
Рифогенные образования Предуральского прогиба:	
по данным ЛПГ ВО ИГ и РГИ	21,16
по данным Ю. Б. Селецкого (1964)	18,88

часто встречаемые концентрации йода составляют 5—15 мг/л. Среднее содержание этого элемента, вычисленное нами на основании материалов, любезно предоставленных А. И. Чистовским (Лаборатория промысловой геофизики Волжского отделения ИГ и РГИ), равно 9,31 мг/л (табл. 6).

Касаясь распределения водорастворенного йода в разрезе Волго-Уральской области, исследователи отмечают закономерные связи его повышенных концентраций с подземными водами карбонных и пермских отложений, а также рифогенных структур Предуральского прогиба (Сулин и др., 1933; Кротова, 1960; Селецкий, 1964, 1970 и др.). По сравнению со средним содержанием йода в подземных водах и рассолах Волго-Уральской области в целом средние содержания этого элемента в рассолах рифовых массивов Предуральского прогиба в два раза выше (18,88—21,16 мг/л, табл. 6). Другой примечательной особенностью распределения йода в подземных водах и рассолах описываемой территории является пространственное совпадение его повышенных концентраций с районами наибольшего погружения кристаллического фундамента.

Содержание йода в подземных водах и рассолах нефтяных месторождений колеблется от 1—8 (Арланское) до 7—46 мг/л (Яричи-Каменноложское). Известны случаи, когда подземные воды, сопровождающие залежи нефти, почти полностью лишены этого элемента (Любимовское, водоносные комплексы нижнего и среднего карбона) (Зайдельсон и др., 1973).

Химический состав йодсодержащих рассолов достаточно полно охарактеризован в работах В. А. Кротовой, Л. В. Славяновой, Ю. Б. Селецкого, А. Н. Козина, М. И. Зайдельсона, А. С. Зингера, А. И. Чистовского и многих других исследователей.

Прикаспийская впадина расположена в пределах Русской платформы и граничит с палеозойскими складчатыми структурами Урала, Туранской плиты и Скифской платформы, а также с кайнозойскими складчатыми образованиями Предкавказского прогиба. Глубина залегания кристалличе-

ского основания впадины по данным геофизических исследований достигает 10—15 км.

Температура по поверхности фундамента находится в пределах 100—300 °С (Щербаков и др., 1973).

В разрезе осадочных отложений Прикаспийской впадины выделяются (Славянова, Галицын, 1970) следующие водоносные комплексы: четвертичный, неогеновый, палеогеновый, меловой, юрский, пермский и пермо-триасовый, каменноугольный и девонский. Водоносный комплекс девонских отложений перекрыт пермской галогенно-сульфатной толщей, представляющей собой мощный регионально выдержанный водоупор. Залегающие выше этого водоупора комплексы мезо-кайнозойских отложений большинством исследователей объединяются в составе надсолевого гидрогеологического этажа.

Наиболее значительные концентрации йода (больше 2—3 мг/л) отмечаются в подземных водах мезозойских и более древних отложений. Минерализация этих вод достигает 280—300 г/л, состав их однотипный хлоридный натриево-кальциевый (Славянова, Галицын, 1970). Содержание йода варьирует в очень широких пределах — от долей миллиграмма до 30—44 мг/л. Наибольшие из известных в настоящее время содержания йода в подземных водах и рассолах тяготеют к районам Южно-Эмбенского поднятия (до 35 мг/л, средний карбон), Актюбинско-Биштамакской и Жилианской площадей (до 15—44 мг/л, нижняя пермь), северного прогиба вала Карпинского (от 17—21 мг/л в подземных водах нижнепермских и средне-верхнеюрских отложений до 17—30 мг/л в нижнемеловых, Сг₁пс) и некоторым другим.

Исследованиями И. Б. Дальян, Ж. С. Сыдыкова (1962) и Л. В. Славяновой, М. С. Галицына (1970) установлено, что повышенные содержания йода пространственно тяготеют к зонам тектонических разломов (площади Межевая, Жилианская и др.). Вертикальной миграцией из подсолевых в надсолевые водоносные комплексы М. П. Распопов (1967) объясняет аномально высокие (до 25—30 мг/л) концентрации йода в рассолах нижнемеловых и пермо-триасовых отложений Южно-Эмбенского нефтепромыслового района.

Днепровско-Донецкая впадина. В геологическом строении впадины принимают участие девонские, каменноугольные, пермские, триасовые, юрские, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные отложения общей мощностью до 8—12 км, залегающие на эродированной поверхности докембрийского кристаллического фундамента.

Характерной особенностью разреза осадочных пород Днепровско-Донецкой впадины является наличие мощной толщи солей девонского и раннепермского возраста, играющих важную роль в гидрогеологии впадины, формировании солевого

состава подземных вод и в размещении здесь залежей нефти и газа (Бабинец, 1961; Швай, 1973 и др.). Промышленная нефтегазоносность связана с отложениями каменноугольной, пермской, триасовой и в меньшей мере юрской систем. Небольшая залежь нефти известна в разрезе девона (Роменская). Основные водоносные горизонты и комплексы приурочены к карбонатно-терригенным образованиям девона и нижнего карбона, преимущественно терригенным отложениям среднего и верхнего карбона, пермским, триасовым, юрским и нижнемеловым, к карбонатно-мергельной толще верхнего мела и терригенным образованиям кайнозоя.

Гидрогеологическому разрезу Днепровско-Донецкой впадины свойственно (Швай, 1973) наличие двух гидродинамических этажей: 1) преимущественно вертикального перемещения подземных вод, связан в основном с отложениями девона и залегает на глубинах свыше 3500 м. Подземные воды характеризуются высокой (свыше 200 г/л) минерализацией; 2) преимущественно латерального движения подземных вод. Залегает на глубинах до 3500 м и связан с надсолевыми последевонскими отложениями.

Вертикальная гидрогеохимическая зональность обычно нормальная. Воды верхних водоносных горизонтов и комплексов, как правило, пресные, гидрокарбонатные и сульфатные натриевые. С глубины 500—600 м повсеместно распространены хлоридные натриевые рассолы с минерализацией до 300 г/л (Бабинец, 1961; Швай, 1973).

Изучением химического состава подземных вод и рассолов Днепровско-Донецкой впадины в разные годы занимались В. А. Сулин, А. Е. Бабинец, Н. А. Плотников, Е. С. Гавриленко, Л. К. Гуцало, А. Ф. Тердовидов, Л. П. Швай, И. И. Козак и другие. Наиболее полные сводки по химическому составу йодных и йодо-бромных рассолов приведены в работах А. Е. Бабинца (1961) и Л. П. Швая (1973).

Содержание йода в рассолах впадины варьирует от следов до 120—169,2 мг/л. Наибольшие концентрации йода (до 26—146,5 мг/л) установлены при изучении рассолов девонских отложений, менее значительные известны в рассолах нижнекаменноугольных (до 21—86,3, реже 101,5 мг/л—Чернухинская), средне- и верхнекаменноугольных (до 10—18 мг/л), нижне- и верхнепермских (до 5—8,5, реже 47,4 и в одном случае 169,2 мг/л), триасовых и юрских (до 3—4, реже 20,3 мг/л—Мало-Кобелякская) отложений (Бабинец, 1961; Швай, 1973; Колодий, Высочанский, 1974).

Касаясь пространственного распределения йода в рассолах Днепровско-Донецкой впадины, необходимо отметить, что наиболее значительные концентрации этого элемента характерны для рассолов площадей, расположенных в области по-

вышенных (свыше 100 °С) температур по поверхности кристаллического фундамента (центральные и южные районы впадины). Рассолы северных районов впадины обычно отличаются невысокими содержаниями йода (Олишевская, Березнянская и другие площади).

Помимо Днепровско-Донецкой впадины подземные воды и рассолы с высоким содержанием йода на территории Украины известны в пределах Волыно-Подольского гидрогеологического бассейна (Кохановка, 23,8 мг/л) (Бабинец, 1961), внутренней и внешней зон Предкарпатского прогиба (Романюк, 1963; Романюк, Швай, 1963; Голева, 1964; Гавриленко и др., 1968). По данным А. Ф. Романюка (1963), содержание йода в подземных водах нефтяных и газовых месторождений Предкарпатья достигает 20—28 мг/л в разрезе юрских отложений, 20—40 — верхнемеловых, 15—30—палеогеновых и от 2 до 50—100 мг/л — в разрезе неогеновых образований.

П р и п я т с к а я в п а д и н а. С Припятской впадиной связан крупный бассейн подземных вод, в разрезе которого выделяются два гидрогеологических этажа. Верхний из них охватывает мезо-кайнозойские, пермские, каменноугольные и частично надсолевые верхнедевонские отложения и по характеру динамики, создания и распределения напоров подземных вод относится к квазиартезианским бассейнам с элементами элизионного водообмена в нижних частях песчано-глинистого разреза.

Нижний гидрогеологический этаж, в объеме которого выделяются водоносные комплексы подсолевых и межсолевых карбонатно-терригенных отложений, а также водоупорные нижняя и верхняя соленосные толщи, по гидродинамической характеристике является деградировавшим элизионно-термогидродинамическим бассейном (термин наш. — См. Богомолов и др., 1973). Осадочные образования в разрезе этажа под воздействием жестких термобарических условий однажды достигли высоких степеней метаморфизма и консолидации и на современном этапе развития не способны к геостатическому уплотнению, как это свойственно породам в разрезе элизионных систем. В то же время в связи с резким снижением температур горные породы не подвержены и термической дегидратации, характерной для систем термогидродинамических, т. е. систем, энергетика которых определяется преимущественно термическими процессами недр (Богомолов и др., 1973).

Для деградировавшего элизионно-термогидродинамического комплекса девонских отложений характерно отсутствие современных внешних и внутренних областей питания водоносных комплексов и латерального перемещения рассолов. Существующие напоры поддерживаются преимущественно вследствие вторичного сокращения объема трещин под воздействием

Таблица 7

Экстремальные значения минерализации (г/л), pH и концентрации некоторых элементов (мг/л) в рассолах межсолевого и подсолевого комплексов

Компонент	Межсолевой комплекс		Подсолевой комплекс	
	min	max	min	max
J ⁻	Следы	108,0	0,37	223,7
Br ⁻	5,0	4490,0	42,7	6848,7
NH ₄ ⁺	0,1	1862,7	3,2	2420,0
Str ²⁺	0	2938,0	0	4150,7
Fe ²⁺	0	4790,0*	0	6571,1*
Fe ³⁺	0	538,0*	0	949,0*
B ³⁺	0	109,9	0	290,0
pH	4,1	10,5	2,45	10,4
Минерализация	94,0	392,0	92,0	452,8

* Пробы рассолов отобраны из стволов скважин, оборудованных обсадными колоннами.

Таблица 8

Средние значения минерализации (г/л), pH и концентрации некоторых ионов (мг/л) в рассолах межсолевого и подсолевого комплексов Припятской впадины

Компонент	Межсолевой комплекс		Подсолевой комплекс	
	кол-во анализов	средняя величина	кол-во анализов	средняя величина
Ca ²⁺	112	38809,52	213	56864,5
Mg ²⁺	112	4863,21	213	6905,38
Na ⁺	57	75666,67	99	58465,51
K ⁺	57	4506,92	99	4877,2
NH ₄ ⁺	103	535,21	93	306,52
Str ²⁺	45	1013,37	64	1416,21
Fe ²⁺	78	443,04	108	909,2
Fe ³⁺	54	56,43	103	164,39
Mn ²⁺	25	22,06	38	112,3
Cl ⁻	112	196724,1	213	208193,3
SO ₄ ²⁻	110	833,92	199	653,43
HCO ₃ ⁻	79	225,58	93	176,66
J ⁻	104	47,88	207	23,05
Br ⁻	111	1602,18	213	2748,48
B ³⁺	51	43,96	78	47,73
Минерализация	112	313,69	213	337,15
pH	104	5,71	193	5,32

неотектонических процессов и связанного с ними пластического перемещения соляных масс.

Правомерность отнесения гидродинамической системы девонских отложений в разряд деградировавших элизионно-термогидродинамических подтверждается результатами изучения изотопного состава углерода новообразованного кальцита из каверновых полостей (Обморишев, 1969), внутрикаверновых минералогических ассоциаций, палеогеохимических условий формирования карбонатных коллекторов (Кудельский, Обморишев, 1971), поровых растворов, «погребенных» вод Речицкого нефтяного месторождения (Кудельский и др., 1973) и эволюции температурного режима Припятской впадины (Кудельский, 1973б, 1974; Кудельский и др., 1974; Кудельский, Лукашев, 1974; Панов, 1974).

Изучением химического состава йодсодержащих рассолов Припятской впадины в разное время занимались А. П. Маркова, К. И. Лукашев, В. А. Филонов (Маркова, 1958, 1960, Лукашев и др., 1961а, б; Лукашоў и др., 1962; Маркова, Филонов, 1964; Лукашев и др., 1972), Г. В. Богомолов, Л. К. Берзина, М. Ф. Козлов, А. В. Кудельский (Богомолов и др., 1971а, б; Кудельский, 1973а), П. Г. Альтшулер (1974) и другие. Вопросы формирования и распространения йодо-бромных рассолов этого региона рассмотрены в работе А. В. Кудельского и М. Ф. Козлова (1970).

Подземные воды девонских отложений по минерализации (до 200—453 г/л) типичные крепкие рассолы. В ионном составе их преобладает хлор и натрий, при минерализации свыше 380 г/л среди катионов превалирует кальций. Минерализация рассолов возрастает с увеличением глубины их залегания: от 73—332 г/л в верхнесолевом водоносном комплексе до 92—392 в межсолевом и до 453 г/л в подсолевом. В вертикальном гидрогеохимическом разрезе Припятской впадины минерализация постоянно увеличивается.

Рассолы с минерализацией 250—300 г/л распространены на периферии впадины, более высококонцентрированные рассолы (300—350 г/л) тяготеют к внутренним частям депрессии. Преимущественным же распространением в разрезе девонских отложений пользуются рассолы с минерализацией 350—400 г/л. В виде локальных площадей отмечаются зоны развития рассолов с содержанием солей свыше 400—450 г/л.

Общая усредненная характеристика ионного состава рассолов межсолевых и подсолевых девонских отложений, а также некоторые результаты обработки химических анализов методами математической статистики приведены в табл. 7—11.

Как следует из этих таблиц, экстремальные значения концентрации йода в рассолах подсолевого и межсолевого комплексов составляют соответственно 5,1—223,7 и 4,8—108 мг/л.

Таблица 9

Результаты обработки химических анализов рассолов Припятской впадины методами математической статистики

Компонент		Число анализов	Среднее квадратичное отклонение		Коэффициент корреляции, r	Уравнение регрессии	Единица измерения параметров уравнений регрессии
y	x		S_y	S_x			
<i>Подсолевой комплекс</i>							
Br ⁻	M	137	1728,1	39,55	0,930	[Br ⁻]=40,63M-11307,87	Br, мг/л; M, г/л
Br ⁻	Cl ⁻	163	1584,89	729,48	0,932	[Br ⁻]=2,02[Cl ⁻]-9376,26	Br, мг/л; Cl, мг-экв/л
Br ⁻	Ca ²⁺	176	1708,37	1581,93	0,980	[Br ⁻]=1,058[Ca ²⁺]-100,58	Br, мг/л; Ca, мг-экв/л
J ⁻	NH ₄ ⁺	144	10,29	230,3	0,745	[J ⁻]=0,034[NH ₄ ⁺]+5,53	J, мг/л; NH ₄ ⁺ , мг/л
<i>Межсолевой комплекс</i>							
Br ⁻	Cl ⁻	78	965,59	417,78	0,880	[Br ⁻]=2,03[Cl ⁻]-10292,46	Br, мг/л; Cl, мг-экв/л
Br ⁻	Ca ²⁺	102	983,8	1093,55	0,940	[Br ⁻]=0,846[Ca ²⁺]-14,12	Br, мг/л; Ca, мг-экв/л
NH ₄ ⁺	Cl ⁻	97	15,13	323,97	0,802	[NH ₄ ⁺]=0,037[Cl ⁻]-183,71	NH ₄ ⁺ , мг-экв/л; Cl, мг-экв/л
NH ₄ ⁺	M	92	15,50	19,08	0,730	[NH ₄ ⁺]=0,593M-167,57	NH ₄ ⁺ , мг-экв/л; M, г/л
Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	81	1012,84	17,24	0,970	[NH ₄ ⁺]=0,017[Ca ²⁺]-1,35	Ca, мг-экв/л; NH ₄ ⁺ , мг-экв/л

Таблица 10

Содержание йода в подземных водах и рассолах Припятской впадины

Возраст пород	Кол-во проб	Экстремумы содержания, мг/л		\bar{x} , мг/л	S, мг/л	V, %
		min	max			
<i>Водоносный комплекс надсолевого девона и более молодых отложений</i>						
Триас	11	Следы	0,25	0,225	0,2138	95,00
Пермь	20	0,1	2,9	0,520	0,8530	164,04
Карбон	18	0,1	6,2	1,556	1,7251	110,89
D ₃ dn	20	0,4	10,2	2,625	3,2166	122,54
<i>Верхнесолевого комплекс</i>						
D ₃ el-lb	18	1,2	42,0	10,444	13,0564	125,01
<i>Межсолевого комплекс</i>						
D ₃ zd-el	104	4,8	108,0	47,885	21,2889	44,46
<i>Подсолевого комплекс</i>						
D ₃ ev-Pt	207	5,1	97,9*	23,056	17,3151	25,00

* При вычислении средних концентраций не учитывались максимальные содержания в рассолах Копаткевичской (91,2—101,56 мг/л), Речицкой (170,17 мг/л), Гороховской (до 131,5 мг/л) и Северо-Домановичской (до 223,7 мг/л) площадей.

Таблица 11

Среднее содержание йода в подземных водах и рассолах Припятской впадины

Возраст пород и комплексы	Число анализов	Среднее содержание, $\mu \cdot 10^{-4}$ %	S, %	V, %
Триас	2	0,099	—	—
Пермь	14	0,714	0,834	116,73
Карбон	10	2,500	1,789	71,56
Надсолевого девон	15	3,267	2,999	95,09
Верхняя соленосная толща	16	9,688	10,748	110,95
Межсолевого	68	35,147	19,068	54,25
Подсолевого	138	15,761	10,156	64,43

Средние концентрации не превышают 23,05 и 47,88 мг/л (табл. 8), а в процентном выражении — $15,761 \cdot 10^{-4}$ и $35,147 \cdot 10^{-4}$ % (табл. 11).

Общее представление о характере (частости) распределения концентраций йода в рассолах девонских водоносных комплексов можно составить на основании гистограмм (рис. 6).

Заметным колебаниям подвержены концентрации йода в зависимости от глубины залегания рассолов. Наблюдается общая тенденция увеличения содержаний этого элемента по мере увеличения глубины вскрытия рассолов в пределах 2200—2800 м для межсолевого комплекса и 2900—3200 м — для подсолевого. Ниже этих отметок, соответствующих, кстати, глубинам залегания рассолов с минерализацией 360—380 г/л, отме-

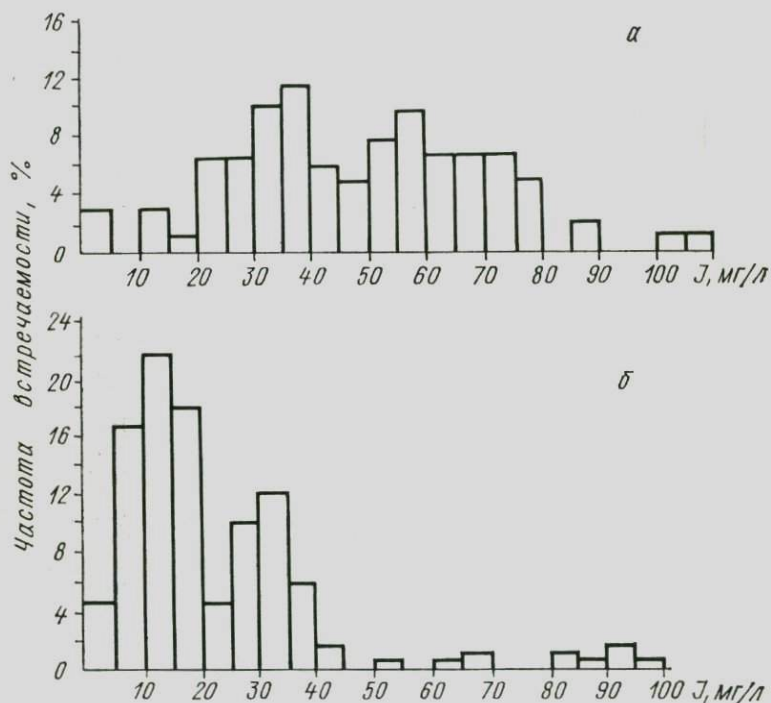


Рис. 6. Гистограммы распределения йода в рассолах межсолевого (а) и подсолевого (б) девонских комплексов

чается снижение концентраций йода в рассолах обоих комплексов.

Построенные нами графики (рис. 7, а, б) зависимости содержаний йода от минерализации рассолов наиболее полно охарактеризованных в гидрогеохимическом отношении Речицко-Вишанской и Чернинско-Первомайской тектонических зон свидетельствуют о сложном характере связи между этими параметрами. Как следует из графиков, тенденция к проявлению прямой зависимости между минерализацией и содержанием йода наблюдается в рассолах с суммой солей до 360—380 г/л; в более крепких рассолах прослеживается зависимость обрат-

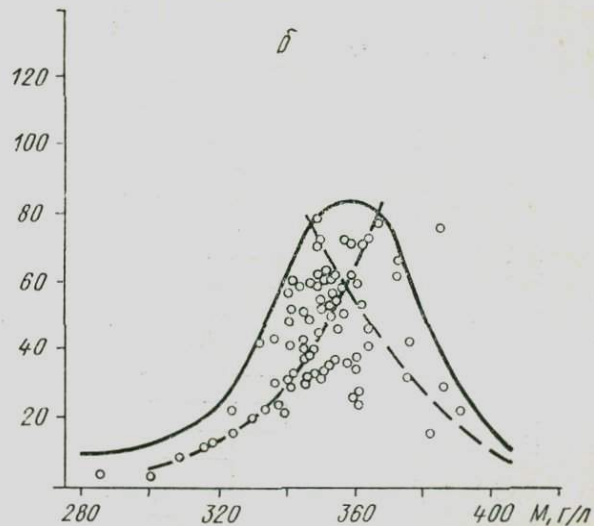
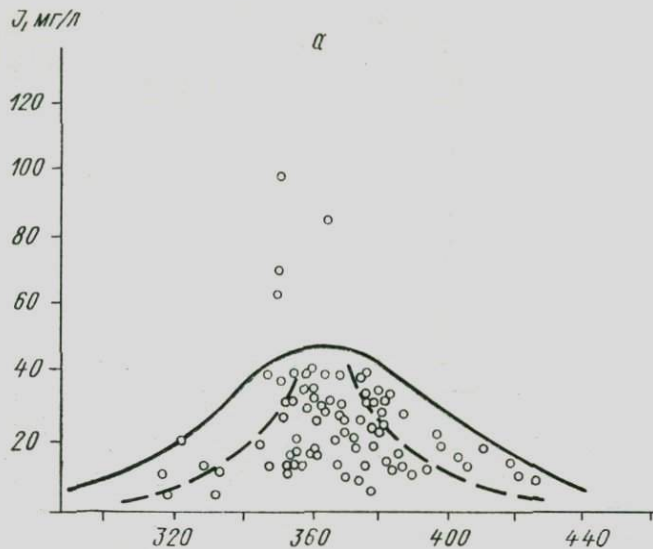


Рис. 7. Зависимость содержания йода в рассолах Речицко-Вишанской и Чериньско-Первомайской тектонических зон от их минерализации (a — подсолевой комплекс, b — межсолевой)

ная. Наиболее значительные концентрации (свыше 30 мг/л) йода свойственны рассолам с минерализацией 320—390 г/л.

Любопытна прямая связь между содержаниями йода и аммония в рассолах Припятской впадины (рис. 8), которую мы рассматриваем как свидетельство общности процессов и механизмов их накопления в условиях гидродинамической обособленности подсолевого и межсолевого водоносных и нефтеносных комплексов от вышележащих. В других нефтегазоносных

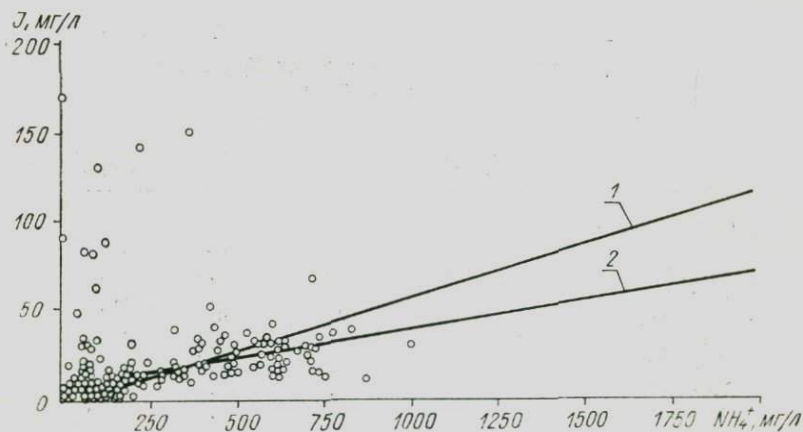


Рис. 8. Зависимость между содержаниями йода и аммония в рассолах Припятской впадины:

$$1 - \text{NH}_4 = 16,791 + 43,12; \quad 2 - I = 0,034 \text{ NH}_4 + 5,53$$

бассейнах столь четкие коррелятивные связи между водорастворенными йодом и аммонием в настоящее время не известны, больше того, в составе высококонцентрированных йодных вод некоторых областей аммоний содержится в крайне незначительном количестве (Западный Копет-Даг).

Содержание йода в рассолах зависит от температуры. Ощутимые количества йода (свыше 10 мг/л) встречаются в рассолах, температура которых превышает 30 °С, и возрастают вплоть до температурного интервала 60—70 °С. При температурах 60—70 °С отмечается слабая тенденция к проявлению обратной зависимости между температурой рассолов и содержанием в них йода. Не исключено, что отмеченные соотношения представляют собой проявления более общих зависимостей содержания йода от глубины залегания и минерализации рассолов.

На основании изучения изотопного состава водорода и кислорода происхождение рассолов подсолевых и межсолевых девонских отложений рассматривается (Малюк и др., 1973) как

результат захоронения морских вод и рассолов лагун естественного упаривания с последующей метаморфизацией в условиях полной гидродинамической закрытости водоносных комплексов.

Как было показано (глава 2), содержание йода в воде испаряющихся морских лагун обычно не превышает первых единиц миллиграммов на 1 л. Столь же незначительно оно и в рассолах близповерхностного выщелачивания соленосных толщ (Богомолов и др., 1968). Все это свидетельствует о том, что

Таблица 12

**Содержание йода в горных породах Припятской
впадины (девон), $n \cdot 10^{-4} \%$**

Порода	Кол-во образцов	min	max	Среднее арифметическое
Соль каменная	2	0	0	0
калийная	1	—	—	0,43
Ангидрид	4	0,3	0,7	0,55
Мергель	8	1,1	11,3	4,35
Известняк	23	0,3	10,7	2,75
Известняк глинистый	14	1,6	15,1	7,66
Доломит	16	0,15	4,7	1,28
Аргиллит	10	0,8	10,7	4,54
Песчаник	12	0,1	1,9	0,73

происхождение высоких концентраций йода в рассолах Припятской впадины необходимо связывать со стадией подземного метаморфизма горных пород и рассеянного в них органического вещества. Как следствие указанных процессов мы рассматриваем современное распределение йода в горных породах, нефтях и рассолах впадины.

Определенные в соответствии с методикой Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1963) содержания йода в образцах пород из разрезов межсолевых и подсолевых отложений северной приразломной (Кнышевичи, скв. 1) и южной частей впадины (Западно-Валавская, скв. 1) составили $0,15 \cdot 10^{-4}$ — $15,1 \cdot 10^{-4} \%$. Максимальными и наибольшими средними содержаниями элемента отличаются известняки глинистые (соответственно 15,1 и $7,66 \cdot 10^{-4} \%$), аргиллиты (10,7 и $4,54 \cdot 10^{-4} \%$), мергели (11,3 и $4,35 \cdot 10^{-4} \%$), известняки (10,7 и $2,75 \cdot 10^{-4} \%$), затем в порядке уменьшения содержаний следуют доломиты, песчаники, ангидриты и калийная соль (табл. 12).

Сопоставление содержаний йода в породах Кнышевичской и Западно-Валавской площадей дает следующую картину: 1) содержание (среднее арифметическое) йода в породах Западно-Валавской площади в 1,5—3,5 раза больше, чем в поро-

дах Кнышевичской (известняки соответственно $4,31 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-4}\%$, доломиты — $2,66 \cdot 10^{-4}$ и $0,96 \cdot 10^{-4}$, аргиллиты — $4,81 \cdot 10^{-4}$ и $2,08 \cdot 10^{-4}$, песчаники — $0,8 \cdot 10^{-4}$ и $0,55 \cdot 10^{-4}$). Общее среднее содержание йода в породах первой площади почти в 3,7 раза превышает таковое для пород второй; 2) среднее содержание элемента в породах межсолевого и подсолевого комплексов Западно-Валавской площади выше, чем в разрезе Кнышевичской, соответственно в 7 и 4,6 раза; 3) общая для обоих разрезов особенность распределения йода в горных породах заключается в том, что содержание элемента в породах межсолевого комплекса превышает его содержание в породах подсолевого девона в 1,7 (Кнышевичи) — 2,6 (Западно-Валавская) раза.

Причин подобного распределения йода в горных породах впадины несколько: большая глинистость и обогащенность РОВ осадочных образований из разреза Западно-Валавской площади по сравнению с породами из разреза Кнышевичи и вследствие высокой глинистости меньшая интенсивность эмиграции йода из органо-минерального комплекса под воздействием температур; меньшая «палеопрогретость» пород южных частей впадины по сравнению с северной прибортовой зоной. В качестве подтверждения этому можно привести соотношение палеотемператур в разрезе межсолевых отложений Западно-Валавской (130°C , интервал 3565—3580 м) и Кнышевичской (180°C , интервал 3217—3219 м) структур (по отражательной способности витринита. Определения Л. Ф. Ажгиревич).

Йод в составе нефтей определялся с использованием методики Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971б). Анализу были подвергнуты 12 проб нефтей из разрезов межсолевых отложений Давыдовской (4 пробы) и Мармовичской (3) площадей, а также подсолевых пород из разрезов Сосновской (1), Давыдовской (1) и Притокской (1) площадей. Содержание йода, кроме того, определено в товарной нефти Речицкого, Вишанского и Осташковичского месторождений (табл. 13). Как видно из этой таблицы, концентрация йода в нефтях Припятской впадины варьирует в пределах $0,28 \cdot 10^{-4}$ — $3,71 \cdot 10^{-4}\%$ при среднем $1,76 \cdot 10^{-4}\%$. По семи пробам нефтей из межсолевых отложений среднее содержание йода составляет $1,67 \cdot 10^{-4}\%$, по трем пробам подсолевых нефтей — $1,04 \cdot 10^{-4}\%$.

Сравнивая содержание йода в нефтях Припятской впадины с содержанием его в нефтях других районов СССР (Гуляева, Иткина, 1971а) (минимальное $0,24 \cdot 10^{-3}\%$, максимальное $1,6 \cdot 10^{-3}$, среднее $0,72 \cdot 10^{-3}\%$), можно обратить внимание на то, что в первых йода содержится в 4—10 раз меньше, чем во вторых (нефти из районов Куйбышевской области, Татарской и Башкирской АССР, Предкавказья, Азербайджана и Восточной Сибири).

Говоря об основных закономерностях распространения йода в рассолах Припятской впадины, нельзя не коснуться одной интересной особенности распределения его максимальных и средних концентраций в вертикальном гидрогеохимическом разрезе подсолевых и межсолевых отложений. Эта особенность заключается в том, что, несмотря на превышение абсолютных максимальных концентраций йода в рассолах подсолевого комплекса (170—223,7 мг/л) по сравнению с содержанием его

Таблица 13

Содержание йода в нефтях Припятской впадины

Площадь, скважина, глубина отбора нефти, м	Возраст пород	J, $\mu \cdot 10^{-4}\%$
Давыдовская, 17, 2564—2624	D ₃ zd-el	3,71
	D ₃ zd-el	1,94
23, 2815—2825	D ₃ zd-el	2,85
	D ₃ zd-el	0,343
13, 3117—3130	D ₃ zd-el	0,285
	D ₃ zd-el	0,575
Мармовичская, 2, 2646—2670	D ₃ zd-el	1,86
	D ₃ zd-el	0,643
8, 2636—2684	D ₃ vr-sm	1,01
	D ₃ vr-sm	1,47
11, 2978—2951	—	3,245
Сосновская, 13, 3227—3268	—	3,28
Давыдовская, 13, 3490—3506		
Притокская, 2, 4030—4113		
Товарная нефть Речицкого месторождения		
Нефть Вишанского и Осташковичского месторождений		

(до 108 мг/л) в рассолах межсолевого (см. табл. 7), средним содержанием элемента свойственно обратное соотношение (соответственно 23,056 и 47,885 мг/л, см. табл. 10).

Генетическое толкование существующей картины распределения максимальных и средних содержаний йода в рассолах подсолевого и межсолевого водоносных комплексов в настоящее время отсутствует. Исходя из общегидрогеологических условий (Кудельский, Лукашев, 1974), геохимии рассеянного органического вещества, литологии и геохимии горных пород (Махнач и др., 1966; Махнач и др., 1971), а также условий нефтеобразования в разрезе девонских отложений (Кудельский, 1974; Кудельский, Лукашев, 1974), можно полагать, что:

1. Максимальные для Припятской впадины концентрации йода (170—223,7 мг/л) связаны с рассолами отдельных гидродинамически обособленных полостей (каверны, трещины). Наличие (и сохранность) локальных объемов рассолов, отличающихся очень высокими содержаниями йода, свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметных пластовых перемещений крепких рассолов в подсолевых отложениях.

Таблица 14

Распределение йода в горных породах, нефтях и рассолах межсолевых и подсолевых девонских отложений Припятской впадины, $n \cdot 10^{-4}\%$

Комплекс	Порода						общее среднее
	min		max		среднее**		
	1*	2	1	2	1	2	
Межсолевой	0,35	0,3	1,8	15,1	1,0	6,21	4,06
Подсолевой	0,30	0,3	3,2	7,3	1,11	2,59	2,07

Комплекс	Нефть			Рассолы		
	min	max	среднее**	min	max	среднее***
	Межсолевой	0,28	3,71	1,65	Н. о.	Н. о.
Подсолевой	0,64	1,47	0,97	Н. о.	Н. о.	15,76!

* 1 — Северная часть впадины (Кнышевичи); 2 — Южная часть впадины (Западно-Валовская площадь).

** Среднее арифметическое.

*** Средневзвешенное по частоте встречаемости.

2. Весьма значительные различия в величинах средних содержаний йода в подсолевых и межсолевых рассолах свидетельствуют об отсутствии активных гидродинамических связей между межсолевыми и вышележащими над- и верхнесолевыми отложениями на протяжении всего послелебедянского этапа развития впадины при достаточно интенсивном внутрислоевом перемешивании рассолов; о дополнительном поступлении йодсодержащих вод и перегретых газожидкостных смесей (Кудельский, Лукашев, 1974) из подсолевых отложений, что приводило к общему (валовому) обеднению йодом рассолов подсолевого и обогащению водных растворов межсолевого комплекса. Последнее подтверждается сравнением содержаний йода в горных породах, нефтях и рассолах Припятской впадины (табл. 14). Можно обратить внимание на ясно выраженную тенденцию к уменьшению его средних концентраций в ряду рассол > порода > нефть, а также на единый характер распределения йода во всех изученных объектах по профилю подсолевого и межсолевого девонских комплексов. Показательно, что установленные закономерности распределения йода в породах, нефтях и рассолах межсолевых и подсолевых отложений в полной мере соответствуют и общей картине распределения РОВ и промышленных запасов нефти.

Нами установленна тенденция обратных соотношений между расходом (т. е. притоком, определяемым при испытании глубоких скважин) рассолов подсолевых отложений и содер-

жанием в них йода (рис. 9). Проявление этой тенденции — свидетельство прогрессивного накопления йода в ограниченных и гидродинамически изолированных объемах водных растворов, что возможно только в разрезе сильно консолидированных, лишенных поровых растворов (Богомолов и др.,

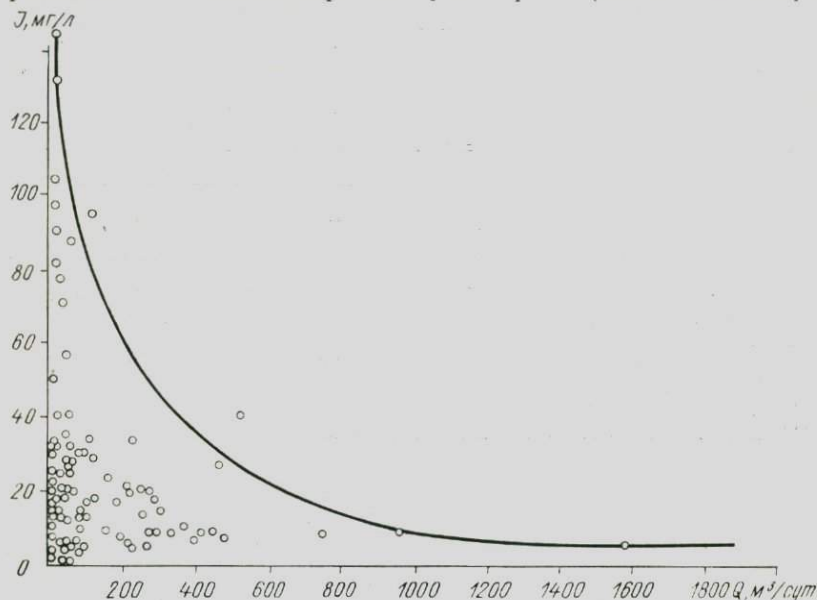


Рис. 9. Зависимость содержания йода в рассолах от величины их притока в скважину (подсолевой комплекс)

1971) и неравномерно проницаемых слабо трещиноватых пород, в условиях практически полного отсутствия пластовых перемещений крепких и сверхкрепких подсолевых рассолов и весьма слабом диффузионном (молекулярном и конвективном) перераспределении и разубоживании концентраций йода.

Нефтегазоносные бассейны Сибирской (Восточно-Сибирской) платформы

Сибирская платформа — сложное сооружение, в котором складчатый фундамент архейского, раннепротерозойского и позднепротерозойского возрастов перекрыт чехлом пологозалегающих метаморфизованных пород возраста от среднего протерозоя до современного.

Тектоническая структура платформы и платформенного осадочного чехла чрезвычайно сложна. Нефтегазоносны в ее пределах крупные депрессии в Приленском и Приверхоанском

районах (Иркутский, или Ангаро-Ленский, бассейн), в Якутской АССР (Вилюйская синеклиза), в арктических районах Якутской АССР и Красноярского края (Нордвик-Оленекская нефтегазоносная область) и межгорные впадины Бурятской АССР.

Подземные воды и рассолы с заметным содержанием йода в настоящее время известны в кембрийских отложениях Тунгусского (от долей миллиграмма до 10 мг/л) (Бабошина, 1973) и Иркутского нефтегазоносных бассейнов.

Иркутский бассейн территориально соответствует крупной Ангарской синеклизе*. В пределах синеклизы на западе выделяется Саяно-Енисейская депрессия, а на востоке — Ангаро-Ленская моноклираль, которая охватывает прибайкальскую и почти всю центральную часть синеклизы.

На востоке, юге и западе Иркутский нефтегазоносный бассейн граничит с Байкальской и Саянской горными областями и Енисейским краем, на севере — Тунгусским и Якутским гидрогеологическими массивами.

Глубина залегания фундамента наиболее значительна (5000—7000 м) на западе и северо-западе, на востоке не превышает 3000 м. Примерно такими же величинами характеризуется и мощность осадочных образований платформенного чехла, представленных в основном вендскими, кембрийскими и ордовикскими отложениями, которые перекрыты силурийскими, карбоновыми, пермскими, триасовыми, юрскими и неоген-четвертичными отложениями сравнительно небольшой мощности.

Иркутский нефтегазоносный бассейн характеризуется низкими (1—2 °C/100 м) значениями геотермических градиентов (Пиннекер, 1966; Анциферов и др., 1971; Кротова, 1973). Температуры по кровле мотской свиты не превышают обычно 20—40 °C и только на северо-западе в пределах Саяно-Енисейской депрессии достигают 50—55 °C и выше (Анциферов и др., 1971; Щербаков и др., 1973).

Гидрогеологическая характеристика бассейна приведена в монографии Е. В. Пиннекера (1966), в работах А. С. Анциферова с соавторами (1971), Г. Я. Богданова (1969) и других исследователей.

Основные водоносные (рассолоносные) горизонты и комплексы связаны с нижнекембрийскими и докембрийскими отложениями, в разрезе которых отмечаются воды пресные, соленые (1—36 г/л), слабые рассолы (36—150), крепкие рассолы (150—320), весьма крепкие рассолы (320—500) и предельно насыщенные рассолы (свыше 500 г/л)**.

* По новейшим данным (Кропачев и др., 1973), Ангаро-Ленская антеклиза.

** По классификации Е. В. Пиннекера (1966).

Геохимическая характеристика подземных вод и рассолов бассейна приведена в работах В. А. Кротовой (1960), М. Г. Валяшко и др. (1965), Е. В. Пиннекера (1966), Л. З. Садыкова (1970), А. С. Анциферова и др. (1971). Во всех работах обращается внимание на весьма низкие содержания и отсутствие сколько-нибудь определенных закономерностей в распределении йода по площади и в гидрогеохимическом разрезе бассейна.

Содержание йода в рассолах Иркутского нефтегазоносного бассейна обычно не превышает долей миллиграмма в 1 л, многочисленны проявления рассолов с содержанием йода до 2—3, реже 5—8 мг/л. В одном случае (Тыретская площадь) концентрация этого элемента в рассолах нижнекембрийских отложений достигает 13—30 мг/л. Максимальные концентрации йода связаны с рассолами терригенной формации, рассолы галогенной и карбонатной формации йодом обеднены (Пиннекер, 1966).

Е. В. Пиннекер отмечает практическое отсутствие йода в рассолах Марковского нефтяного и Парфеновского газового месторождений. В более поздней работе А. С. Анциферова и др. (1971) приводится материал, свидетельствующий о наличии повышенных концентраций йода в приконтурных и законтурных водах залежей углеводородов (от 5,7—11,4 мг/кг на Марковском и Северо-Марковском нефтяных месторождениях до 14,2 мг/кг в разрезе Криволюкской площади, расположенной вблизи нефтяной залежи).

Вопрос о происхождении и причинах малого содержания йода в рассолах Иркутского бассейна впервые был поднят М. Г. Валяшко и др. (1965). По их мнению, современные концентрации йода, составляющие 5—7 мг/кг, соответствуют степени концентрирования морской воды, т. е. обязаны своим происхождением поверхностному сгущению вод в условиях аридного климата. Очень низкие концентрации йода (до 1 мг/кг), а также полное отсутствие элемента в рассолах авторы объясняют улетучиванием йода с поверхности лагун в палеоатмосферу.

Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран

Сведения о химическом составе подземных вод нефтегазоносных бассейнов зарубежных стран крайне ограничены. Еще менее представительны данные, касающиеся содержания и распределения в подземных водах микрокомпонентов, в частности йода. В распоряжении автора имелось 13 определений этого элемента в водах бассейнов США (озеро Серлс, бассейн Анадарко), 71 определение в водах Канады (впадина

Альберта) и 26 анализов йодсодержащих вод и рассолов Ближнего Востока (Израиль и АРЕ).

Озеро Серлс. Временно обводняемое озеро (плейя) Серлс расположено на юге Калифорнии в пустыне Мохаве. По данным палеогеографических реконструкций («Geology...», 1954; Miller, 1957; Смирнов, 1967), здесь, начиная с миоцена и по настоящее время, господствует аридный климат.

Осадочные образования в районе озера Серлс представлены карбонатными, терригенными и вулканогенными породами общей мощностью до 9000 м, причем около 5500 м в разрезе приходится на долю кембрийских отложений. Мел-палеогеновые отложения отсутствуют. Непосредственно на кембрийских залегают миоценовые и более молодые континентальные, в том числе терригенно-вулканогенные, нередко соленосные образования общей мощностью до 4500 м. Озеро расположено в районе повышенной сейсмичности. В зонах тектонических нарушений обнаружены выходы термальных источников (Кеоух и др.).

В разрезе озерных отложений установлены два соляных тела: верхнее до глубины 18 м и нижнее до глубины 30 м, разделенные между собой слоем глин небольшой мощности (2—5 м). Межкристалльные рассолы верхней соляной залежи отличаются очень высокой минерализацией (447,7 г/л) и весьма значительными концентрациями йода (39 мг/л), брома, лития, вольфрама, фтора, бора, мышьяка, сурьмы, фосфора, аммония (Смирнов, 1967 и др.). Обращает на себя внимание почти полное отсутствие в составе рассолов кальция и магния, высокое содержание CO_3^{2-} и рН 9,4.

В формировании химического состава соляных тел и межкристалльных рассолов озера Серлс принимают участие поверхностные воды из дренажной системы р. Оуэнс — оз. Оуэнс — оз. Чайна, продукты разрушения третичных вулканогенно-озерных соленосных осадков, минеральные источники и продукты фумарольно-сульфатной деятельности, в том числе современной. Кроме того, в формировании межкристалльных рассолов участвуют подземные глубинные рассолы, обогащенные литием, бромом, йодом и бором. Наличие в Калифорнии подобных рассолов установлено при бурении в долине Империял (White a.o., 1963a), а также в пределах нефтегазоносных бассейнов Сан-Хоакин, Салинас-Кайяма, Санта-Мария, Вентура и Лос-Анджелес.

Бассейн Анадарко располагается в пределах Западного Внутреннего мегабассейна Мидконтинента. Представляет собой асимметричную синклираль с крутым и сложно построенным южным бортом и пологим северным, сформированную тектоническими движениями в миссисипское и раннепенсильванское время (карбон). Пологий борт синклина-

Галогены в рассолах бассейна Анадарко

Округ, штат	Формация	Глубина, м	Удельный вес, г/см ³	Содержание, мг/л			J. п. 10 ⁻² , %
				Cl	Br	J	
Кингфишер, Оклахома	Освего	2013	1,102	98000	470	1400	12,7
Вудфорд	Морро	2530	1,020	17000	440	700	6,8
Гарфилд	Миссисипи	2350	1,086	76000	600	500	4,6
Мэйдж	«	2135	1,045	37000	280	470	4,5
Эллис	Морро	2870	1,016	22000	270	300	2,95
Вудс	Рэд Форк	1830	1,148	141000	630	260	2,26
Алфалфа	Миссисипи	2013	1,148	132000	880	250	2,17
Техас	Морро	1890	1,162	147000	600	90	0,77
Логан	Кливленд	1400	1,187	175000	970	70	0,59
Севард, Канзас	Миссисипи	1890	1,142	136000	370	23	0,20
Липскомб, Техас	Л. Морро	3170	1,012	11000	190	120	1,18

ли Анадарко на северо-востоке осложнен кряжем Нимэха, представляющим собой узкое длинное поднятие субмеридионального простирания с гранитным ядром, разбитым крупными разрывами на ряд блоков.

Бассейн сложен осадочными породами от кембрийских до кайнозойских включительно общей мощностью свыше 9 км. Нефтеносны отложения пенсильванского (глинистые сланцы, аргиллиты, песчаники, прослойки лигнитов, известняки), миссисипского (глинистые сланцы, аргиллиты, глинистые известняки, известняки, песчаники), ордовикского (известняки, доломиты, песчаники, глинистые сланцы) и реже пермского возраста (красноцветная песчано-глинистая толща, линзы соли, гипсов, прослойки конгломератов). Месторождения связаны с системой длинных, узких антиклиналей северо-западного простирания, нарушенных крупными взбросами.

С осадочными образованиями бассейна Анадарко связаны подземные воды и рассолы с минерализацией 10,34—326,37 г/л и выше (табл. 15). Исследованиями А. Дж. Коллинз (Collins, Egleson, 1967; Collins, 1969) в рассолах миссисипи и пенсильвании обнаружены высочайшие из известных в настоящее время концентрации йода (до 1400 мг/л).

Йодсодержащие высококонцентрированные рассолы широко распространены на северном пологом борту бассейна, где кровля миссисипских отложений погружена на глубины 1525—2440 м. Наиболее высокие концентрации йода обнаружены в рассолах округа Кингфишер (Оклахома) западнее поднятия Нимэха, концентрации свыше 300 мг/л установлены восточнее этого поднятия в округе Логан и превышающие 100 мг/л — в округе Липскомб (Техас) западнее поднятия

Нимэха (рис. 10). Для общей картины распространения йодсодержащих рассолов бассейна Анадарко характерно наличие узлокаллизированных аномалий, где содержание йода в рассолах достигает 1000—1400 мг/л на фоне обширного поля концентраций 100—500 мг/л.

Йодсодержащие породы представлены органогенными известняками с остатками *Bryozoa* и кальцинированных морских водорослей *Algae*, глинистыми сланцами и песчаниками с за-

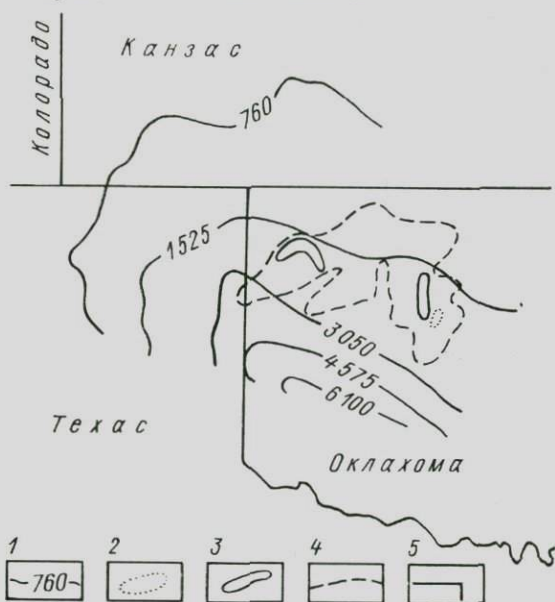


Рис. 10. Схема распространения йодсодержащих рассолов на северном борту бассейна Анадарко (по Collins, 1969 с упрощениями):

1—изолинии глубин залегания миссисипских отложений, м; контуры областей распространения рассолов с содержанием йода: 2—1000—1500 мг/л; 3—500—1000; 4—100—500 мг/л; 5—границы штатов

метным количеством рассеянного органического вещества. Содержание экстрагируемого HCl йода в породах следующее, %: карбонаты $(0,2—1,1) \cdot 10^{-3}$, песчаник $1 \cdot 10^{-3}$, глинистый сланец $1,2 \cdot 10^{-3}$ (Collins, 1969).

В нефтях йод не обнаружен.

Формирование рассолов миссисипи и пенсильвания происходило, по мнению А. Дж. Коллинз, в результате концентрирования морской воды в испаряющихся поверхностных водоемах с последующим захоронением рапы. В качестве источника йода автор рассматривает морские осадки и связанные с ними органические вещества. Касаясь механизмов обогащения вод-

ной фазы йодом, А. Дж. Коллинз говорит об ионной фильтрации, анионном обмене, десорбции и выщелачивании (растворении) йода, йодата или йодида (Collins, 1969).

В п а д и н а А л ь б е р т а. Характеристика района базируется на материалах Б. Хитчена, Ж. К. Биллингса и Дж. Э. Клована (Hitchon a.o., 1971), касающихся геохимии и происхождения пластовых вод впадины Альберта Западно-Канадской нефтегазоносной провинции. Вопросы геологии впадины рассматриваются в соответствии с работой А. А. Бакирова и др. (1971).

Впадина представляет собой часть краевого прогиба Скалистых гор и обширного пологого западного склона Канадского щита. Выполнена отложениями палеозоя и мезозоя общей мощностью свыше 6000 м. Осадочные отложения слабо дислоцированы и местами образуют пологие локальные структуры, группирующиеся в зоны валоподобных поднятий платформенного типа. Для девонских отложений характерно развитие рифогенных образований, которые в центральной части впадины Альберта протягиваются в меридиональном направлении на сотни километров.

Впадина Альберта — крупнейший нефтегазоносный бассейн Канады. Промышленно нефтеносны отложения мела, юры, триаса, карбона и девона. Крупные нефтяные месторождения известны в коре выветривания гранитов (Ред-Эрс, Утикума-лейк, Уайлдкэт). В районе предгорных складок продуктивны известняки миссисипи (свита рандл) и песчаники нижнего мела. В центральной Альберте крупные нефтяные месторождения связаны с рифовыми массивами, слагаемыми органогенными известняками свиты ледюк. Рифовые сооружения группируются в несколько параллельных зон на склоне Канадского щита.

Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Альберты имеют однообразный хлоридный натриевый состав, минерализация же их различается в разрезе каждого из водоносных комплексов: верхнемеловой — от 4,4 до 16,5 г/л, нижнемеловой — от 4,4 до 153,87, юрский и триасовый — 47—152,4, карбонный — от 9,9 до 116,47 г/л. Минерализация подземных вод верхнего девона 105,65—285 г/л, аркозовых песчаников коры выветривания гранитов (Ст) — 206,13—296,84 г/л.

Содержание йода в подземных водах варьирует (табл. 16) в пределах 1—39 мг/л. Из других микрокомпонентов в значительном количестве обнаружены литий (0,18—100 мг/л), рубидий (0,02—18,8), стронций (0,52—1320) и бром (2—1120 мг/л).

Рассматривая химический состав подземных вод и распределение йода в вертикальном гидрогеохимическом разрезе впадины Альберта (табл. 17), можно обратить внимание на относительно малую роль рифовых сооружений в накоплении йода

Таблица 16

Химический состав (мг/л) подземных вод некоторых нефтяных и газовых месторождений впадины Альберта

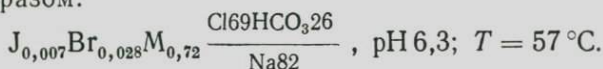
Площадь, горизонт	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	J ⁻	Минерализация, г/л	pH
Пембина (Кистоун, Белли Ривер М)	4400,0	22,0	65,0	21,0	13,3	6730,0	661,0	3,0	76,0	36,0	12,03	8,39
Пембина (Белли Ривер I)	6360,0	25,0	55,0	87,0	13,3	8650,0	1220,0	4,0	92,0	39,0	16,55	8,24
Пембина (Белли Ривер G)	1670,0	8,0	22,0	—	2,2	2250,0	413,0	7,0	14,0	5,0	4,39	7,73
Поус Кап Саус (До Крик А)	3750,0	14,0	41,0	43,0	17,4	5370,0	784,0	3,0	35,0	10,0	10,08	7,69
Кроссфилд (кардиум А)	1990,0	5,6	208,0	—	1,0	798,0	3560,0	24,0	13,0	4,0	6,60	8,30
Пендэнт-Д'Орейл (Боу Айленд)	3290,0	7,6	14,0	10,0	0,96	1530,0	2330,0	3,0	6,0	1,0	7,19	9,50
Цессфорд (Бэээл Колорадо А)	10300,0	36,0	274,0	94,0	50,0	16000,0	258,0	2,0	89,0	14,0	27,12	7,94
Цессфорд (Викинг С)	7260,0	40,0	71,0	32,0	20,0	11400,0	437,0	6,0	81,0	28,0	19,38	7,92
Джоаркам (Викинг)	21000,0	82,0	469,0	304,0	141,0	34300,0	166,0	4,0	179,0	36,0	56,71	7,10
Чигуэлл (Викинг)	10800,0	25,0	72,0	36,0	29,0	14900,0	2450,0	4,0	124,0	38,0	28,48	8,19
Пендэнт-Д'Орейл (Мэннвайл А)	3130,0	36,0	12,0	18,0	2,4	2790,0	3660,0	46,0	5,0	1,0	9,70	8,03
Мэлмо (Блэйрмор А)	42900,0	1820,0	9740,0	1760,0	481,0	95800,0	473,0	446,0	375,0	17,0	153,88	6,20
Гилби (Юра)	17000,0	480,0	523,0	140,0	28,2	26500,0	1600,0	675,0	76,0	14,0	47,15	7,60

Распределение йода в подземных водах впадины Альберта

Водоносный комплекс	К-во анализов	Пределы содержания, мг/л	\bar{x} , мг/л	S, мг/л	V, %
От каменноугольного до верхнемелового включительно	37	1—39	14,39	11,352	78,89
Верхнедевонский в целом	32	11—30	18,57	4,764	25,65
Верхнедевонские рифовые массивы	17	11—30	18,89	5,7995	30,70

в пластовых водах. Так, например, содержание этого элемента в подземных водах верхнемеловых песчаников месторождения Пембина колеблется в пределах 5—39 мг/л, этот же порядок концентраций йода (11—30 мг/л) свойствен и подземным водам нефтегазовых месторождений, связанных с рифовыми массивами (Фенн-Биг-Вэлли, Джуди-Крик и др.). Отсутствие заметного влияния рифогенных образований на современную картину распределения йода подтверждается также близостью величин средних содержаний йода (табл. 17) в подземных водах верхнедевонских рифов ($\bar{x}=18,89$) и верхнедевонского карбонатного комплекса в целом ($\bar{x}=18,57$).

Сведения о подземных йодсодержащих водах Африки и Ближнего Востока ограничены. По внутренним районам Африки мы располагаем единичным анализом вод источников Кофара (Гвинея), связанных с системой тектонических нарушений в ордовикских песчаниках, перекрывающих фундамент Африканской платформы. Согласно данным С. Л. Шварцева (1971), химический состав этих вод можно выразить следующим образом:



Более представительны материалы о подземных йодсодержащих водах западного побережья Суэцкого залива (Египет) и прибрежной Средиземноморской равнины Аравийского полуострова (Израиль). Характеристика этих вод дается на основании работы Н. З. Бишар (1965), а также табличных данных, заимствованных из статей М. Ф. Эль-Кики (1964) и У. К. Бентора (Bentor, 1969).

Арабская республика Египет. На территории Арабской Республики Египет подземные воды с повышенным содержанием йода (и брома) связаны с нефтяными месторождениями побережья Суэцкого залива и его акватории.

Геологически этот район представляет Суэцкий грабен, докембрийский фундамент которого опущен в центральных частях впадины на глубину более 3000 м. Фундамент (граниты, гнейсы, сланцы) трансгрессивно перекрыт толщей осадочных пород верхнего палеозоя, мезозоя и кайнозоя, в разрезе которых известно несколько нефтеносных комплексов.

В нижней части осадочных образований преобладают континентальные отложения нубийской серии (мел, нижний карбон), представленные песками и песчаниками с прослоями известняков, доломитов и глин общей мощностью в несколько сотен метров. Верхняя часть разреза (начиная с верхнего мела) сложена морскими и лагунными образованиями верхнего мела (сланцеватые глины, песчаники, известняки, мел, мергели, глины общей мощностью до 500—700 м), эоцена (известняки, песчаники, глины мощностью до 400 м) и миоцена (мергели, известняки, в том числе рифогенные, ангидриты, гипсы, каменная соль и глины мощностью до 1500 м). Продуктивные горизонты приурочены к песчаникам нубийской серии, известнякам эоцена и терригенно-карбонатным отложениям миоцена.

Содержание рассеянного в породах миоценового возраста органического вещества ($C_{орг}$) составляет 0,20—1,04%, причем в рифогенных известняках нуллипорового горизонта концентрация $C_{орг}$ не превышает 0,45—0,48%. Битумоидные компоненты $C_{орг}$ присутствуют в количестве 0,1—1,5%. В отложениях нубийской серии содержание органического вещества варьирует в пределах 0,08—0,75%, достигая 2,93% в осадочной толще нижнего карбона (серия черных сланцев). Количество битумоидов в составе $C_{орг}$ достигает 0,23, реже 2% (черные сланцы).

Температура в разрезе осадочных образований в интервале глубин существования нефтяных залежей (300—1000 м) изменяется от 40—45 до 60—65 °С (Рас-Бакр).

Подземные воды связаны с плиоцен-четвертичными, миоценовыми, эоцен-палеоценовыми, верхнемеловыми отложениями и нубийской серией преимущественно континентальных образований. Минерализация их варьирует от 73 г/л в разрезе плиоцен-четвертичных до 285—288 г/л в разрезе более древних водоносных горизонтов. В отдельных случаях подземные воды верхнемеловых отложений и нубийского комплекса отличаются пониженной минерализацией (42—96 г/л, месторождение Рас-Бакр).

По химическому составу воды нефтяных месторождений хлоридные натриевые, содержание сульфатов в них варьирует в широких пределах — от 28 до 2600 мг/л. Отмечается присутствие гидрокарбонат-иона (48—264 мг/л), редко — сероводорода (Рас-Гариб, скв. 157, средний миоцен).

Химический состав подземных вод нефтяных месторождений

Месторождение, скважина и глубина отбора пробы, м	Возраст пород	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻
Рас-Гариб, скв. 83, 347—365 скв. 157, 694—770 скв. 85, 633—692 скв. 60, 520—574 скв. 29, 682—729	Средний миоцен*	85152,9	2576,0	264,1	3,4
		86505,4	1500,3	189,5	4,9
	Верхний мел Нубийская серия	87528,6	28,0	158,6	5,9
		96820,3	614,8	134,2	10,4
		98196,5	771,2	158,6	14,2
Хургада, скв. 85, 395—448 скв. 7, 457—492	Средний миоцен Нубийская серия	135042,7	1217,2	61,0	5,3
		80616,9	987,6	73,2	9,7

* Рифогенные известняки нуллипорового горизонта.

** Присутствует сероводород (289 мг/л).

Химический состав (мг/л) подземных вод Израиля

Месторождение, скважина и глубина отбора пробы, м	Возраст пород	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻
Брор, 7А, 1338—1345 Кохав, 1, 1544—1601 7, 1493—1510	Н. апт Н. мел	31161,0	18,0	195,0	37,0
		22652,0	113,0	172,0	5,0
		50481,0	86,0	220,0	17,0
Хелетц, 15, 1524—1541 30, 1520—1522 30, 1540—1548		39867,0	14,0	146,0	15,6
		42474,0	249,0	16,5	21,5
		43883,0	60,0	229,0	32,0
Кохав, 7, 1712—1729 7, 1788—1794	В. юра*	33541,0	631,7	67,1	8,5
		37503,0	740,8	42,7	10,3
Район Qeren, 1, 2153—2172 1, 2919—2935	Юра	89400,0	309,0	138,0	5,0
		99627,0	505,0	146,0	1,8

* Рифогенные известняки.

Содержание йода в подземных водах нефтяных месторождений западного побережья Суэцкого залива невелико — 3,4—14,2 мг/л (табл. 18). Примечательно, что концентрация йода в водах рифогенных известняков нуллипорового горизонта не только не превышает концентрации этого элемента в подземных водах нормально-осадочных пород, но в отдельных случаях оказывается минимальной в гидрогеохимических разрезах нефтяных месторождений (Рас-Гариб, скв. 83, содержание йода 3,4 мг/л). Присутствуют и другие микрокомпоненты —

Суэцкого грабена, мг/л

Br ⁻	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HBO ₂	Минерализация, г/л	pH
466,2	43035,2	4115,5	4912,6	241,4	141,65	7,5
546,1	42647,9	5923,0	4426,2	326,6	142,36**	7,65
586,1	41553,2	6661,9	4085,8	383,4	141,59	6,7
759,2	44775,1	8303,0	4718,1	411,1	157,25	6,0
785,9	43972,7	8830,5	5204,5	397,6	159,25	6,6
639,4	73020,5	6670,0	4183,0	170,4	221,64	6,0
522,8	40332,9	5401,8	3307,5	99,4	131,85	6,9

Таблица 19

(Приморская равнина и пустыня Негев)

Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Минерализация, г/л
69,0	17991,0	241,0	1113,0	479,0	51,30
87,0	13079,0	366,0	769,0	347,0	37,59
179,0	22579,0	477,0	2859,0	938,0	77,8
170,0	22498,0	351,0	1937,0	525,0	65,52
176,9	23619,0	420,0	2113,0	786,0	69,87
168,0	24616,0	351,0	2055,	764,0	72,15
157,2	18175,0	580,0	2944,6	120,6	56,22
174,7	20117,0	616,0	3024,2	418,1	62,64
—	39600,0	704,0	11250,0	1945,0	143,35
816,0	42676,0	1080,0	15570,0	2094,0	162,51

бром (до 466—786 мг/л), бор (в виде HBO₂ до 412), аммоний (28—462), литий (до 7,6 мг/л).

Израиль. Подземные йодсодержащие воды Израиля, сведения о которых имеются в нашем распоряжении (Ventor, 1969), связаны с нефтегазовыми месторождениями Западно-Аравийского бассейна, переходящего в акваторию Средиземного моря.

В разрезе осадочных образований, покрывающих докембрийский фундамент этого бассейна, выделяются маломощные кембрий-силурийские морские отложения (известняки и глины), континентальные песчаники палеозоя и мезозоя (до ниж-

него мела включительно) нубийского комплекса *, известняки верхнего мела — палеогена и типично морские отложения (песчий мел, известняки, мергели, алевролиты) неогена. Общая мощность кембрий-четвертичных отложений достигает 5000 м, причем на территории прибрежной равнины большая часть разреза сложена нормально-осадочными морскими образованиями.

Подземные воды нижнемеловых и юрских отложений в разрезе нефтегазовых месторождений Брор, Кохав, Хелетц, а также разведочной площади Qegep хлоридные натриевые с минерализацией 37,6—162,5 г/л (табл. 19). Кроме хлора и натрия в составе анионов присутствуют сульфат- и гидрокарбонат-ионы (соответственно до 740 и 229 мг/л), кальций (до 15570), магний (до 2094), калий (до 1080), бром (до 816 мг/л) и йод.

Содержание йода в подземных водах варьирует от следов до 32—37 мг/л. Повышенные концентрации связаны преимущественно с водами нижнемеловых отложений, вниз по разрезу содержание йода заметно уменьшается. В подземных водах рифовых аналогов нормально-осадочных известняков Beegsheva и глинистых сланцев Kidod содержание йода не превышает 8,5—10,3 мг/л (Кохав, скв. 7, интервал 1712—1729 и 1788—1794 м, см. табл. 19).

* В прибрежной полосе в разрезе мезозойских отложений преобладают морские карбонатные фации.

ГИДРОГЕОХИМИЯ И ГИДРОГЕОЛОГИЯ ЙОДА В СВЯЗИ С НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬЮ И ФОРМИРОВАНИЕМ ЙОДНЫХ ВОД

Глава 7

ИСТОЧНИКИ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И МИГРАЦИИ ЙОДА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Подсчеты баланса галогенов показали, что масса хлора и брома в морской воде превосходит массу этих элементов, освободившихся при выветривании изверженных пород, соответственно в 100 и 10 раз. Этот факт, как и множество других, позволил геохимикам прийти к заключению, что источником избыточного количества летучих может быть только внутренняя часть Земли — мантия.

По подсчетам А. П. Виноградова (1962), за геологическую историю Земли в результате дегазации мантии в атмосферу поступило около 7,5% воды и 7,5% хлора. Мантия представляет собой также планетарный первоисточник других элементов, в частности йода.

Отделение йода от силикатных расплавов происходит, по видимому, на глубинах, где появляются необходимые термобарические условия для отделения других летучих, в частности воды. Исходя из материалов исследований Н. И. Хитарова и др. (1959), можно полагать, что основные магмы сбрасывают воду преимущественно на глубинах 11 км, а расплавы гранитного состава будут лишаться ее главным образом в верхних частях земной коры (3—7 км).

Согласно расчетам Г. Дж. Вассерберга (Wasserburg, 1957), применившего методы статистической термодинамики, вода может находиться в расплаве или в виде молекул (при температуре 650—750 °С; Кадик, 1965), разделенных на небольшие пакеты, или в виде гидратированных катионов, или же разрывает кислородные мостики, образуя группы типа



где R — катион, находящийся в ином положении, чем кремний.

Говоря о формах эмиграции йода из силикатных расплавов, по-видимому, можно допускать его существование здесь в виде HJ , а также в составе вышеприведенных кремниевых групп, в которых он может замещать OH^- .

Как свидетельствуют материалы экспериментальных исследований, при отделении летучих от магматического расплава представляется необходимым образование высокотемпературных галоидных и, в частности, йодидных комплексов, являющихся основными формами переноса элементов на ранних стадиях постмагматических процессов (Беус, Соболев, 1962). Так, А. М. Мойсеевым (Moisejev, 1968) применительно к современным гидротермам «Вильбур спрингс» показано, что наиболее устойчивым среди галогенидных комплексов ртути является йодидный. Растворимость этого комплекса при 100°C во много раз выше, чем соответствующих хлоридов.

В составе вулканических пароводяных эксгаляций и термальных вод областей современного вулканизма йод мигрирует в большей своей части в виде HJ и йодида J^- . В минералогических ассоциациях сухих газовых струй совместно с кристаллами хлористого аммония можно ожидать присутствия аммиакатов йодида алюминия $\text{AlJ}_3 \cdot 20\text{NH}_3$ и щелочноземельных металлов: $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{J}_2$, $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{J}_2$ и $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_{10}]\text{J}_2$.

В морской воде присутствуют только минеральные формы йода (J^- , JO_3^- , HOJ , J_2), причем их количественное соотношение соответствует ряду $\text{JO}_3^- \gg \text{J}^- > \text{JO}^- > \text{J}_2 \uparrow$.

Морскими растениями — концентраторами йода — этот элемент извлекается из воды в виде HJO . Внутри живых клеток происходит превращение JO^- в другие формы. Преобладающая часть йода (60—99%) здесь находится в минеральной форме в виде йодидов и в меньшей мере в виде йодатов.

Определенное количество йода в составе морских растений находится в виде органических соединений. Характер этих соединений в настоящее время не изучен. Известно только, что в воздухе морских побережий над разлагающимися растительными организмами присутствует йодистый метил CH_3J .

Энергично извлекается йод из воды и животными организмами. В составе живого вещества он находится преимущественно в виде органических соединений (тирозин, тироксин, дийодтирозин). Содержание йода в неорганической форме обычно не превышает нескольких процентов от общего количества этого элемента. По мере отмирания живых организмов их детрит опускается на морское дно, формируя органическую составляющую донных отложений и привнося в них органоминеральные соединения йода. Часть свободного йода из воды извлекается опускающимися на дно глинистыми частицами (сорбция).

В условиях хорошо аэрируемых бассейнов при достаточном количестве кислорода йодсодержащие органические вещества донных осадков подвергаются разложению и минерализуются. Часть высвобождающегося при этом йода вновь поступает в морскую воду, чтобы в дальнейшем быть поглощенной растительными и животными организмами или сорбированной минеральными частицами.

По мере уплотнения осадков аэробные условия разложения органического вещества сменяются восстановительными. Элементарный йод, поглощенный органо-минеральным комплексом илов, снова превращается в йодиды. Имея отрицательную гидратацию и меньшую по сравнению с J_2 интенсивность сорбционных связей, поверхностно-локализованные йодиды покидают уплотняющиеся осадки с начальными порциями отжимаемых иловых вод и поровых растворов.

Как показали экспериментальные исследования (Виноградов, 1939; Гурский, Гуляева, 1971; Шишкина, 1972 и др.), при уплотнении донных осадков морей и океанов в иловые воды переходит 0,4—6%, реже 12—20 и в единичных случаях до 38—60% всего содержащегося в осадках йода. Большая же часть (40—99%) содержащегося в осадках йода наследуется осадочными горными породами и является источником дальнейшего длительного обогащения подземных вод. По данным Ю. Н. Гурского и Л. А. Гуляевой (1971), при среднем содержании йода в иловых водах осадков Черного моря 1,4—2,96 мг/л «остаточное» количество йода в твердой фазе весьма значительно и достигает $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$.

Таким образом, говоря об основном источнике йода в подземных водах бассейнов, сложенных мощными толщами осадочных пород, логично рассматривать не иловые воды, а собственно илы, донные морские и океанические осадки. Сравнение величин средних $((5,34-8) \cdot 10^{-3}\%)$ и максимальных (от $(12,99-39,8) \cdot 10^{-3}$ до $6,1 \cdot 10^{-2}\%$) содержаний этого элемента в илах со средними $(2,7 \cdot 10^{-3}\%$ в Крыму) и максимальными концентрациями йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов (от $12,3 \cdot 10^{-3}\%$ в Южном Канто до $(3,86-4,58) \cdot 10^{-2}$ в Западном Копет-Даге и $(0,2-12,7) \cdot 10^{-2}\%$ в бассейне Анадарко) свидетельствует о их более чем удовлетворительной сопоставимости.

Йод в составе донных осадков присутствует в виде молекулярного, сорбированного на поверхности минеральных частиц и коллоидов; часть йода, связанного с органическим веществом, фиксируется как в виде хорошо растворимых в воде йодидов, так и нерастворимых в обычных условиях йод-органических соединений. Определенная часть (от общего содержания) этого элемента может быть сорбирована отмершим органическим веществом. Относительно механизма сорб-

ции А. П. Виноградов (1957) считает, что йод не сорбируется органическим веществом, а связан с ним по типу фенолов. Допускается (Виноградов, 1957) также возможность вхождения йода в кристаллическую решетку силикатов.

В связи с резким изменением физико-химических условий среды (E_h , pH), имеющим место при захоронении осадков, и старением коллоидов определенное количество минеральных, а также связанных с органическим веществом хорошо растворимых форм йода уже на первых стадиях седиментогенеза переходит в виде йодидов в состав иловых и поровых вод. При этом часть йода вместе с поровыми водами отжимается в придонные морские и иловые осадки, замыкая таким образом малый круговорот йода; другая и, по-видимому, большая часть формирует первичные фоновые концентрации этого элемента в пластовых субкавальных и (при регрессии моря) подземных водах.

Йод в виде нерастворимых в обычных условиях йодорганических соединений наследуется слабо метаморфизованными осадочными породами и вместе с минеральными формами йода * составляет тот резерв, за счет которого при наличии соответствующих условий происходит обогащение подземных вод, в том числе вод нефтегазоносных бассейнов.

Захороняющееся в процессе осадконакопления органическое вещество представлено в основном углеводами, протеинами, лигнинами и липоидами — соединениями, имеющими своим первоисточником растительные и животные организмы.

Углеводы уже на стадии донного седиментогенеза легко разрушаются микроорганизмами, образуя в качестве конечных продуктов двуокись углерода и воду. Макромолекулы протеинов, унаследованные от аминокислот с пептидными связями, также относительно легко разрушаются бактериями, превращаясь в двуокись углерода, аммиак, азот и сероводород. Совместное присутствие аммония и йода в составе иловых вод донных осадков океанических бассейнов можно, по-видимому, рассматривать как результат разрушения йодсодержащих аминокислотных соединений и высокомолекулярных полипептидов.

Впервые к этому выводу пришли Ю. Н. Гурский и Л. А. Гуляева (1971), установившие тесную ($r=0,85-1,0$) корреляционную связь йода и аммонийного азота в иловых растворах осадков Черного моря. По их данным, в большинстве колонок отношение $J/N_{ам}$ возрастает по направлению к нижним слоям

* В связи с отсутствием корреляционной зависимости между содержанием йода и органического вещества в горных породах при малых концентрациях (до 5%) последнего значительная часть йода в осадочных породах представлена, по-видимому, минеральными формами.

(от $(0,23-0,52) \cdot 10^{-2}$ до $4,85 \cdot 10^{-2}$), что «свидетельствует, видимо, о достаточно прочной связи с осадком основной части органических соединений йода» (Гурский, Гуляева, 1971). В качестве общего источника йода и аммония иловых вод Ю. Н. Гурский и Л. А. Гуляева рассматривают ароматические аминокислоты типа тирозина — одного из наименее устойчивых при диагенезе аминокислот (Дегенс, 1967). «Следовательно, — пишут авторы, — роль белковой, аминокислотной части органического вещества в процессе высвобождения йода в иловую воду постепенно в ходе диагенеза должна уменьшаться за счет других компонентов органического вещества» (Гурский, Гуляева, 1971).

Последний вывод при всей его очевидности требует небольшого уточнения. По нашему мнению, обнаружение дийодтирозина в интенсивно метаморфизованном рассеянном в породах органическом веществе и в нефтях (Максимова, 1962) свидетельствует о том, что в результате протеолитических процессов белковое вещество аминокислотных комплексов до конца может и не разрушаться, во всяком случае там, где существуют для этого соответствующие физико-химические условия.

Лигнин, создающий ячеистую структуру растений, в осадках обычно встречается в виде комплекса, связанного с белковыми веществами протеннов и углеводами. Вероятным продуктом разрушения лигнинов являются углеподобные вещества (Breger, 1960).

Липоиды (и растений, и животных) состоят в основном из масел, жиров и восков, растворимых в эфире, бензоле или хлороформе. Неомыляющиеся липоиды представлены смесью стероидов, изопреноидов и других углеводов. По своей структуре все липоидные компоненты напоминают существующие в природе углеводороды. С термokatалитическим декарбонилированием жирных кислот связывается происхождение углеводов (Богомолов, 1967 и др.).

Взаимодействия между всевозможными насыщенными и ненасыщенными соединениями липоидов приводят к образованию комплексных смесей углеводов с открытой цепью и циклических. Это обстоятельство позволяет (Krejci-Graf, 1963) в качестве нефтематеринских выделять сапропели — органические вещества, образовавшиеся как продукты гниения в воде, лишенной кислорода, и особенно планктон, как известно, весьма богатый липоидами.

Органические вещества, рассеянные в осадочных горных породах, представлены тремя основными группами. Первая группа объединяет битумоидные соединения — вещества нейтрального и кислого состава, растворимые в низкокипящих органических растворителях. Вторую группу составляют гуми-

новые вещества — высокомолекулярные аморфные кислоты и их эфиры или ангидриды. Третья группа — нерастворимый остаток.

Гуминовые вещества в рассеянном органическом веществе присутствуют как в форме кислот, так и в форме гуминов — нерастворимых в водных щелочах соединений, выделяемых из пород с помощью спиртопиридиновой щелочи с последующим переводом кислых продуктов гидролиза в водный раствор (Забавин, 1967).

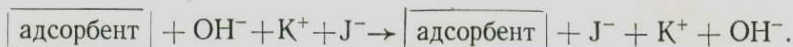
Гуминовые кислоты — это группа высокомолекулярных ароматических оксикарбоновых кислот, структурные элементы которых состоят из конденсированных (2—4) ароматических колец с боковыми цепями, соединенных звеньями неароматического характера (нафтеновые циклы, гетероциклы, кислородные мостики и т. д.). Среди гуминовых кислот известна своеобразная группа кислот, выделяемых из сапропелей. В их основе лежат гетероциклические и алифатические структуры, и они не имеют конденсированных ароматических веществ (Четверикова и др., 1971).

Происхождение гуминовых веществ, в том числе гуминовых кислот, связывается с новообразованием на базе исходных органических веществ в условиях донного и позднейшего низкотемпературного седиментогенеза. Часть гуминовых кислот (от фульвовых до собственно гуминовых) поступает с речными водами, однако подобные «аллохтонные» кислоты, по мнению О. К. Бордовского (1967), могут иметь существенное значение лишь в бассейнах, где велика роль материкового стока (бассейны внутренних водоемов и окраинных частей океана). Широкое распространение гуминовых кислот в осадках центральных частей океанов позволяет считать, что «основным их источником, как и всего органического вещества, служит автохтонное живое вещество» (Бордовский, 1967).

Гумусированное органическое вещество благодаря наличию функциональных групп — в основном карбоксильных и фенольных гидроксиллов (Кононова, 1963; Кухаренко, 1960; Салаи, 1964; Хан, 1951) — отличается высокой поверхностной активностью и легко сорбируется глинистыми частицами, образуя органо-минеральные соединения, в том числе коллоидные (Александрова, 1960; Кононова, 1963), с присущей им высокой сорбционной (хемосорбция) активностью (Чухров, 1955). Сорбционные свойства собственно гуминовых кислот определяются также (Кононова, 1963) их аморфным строением (сфероколлоиды, соединенные в цепочки и гроздь с внутренними полостями).

В связи с высокой сорбционной активностью органо-минеральных комплексов на основе гуминовых кислот появляется возможность дополнительного (к содержанию в исходном

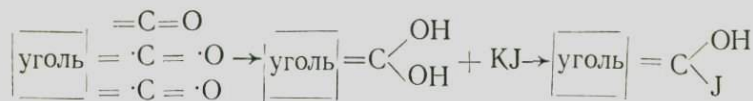
веществе) извлечения ими йода из придонных слоев воды. Адсорбция йода, вероятно (Воюцкий, 1964), идет по схеме



Наиболее интенсивно поглощение йода органо-минеральным комплексом осадков осуществляется на первых стадиях гумификации органического вещества, образования фульвокислот и меланоидов с максимальным количеством реакционно-способных функциональных групп и повышенной сорбционной емкостью (Никаноров, Кузнецова, 1971). Необходимо отметить, что меланоиды, образующиеся из тирозина, хитина, спонгина и корнеина морских организмов (Кононова, 1963; Манская, Дроздова, 1964), могут содержать повышенные концентрации «первичного» йода.

Экспериментальные исследования процессов взаимодействия йода с различными типами органических веществ, выполненные А. М. Никаноровым и Н. А. Кузнецовой (1971), подтвердили способность органо-минеральных комплексов на основе гуминовых кислот извлекать йод из водных растворов, причем оказалось: 1) свободный йод из водных растворов поглощается в значительно большем количестве, чем йодиды; 2) связи йода с сильнометаморфизованными гуминовыми веществами (каменным углем) слабее, чем с гуминовыми веществами бурогоугольной стадии метаморфизации; 3) наибольшее количество (свыше 60%) поглощенного йода переходит в щелочную вытяжку, меньше — в кислую (13,5%) и около 23% остается неизвлеченным.

Адсорбция йода угольным органическим веществом осуществляется, по-видимому, в соответствии со схемой С. С. Воюцкого (1964):



Как показано экспериментами А. М. Никанорова и Н. А. Кузнецовой (1971), свободный йод выделяется в щелочную среду в виде йодида, причем при подкислении щелочного раствора выделения свободного йода не наблюдается. А. М. Никаноров и Н. А. Кузнецова объясняют это восстановительным действием углерода.

Имея в виду материалы выполненных совместно с Н. А. Кузнецовой экспериментов, А. М. Никаноров пришел к заключению, что «основным источником йода в пластовых водах глубоких горизонтов является не нефтяная залежь и не продукты, ее образовавшие (липидоподобные вещества), а орга-

ническое вещество гуминового характера вмещающих пород» (Никаноров, Кузнецова, 1971).

Не сомневаясь в достоверности исследований А. М. Никанорова, Н. А. Кузнецовой и разделяя мнение А. М. Никанорова об относительной индифферентности нефтяных залежей в процессах обогащения подземных вод йодом*, автор вместе с тем не может согласиться с отрицанием роли липоидов, особенно неомыляющихся, в продуцировании йода. С другой стороны, и оценка гуминовых веществ как основного источника этого элемента в пластовых водах глубоких горизонтов требует весьма серьезного уточнения.

По данным О. П. Четвериковой с соавторами (1971), гуминовые кислоты характерны для органического вещества молодых осадочных пород четвертичного возраста, часто встречаются они в неоген-палеогеновых отложениях, а в более древних имеют спорадическое распространение. Гумины распространены более широко, встречаются в отложениях от четвертичных до среднедевонских на глубинах до 2800 м.

Наличие гуминовых веществ в рассеянном в породах органическом веществе свидетельствует о низкой степени его превращенности. Гуминовые кислоты присутствуют в составе органического вещества, степень метаморфизации которого не выше позднебуроугольной, гумины обнаружены в гумусовых углях длиннопламенной стадии (Четверикова и др., 1971). В нефти и ее производных гуминовые кислоты отсутствуют.

Таким образом, существование гуминовых веществ в осадочной толще лимитировано вполне определенными температурами: для гуминовых кислот — 70—80 °С, для гуминов — 65—100 °С. В горных породах, испытавших воздействие температур, превышающих указанные, гуминовые вещества, как правило, не встречаются.

Если исходить из точки зрения исследователей, рассматривающих в качестве основного продуцента йода гуминовые компоненты органического вещества, можно прийти к заключению, что максимальные концентрации йода должны быть свойственны подземным водам тех районов, в составе рассеянного органического вещества которых гуминовые кислоты и гумины преобладают, минимальные — подземным водам, циркулирующим в породах, лишенных гуминовых веществ.

Действительно, исследованиями А. М. Никанорова (Никаноров, Кузнецова, 1971) в Центральном и Восточном Предкавказье симбатный характер распределения йода в подземных водах и гуминовых веществ в отложениях кайнозоя под-

* Этот вывод впервые сформулирован в нашей (совместно с М. Ф. Козловым) работе «Геохимия, формирование и распространение йодобромных вод». «Наука и техника», Минск, 1970.

тверждается. Генетическая связь небольшой части йода подземных вод и органического, обогащенного гуминовыми компонентами вещества кайнозоя Азово-Кубанского бассейна показана В. М. Швецом и И. К. Шиловым (Швец и др., 1970; Швец, 1972; Шилов, 1972).

Однако, несмотря на казалось бы объективный характер полученных материалов, вывод о том, что основным продуцентом йода подземных вод служат гуминовые соединения органического вещества пород, справедлив только для узкоопределенных геолого-геохимических и термобарических условий. В районах, где эти условия отсутствуют, гуминовые вещества не играют сколько-нибудь значительной роли в процессах концентрирования йода глубокими подземными водами.

Примечательна в этом отношении картина распределения йода в подземных водах и рассолах Припятской впадины. Средневзвешенные (по частоте встречаемости) содержания йода в подземных водах карбоновых, пермо-триасовых и над-солевых девонских отложений, органическое вещество которых на 20—80% представлено гуминовыми соединениями (Лапуть, 1970), варьируют в пределах 0,225—2,626 мг/л при экстремальных значениях от следов до 10,2 мг/л. В то же время в рассолах межсолевых и подсолевых девонских образований, полностью лишенных органических веществ гуминового характера, содержание йода в десятки раз больше (\bar{x} = 23,056—47,885 мг/л, экстремальные концентрации 4,8—108 мг/л).

Подобный характер распределения йода в гидрогеохимическом разрезе Припятской впадины свидетельствует о том, что помимо гуминовых соединений важная роль в продуцировании йода принадлежит двум другим компонентам рассеянного органического вещества — битумоидному в меньшей мере и нерастворимому остаточному в большей. Причем если на первых этапах преобразования горных пород и связанного с ними органического вещества поступление йода в подземные воды можно связывать преимущественно с разрушением гуминовых кислот и гуминов, то последующим высокотемпературным (свыше 65—100 °С) этапам свойственно продуцирование йода в результате структурной деградации крупных молекул органического вещества нерастворимого остатка и битумоидов.

В «чистом виде» процессы современного формирования высоких и высочайших концентраций йода в подземных водах вследствие высокотемпературного преобразования горных пород и органического вещества, лишенного гуминовых соединений, проявляются в разрезе мезозойских осадочных образований Западного Копет-Дага.

Исследованиями С. Н. Максимовой (1962) установлено, что в составе рассеянного в породах органического вещества

йод находится преимущественно в виде органических соединений, причем монойодпроизводные* органические вещества принадлежат неароматическим углеводородам. Характерной особенностью распределения монойодпроизводных является их преимущественная связь с небитумоидной фракцией РОВ. Значительно меньше йодпроизводных содержится в составе битумоидов. Эта же особенность распределения йода по фракциям РОВ свойственна и пресноводным сапропелям. По данным Р. С. Дарер с соавторами (1966), с битумоидными веществами, извлекаемыми из органического вещества сапропелей спирто-бензольной смесью, экстрагируется всего 0,5—0,9% общего количества йода. Интересно, что в составе неомыляющегося органического вещества (нерастворимый остаток) количество йода достигает 16,8—23%.

Незначительное содержание йода (менее 1% общего количества) в битумоидной фракции РОВ палеогеновых отложений Ферганы установлено И. М. Розановой (1967). Обращает на себя внимание, что с выделенными из пород битумоидами и гуминовыми веществами связано в среднем 7% валового содержания йода. Большая же часть йода (около 93%) связана с минеральной составляющей пород и неомыляющимся органическим веществом.

Характер связи йода с различными компонентами органического вещества осадков и горных пород выяснен еще далеко не достаточно. Приведенные выше материалы, казалось бы, являются достаточно убедительным свидетельством отсутствия сколько-нибудь значительной взаимосвязи этого элемента с битумоидами осадков. Однако в свете новых данных, полученных в последние годы Ю. Н. Гурским и Л. А. Гуляевой (1971), вывод этот был бы преждевременным.

Исследованиями Ю. Н. Гурского и Л. А. Гуляевой было установлено, что в битумоидах, выделенных из осадков Черного моря, йод содержится в количестве $(0,15—1,5) \cdot 10^{-2}\%$. Повышенные концентрации йода (0,03%) обнаружены в смолистых веществах, выделенных из новоэвксинских глинистых осадков, и в особенности в асфальтенах (0,038%).

На основании полученных данных Ю. Н. Гурский и Л. А. Гуляева приходят к выводу, что «уже на ранних стадиях преобразования органических веществ обнаруживается связь йода... с битуминозными компонентами и особенно с асфальто-смолистыми компонентами битумоидов. Характер связи, по-видимому, изменяется в процессах дальнейшего преобразования органических веществ, так как в нефтях... для йода такой связи уже не наблюдается» (Гурский, Гуляева, 1971).

* Сведения о йодпроизводных более высоких порядков РОВ в настоящее время отсутствуют.

Таким образом, приведенные выше материалы позволяют сделать вывод о том, что в лишенном гуминовых соединений органическом веществе горных пород основной резерв йода связан с битумоидными компонентами и с неомыляющимся органическим веществом нерастворимого остатка. Что же касается отмечаемого многими авторами относительно малого содержания этого элемента в битумоидах некоторых разностей осадочных пород, то оно, по-видимому, объясняется специфическими условиями накопления и диагенетического преобразования органического вещества и требует дополнительного комплексного изучения.

Неомыляющиеся липоиды нерастворимого остатка представлены смесью стероидов, изопреноидов и других углеводов, а также сложным комплексом высокомолекулярных, в том числе йодсодержащих органических веществ — предшественников самых разнообразных углеводов, от высоко- до низкомолекулярных. В результате термической деструкции этих веществ появляются новообразованные углеводороды и углеводородные радикалы, выделяется вода, углекислый газ, водород, азот, йод, а также другие элементы и соединения. По мере отделения гетероэлементов органическое вещество обогащается углеводородами, приближающимися по своему составу к нефти (Вассоевич, 1972 и др.).

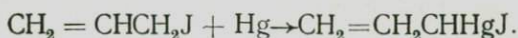
В настоящее время нет никаких данных о характере йодорганических соединений рассеянного в породах органического вещества, их структурном преобразовании и формах первичной миграции в условиях повышенных температур и давлений. На основании материалов по изучению искусственно синтезированных йодорганических соединений можно полагать, что с наибольшей легкостью в процессах термолиза РОВ высвобождается йод, слабо связанный с органическим веществом (RJ).

В последующем, при повышении температуры, деструктивным превращениям с образованием более простых соединений подвергаются галоидпроизводные с высокой реакционной способностью — галоидпроизводные предельных углеводов, циклопарафинов, а также ароматические галоидпроизводные с галоидом в боковой цепи и непредельные углеводороды с галоидом у атома углерода, непосредственно не связанного двойной связью. В условиях наиболее жесткого термолиза осуществляется деструкция галоидпроизводных с пониженной реакционной способностью — ароматических галоидпроизводных с галоидом в ядре и непредельных галоидпроизводных с галоидом у углерода, связанного двойной связью.

На глубинах существования суб- и надкритических температур, известных в разрезах Западно-Туркменской впадины, горноскладчатых сооружений Западного Копет-Дага, Пред-

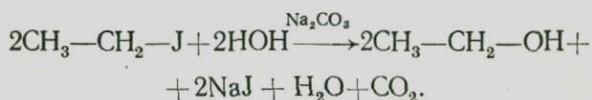
кавказья, Японии и других районов, одной из наиболее простых форм высвобождения йода из органического вещества и существования его в составе перегретых газожидкостных гомогенных смесей является, по-видимому, HJ^* . Можно полагать также, что в результате радикальных реакций здесь принципиально возможно новообразование простых (йодистый метил CH_3J , йодистый этил C_2H_5J , йодоформ CHJ_3) и более сложных йодзамещенных углеводородов.

Из других реакций, существование которых логично предположить в среде суб- и надкритических гомогенных газожидкостных смесей, можно назвать взаимодействие галоидорганических соединений с металлами, например йодистого аллила с ртутью:



Взаимодействуя со структурированными водными растворами, ртутьорганические радикалы RHg^+ могут (Ольдекоп, Майер, 1973) селективно отрывать от растворителя атом йода (и других галогенов), превращаясь в ртутьорганический галогенид $RHgJ$.

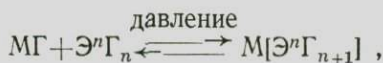
В алифатическом ряду наиболее реакционноспособны йодпроизводные и наименее — хлорпроизводные. При взаимодействии с водой в условиях щелочной среды йодпроизводные (как, впрочем, и другие галоидпроизводные) превращаются в спирты, т. е. йод замещается гидроксильной группой



Аналогичное действие на галоидпроизводные оказывает аммиак (аммонолиз).

Для нас эти реакции особенно интересны в связи с необходимостью изучения форм нахождения йода в подземных водах.

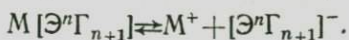
Так же, как и в постагматических надкритических газовых растворах (Беус, Соболев, 1962), одной из характерных форм существования галогенов (и йода в том числе) в суб- и надкритических гомогенных газожидкостных смесях, существующих в разрезе осадочных образований, являются комплексные соединения:



* Возможно также новообразование HJ в результате взаимодействия водорода и йода, протекающего в гомогенных газожидкостных смесях по механизму бимолекулярных реакций при температуре 200—300 °С.

где М — катион щелочного элемента, Эⁿ — катион элемента-комплексообразователя с зарядом n.

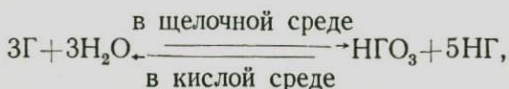
Процессами комплексообразования во многом определяется подвижность элементов в надкритических гомогенных газожидкостных смесях, а также объясняется изменение кислотно-щелочных свойств этих смесей как следствие диссоциации (или ассоциации) комплексных молекул:



По мере снижения температуры кислотность растворов в связи с уменьшением прочности комплексных соединений возрастает, происходит накопление простых ионов галоидных солей, которые в верхних частях геологических разрезов наследуются структурированными водными растворами.

Как известно из технологии получения йода (Ксензенко, Стасиневич, 1960; Гильманова, 1973 и др.), основной формой нахождения этого элемента в промышленных йодо-бромных водах является J⁻. Незначительная часть йода (по отношению к общему содержанию) в водном растворе может находиться в виде молекулярного J₂, реже и в крайне малом количестве — в виде переокисленных форм JO⁻ и JO₃⁻.

На форму нахождения йода в водных растворах оказывают влияние условия среды:



где Γ — галоид. Наличие в воде свободного йода возможно в случае pH < 7.

В. О. Мохнач (1962), изучая спектры поглощения водных растворов йода, обнаружил полосы поглощения, характерные для J⁻, J₃⁻ (J₂J⁻), JO⁻ и H₂O[J⁺...J⁻]. Одна из полос поглощения соответствует поляризованной молекуле йода [J⁺...J⁻] с дипольным моментом, отличным от нуля. По мнению В. О. Мохнача, микробиофункции этого элемента, в том числе и антимикробные, связаны не с молекулярным йодом, как это считалось раньше, а с J⁺ в составе поляризованной молекулы йода. Ион J⁻ биологической активностью не обладает.

Помимо простых ионных форм в подземных водах, по-видимому, присутствуют хорошо растворимые комплексные соединения йода (Швец и др., 1970), а также элементоорганические соединения типа R_m·ЭJ_{n-m}, где R — органический радикал с зарядом m, Э — элемент с валентностью n, J — йод.

В подземных водах высокой минерализации и крепких растворах часть йода минеральных форм (J⁻, JO₃⁻) может нахо-

даться в виде кристаллогидратных комплексов с натрием, литием *, стронцием *, магнием * и кальцием **.

Исследованиями В. М. Швеца с сотрудниками (Быкова и др., 1969; Швец и др., 1970; Швец, 1972) установлено наличие в подземных водах йода в форме йодорганических соединений типа йодалкилов, а также комплексных соединений йода с органическими веществами, такими, как бензол, алкены и др. В составе йодсодержащих водорастворенных органических веществ идентифицированы летучие и нелетучие с устойчивой и неустойчивой формами связи с йодом. Показано, что при разрушении неустойчивых связей йод переходит в ионную форму.

Общее содержание определенных методом тонкослойной хроматографии йодзамещенных низкомолекулярных алкилов и алкенов, а также органических кислот с прочными связями с йодом в подземных водах обычно невелико. Так, по данным В. М. Швеца и др. (1970), их общее содержание в подземных водах Азово-Кубанского бассейна не превышает 100 мкг/л.

Вопрос о формах связи йода с водорастворенными органическими веществами находится в стадии изучения. По мнению В. М. Швеца, Е. Л. Быковой и других, связь йода с органическим веществом может осуществляться по механизму сорбции, а также с образованием органических комплексов и элементоорганических соединений с ковалентной связью. В этих процессах, как полагают В. М. Швец с соавторами, могут участвовать вещества как гумусового, так и битумного характера (фенолы, бензол, гумус, органические кислоты и др.).

Среди йодсодержащих органических соединений, наличие которых можно предполагать в подземных водах нефтегазовых бассейнов, В. М. Швец с соавторами (1970) указывают йодистый метил, йодистый этил, йодацетамид и некоторые другие.

В результате процессов нефтеобразования часть йода вместе с наиболее подвижной составляющей органического вещества — битумоидами, а также в виде минеральных форм, элементоорганических соединений и небитумоидных фракций рассеянного в породах органического вещества поступает в состав нефтей. По данным В. И. Хухия (1954), основное количество содержащегося в нефти йода находится в виде органических соединений, меньше (~5—12%) — в виде его неорганических форм.

С. Н. Максимовой (1962) установлено, что в нефтях «органический» йод связан главным образом с углеводородными компонентами, причем низкомолекулярные йодпроизводные

* С этими элементами JO_3^- кристаллогидраты не образует.

** С кальцием йодид кристаллогидраты не образует.

превосходят по содержанию высокомолекулярные *. Йодзамещенные углеводороды нефтей характеризуются значительной летучестью и принадлежат к предельным, непредельным и ароматическим рядам. Происхождение йодсодержащих углеводородов С. Н. Максимова связывает с вторичным синтезом за счет углеводородов, в боковых цепях которых количество атомов углерода не превышает четырех.

Исследованиями Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971а) показано отсутствие каких-либо связей между содержаниями йода и асфальтенов в нефти. Это обстоятельство позволяет нам, имея в виду отрицательные заряды частиц асфальтенов (Бабалян, 1974), полагать, что йод, присутствующий в сфере течения процессов нефтеобразования, находится в виде отрицательно заряженных ионов (простых или сложных, минеральных или органических).

Помимо йодзамещенных углеводородов йод в составе нефти, по-видимому, может находиться также во взаимосвязи с неуглеводородными компонентами — кислородными, сернистыми, азотистыми и некоторыми другими. Принципиально возможно присутствие йода в нефти в составе галоидангидридов кислот и особенно сложных эфиров (галоидэфиры), лежащих в основе масляной фракции нефтей. По-видимому, несколько преждевременным является вывод Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной об отсутствии какой-либо связи йода со смолистыми компонентами нефти, во всяком случае позволяет сомневаться в этом двойственный характер составленного авторами графика зависимости содержания смол и йода в нефтях (Гуляева, Иткина, 1971а).

В нефти из девонских отложений Волго-Уральской области (Соколова гора) С. Н. Максимовой (1962) обнаружен диодтирозин.

Работами В. И. Хухия, В. Э. Левенсона, С. Н. Максимовой, Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной положено начало изучению распространения и геохимии йода в нефти. Здесь много еще неясного, и продолжение исследований в этом направлении, несомненно, будет иметь существенное значение для более глубокого познания геохимической эволюции органического вещества, процессов нефтеобразования, круговорота йода в природе и оценки его как одного из возможных показателей нефтегазоносности.

* Этот факт подтверждает наш вывод о том, что йодпроизводные подземных вод и нефтей обязаны своим происхождением деструктивному разрушению сложных йодсодержащих органических соединений РОВ, в котором в отличие от нефти высокомолекулярные йодпроизводные преобладают над низкомолекулярными.

ГИДРОГЕОХИМИЯ ЙОДА

Основные черты гидрогеохимии йода

Рассмотрим особенности поведения йода в природных водных растворах в зависимости от их минерализации, ионного и газового состава, температуры и щелочно-кислотных свойств.

Йод и минерализация подземных вод. Опубликованные материалы, касающиеся соотношения минерализации подземных вод и содержания в них йода, весьма противоречивы. Так, по мнению З. Я. Кравчинского (1958, 1959) и Ш. Ф. Мехтиева (1959), связь между концентрацией йода и степенью минерализации подземных вод в пределах западного борта Южно-Каспийской впадины отсутствует. Г. Ф. Эфендиев (1957) считает, что минерализация подземных вод Азербайджана и содержание в них йода связаны обратной зависимостью. В более поздних работах А. Н. Нуриева (Нуриев и др., 1970; Нуриев, 1972), наоборот, между этими величинами устанавливается близкая к прямой пропорциональная зависимость, выражающаяся уравнением $\bar{x}J \text{ (мг/л)} = 22,2 + 0,08 M \text{ (г/л)}$.

Исследуя йодо-бромные пластовые воды Западно-Туркменской впадины, Л. М. Мальцев (1960) пришел к выводу, что концентрация йода изменяется обратно пропорционально степени минерализации. Отсутствие каких-либо закономерных связей между этими компонентами состава подземных вод установлено при изучении распределения йода в рассолах рифовой фации Предуральского краевого прогиба (Селецкий, 1964) и Волго-Уральской области в целом.

Тенденция накопления йода с увеличением минерализации отмечается С. Р. Крайновым и М. Х. Корольковой (1964) для минеральных вод Малого Кавказа. Более сложная зависимость между содержанием йода и минерализацией подземных вод установлена для йодных вод Западного Копет-Дага (Кудельский, 1970; Кудельский, Козлов, 1970; Kudel'skiy, 1971). Здесь при малых значениях минерализации (до 20 г/л) имеет место прямая зависимость между описываемыми параметрами, в пределах минерализации 20—30 г/л концентрация йода неконтролируемо возрастает до 250—470 мг/л, а начиная с минерализации выше 30 г/л резко снижается до 50—25 мг/л.

Исследованиями Л. Д. Галян (1971) установлено, что содержание йода в подземных водах нижнемеловых отложений равнинного Крыма контролируется их минерализацией в соответствии с выражением $J \text{ (мг/л)} = 1,025 M \text{ (г/л)} - 0,9$. При

росте минерализации выше 40—50 г/л Л. Д. Галян (1971) отмечает уменьшение интенсивности накопления йода в подземных водах.

Распределение йода в подземных водах в зависимости от их минерализации изучалось А. М. Никаноровым (Никаноров, 1971 а; Никаноров и др., 1972). В результате обобщения материалов, касающихся химического состава подземных вод Предкавказья (преимущественно), Куйбышевского Поволжья, Средней Азии и Сибири, А. М. Никаноров установил, что максимальные осредненные концентрации йода (25—32 мг/л) соответствуют минерализации 1000—2000 мг-экв/л (около 30—60 г/л). В водах с минерализацией 3000—12 000 мг-экв/л (90—360 г/л) осредненные концентрации йода, по данным А. М. Никанорова, изменяются в пределах 7—3 мг/л.

Анализируя распределение йода в подземных водах и рассолах разновозрастных и разнотипных бассейнов методами математической статистики, мы установили (табл. 20; рис. 11), что наибольшие значения средневзвешенных содержаний йода (до 27—42 мг/л) соответствуют подземным водам с минерализацией 10—40 г/л, в интервале минерализации 40—90 г/л средневзвешенные (по частоте встречаемости) концентрации йода уменьшаются до 16—17 мг/л. Подземным водам и рассолам с минерализацией от 90 до 280 г/л соответствуют сравнительно невысокие значения \bar{x}_J (12—15 мг/л); в пределах минерализации рассолов от 280 до 380 г/л средневзвешенные концентрации йода увеличиваются до 25—27 мг/л, чтобы затем в рассолах с минерализацией 380—480 г/л вновь уменьшиться до 20 мг/л, а в рассолах еще более минерализованных (500—600 г/л) — даже до 10—3,75 мг/л.

Близка к охарактеризованной и зависимость частоты содержаний водорастворенного йода выше 15 мг/л от минерализации (рис. 11). Обращает на себя внимание отсутствие указанных концентраций в рассолах с минерализацией 500—600 г/л.

Как будет показано далее, при анализе химического состава йодсодержащих подземных вод и рассолов достаточно четкие коррелятивные взаимоотношения между йодом и каким-либо другими отдельными компонентами не устанавливаются. Вместе с тем тяготение повышенных концентраций йода к определенным пределам минерализации водных растворов позволяет предположить, что важнейшими факторами накопления этого элемента являются температура и определяемая температурой и комплексным взаимодействием всех водорастворенных веществ структура водных растворов. С этой точки зрения оптимальной для концентрирования йода является структура водных растворов с минерализацией 10—40 и 280—380 г/л (рис. 11). Наряду с этим известны гидрогеологические бас-

Частота встречаемости (%) и средневзвешенные (по частности) в зависимости от их минерализации

Минерализация, г/л	J, мг/л						
	0-5	5-10	10-15	15-30	30-50	50-100	100-150
0-5	92,81	4,79	1,20	1,20			
5-10	78,83	5,84	6,57	2,92			
10-20	40,82	8,16	9,69	16,33	2,19	3,65	
20-30	37,37	4,55	6,57	25,76	7,06	8,16	4,59
30-40	37,21	7,74	4,65	24,81	13,95	4,04	9,09
40-50	45,45	10,91	3,64	20,00	16,36	1,82	
50-60	26,32	17,10	10,53	28,95	11,83	3,95	1,32
60-70	41,43	15,72	7,14	27,14	7,14	1,43	
70-80	34,89	17,44	5,81	29,07	11,63		
80-90	25,37	13,43	20,90	25,37	11,94	2,99	
90-100	26,39	31,94	13,89	23,61	2,78	1,39	
100-150	26,41	34,13	16,91	16,91	4,45	0,89	
150-200	22,07	50,53	17,79	7,47	0,71	0,71	0,36
200-250	26,38	36,62	22,05	12,20	1,18	1,18	
250-300	32,93	34,44	14,50	14,20	1,81	0,61	0,30
300-350	18,72	10,70	13,90	31,02	13,90	11,23	0,53
350-400	7,69	12,98	18,27	30,77	18,75	11,06	
400-450	11,91	33,33	19,05	21,44	2,38	9,52	2,38
450-500		33,33	33,33		33,33		
500-550		50,00	50,00				
550-600	75,00	25,00					

сейны, подземные воды и рассолы которых отличаются максимальными концентрациями йода при минерализации 140--180 г/л (Анадарко, Агын, Solsomaqqiogi, рис. 12).

Как показал структурно-химический анализ рассолов Припятской впадины (Шиманович, Махнач, 1975), рост содержания йода в них прослеживается вплоть до минерализации 340--360 г/л, т. е. до состояния, когда энергетически выгодно существование кристаллогидратов с большим количеством молекул воды. Начиная с минерализации 360 г/л, в связи с постоянно растущим дефицитом молекул воды вступает в действие механизм деградации кристаллогидратных комплексов, а в объеме рассолов все большее значение приобретает фаза расплава и проявляется тенденция общего уменьшения концентрации йода.

Возможность концентрирования любого иона в кристаллогидратной фазе определяется его способностью образовывать с другими ионами кристаллогидраты, устойчивые при данных минерализации и температуре (табл. 21). Чем выше величина энтропии гидратации катиона и чем ниже аниона, тем вероят-

содержания йода в подземных водах и рассолах (объем выборки 2882 анализа)

J, мг/л			Сумма частотей концентраций свыше 15 мг/л, %	\bar{x} , мг/л	σ , мг/л	V, %	n	J _{max} , мг/л
150-300	300-500	>500						
			1,20	3,09	2,61	84,31	167	30
			8,76	9,32	23,49	251,87	137	97
			41,33	27,05	41,79	154,46	196	263
2,04	2,53	0,78	51,51	42,03	75,59	179,84	198	470
3,03			50,40	29,54	62,75	212,48	129	700
2,33			40,00	26,09	32,29	123,77	55	300
1,82			46,05	19,11	20,64	108,01	76	135
	1,16		35,71	13,14	13,49	102,62	70	53
			40,70	16,13	43,16	267,52	86	470
			40,30	16,98	15,52	91,43	67	62
	0,30		27,78	12,26	11,54	94,16	72	68
			22,25	12,77	23,79	186,21	337	500
	0,36	0,39	9,61	10,31	16,62	161,20	281	187
			14,56	14,01	59,67	426,05	254	1400
			18,13	12,69	26,02	205,05	331	270
	1,21		56,68	24,64	22,73	92,24	187	103
			61,06	27,25	24,80	91,02	208	170
0,48			35,71	21,07	25,68	121,88	42	132
			33,33	20,00	14,29	71,44	3	45
			—	10,00	2,5	25,00	2	13
			—	3,75	2,16	57,68	4	6

нее образование кристаллогидратов с большим количеством молекул воды (например, магний и йод).

По мере деградации кристаллогидратов и разрушения гидратных оболочек вокруг ионов часть йода переходит в расплавленную фазу рассолов.

Наиболее важными характеристиками, определяющими поведение иона в фазе расплава, являются его ионный радиус (r) и заряд (z), т. е. поведение ионов здесь определяется в

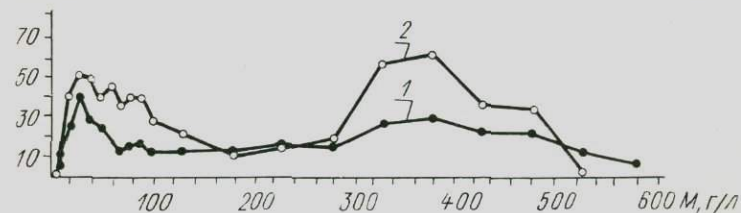


Рис. 11. Зависимость средневзвешенных (по частоте встречаемости) содержания йода в мг/л (1) и частоты содержаний свыше 15 мг/л в % (2) от минерализации подземных вод и рассолов

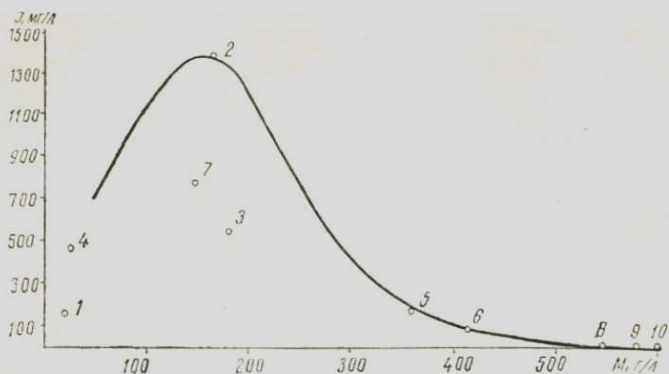


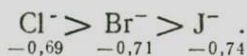
Рис. 12. Зависимость экстремальных содержаний йода от минерализации подземных вод и рассолов:

1—Отаки, Япония; 2—Анадарко, США; 3—Solsomaqqiori, Италия; 4—Куйляр, Западный Копет-Даг; 5—Речица, Припятская впадина; 6—Шараплы, Юго-Восточные Карл-Кумы; 7—Агыни, Барсакельмская впадина, Устюрт; 8—Керки-Даг; 9—Бей-Сити, Мичиган, США; 10—Балыхта, Иркутский бассейн

первую очередь плотностью заряда ($\varphi = z/r$). Ионы с большей поверхностной плотностью заряда взаимодействуют с ионами с меньшей величиной φ и, формируя вокруг себя облако противоионов, сильнее (по сравнению с ионами малой плотности заряда) «вязнут» в расплаве.

Поскольку галогены и в том числе йод способны образовывать с катионами кристаллогидратные комплексы, то переход их в расплав возможен только после полной дегидратации этих комплексов. Отсюда следует, что способность элементов, и галогенов в частности, находиться в расплавной фазе рассолов в первом приближении пропорциональна величине соотношения $\varphi \cdot 100/\Delta H$, где φ — поверхностная плотность заряда иона, ΔH — энергия гидратации (дегидратации), 100 — числовой коэффициент.

В соответствии с величиной $\varphi \cdot 100/\Delta H$ можно составить энергетический ряд галогенов по степени увеличения их способности находиться в фазе расплава солей:



Дегидратированные ионы йода, характеризуясь малой поверхностной плотностью заряда и пониженной способностью к накоплению в расплаве, рассеиваются (перераспределяются) в массе рассолов более интенсивно, чем хлор и бром — типичные представители анионного состава рассолов максимальных степеней концентрирования. Способность йода к интенсивному рассеянию в массе сверхкрепких рассолов является, по-ви-

Количество молекул воды в кристаллогидратах
при температурах 10—30 °С (А), 30—60 (Б) и 60—100 °С (В)*

Катионы (в скобках изменения энтропии гидратации, е. э.)	Анионы (в скобках изменения энтропии гидратации, е. э.)														
	Cl ⁻ (+1,2)			Br ⁻ (+6,4)			J ⁻ (+12,6)			JO ₃ ⁻ (?)			JO ₄ ⁻ (10,5)		
	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
Cs ⁺ (+14,1)	0	0	0	0			0	0	0						
Rb ⁺ (+12,5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
K ⁺ (+8,1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH ₄ ⁺ (+1,7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Na ⁺ (-1,3)	0	0	0	2	0; 2	0	2	2	0; 2	1; 5	1	0; 1	3	0; 3	0
Li ⁺ (-10,9)	1; 2	1	0; 1	2	1; 2	1	3	3	1; 2; 3						
Sr ²⁺ (-25,5)	6	6	6	6	6	1; 6	6	6	2; 6						
Ca ²⁺ (-31,6)	4; 6	2; 4; 6	2	6	4; 6	4	0	0	0	5	0; 1	0			
Mg ²⁺ (-46,1)	6	6	6	6	6	6	8	6; 8	6						
Fe ²⁺ (-50,5)	4; 6	2; 4	2; 4	6	4; 6	2; 4									

* Составлено по данным «Справочника химика» (1965) и Г. А. Крестова (1962).

димому, одной из причин низких содержаний этого элемента в рассолах Иркутского бассейна, Юго-Восточной Туркмении, Узбекистана и др.

Иод и гидрокарбонат-ион. Ион HCO_3^- является одним из характерных компонентов йодсодержащих подземных вод и рассолов (Балашов и др., 1968; Кудельский, Козлов, 1970). В сверхкрепких рассолах с минерализацией свыше 400—500 г/л гидрокарбонат-ион анализами часто не устанавливает-

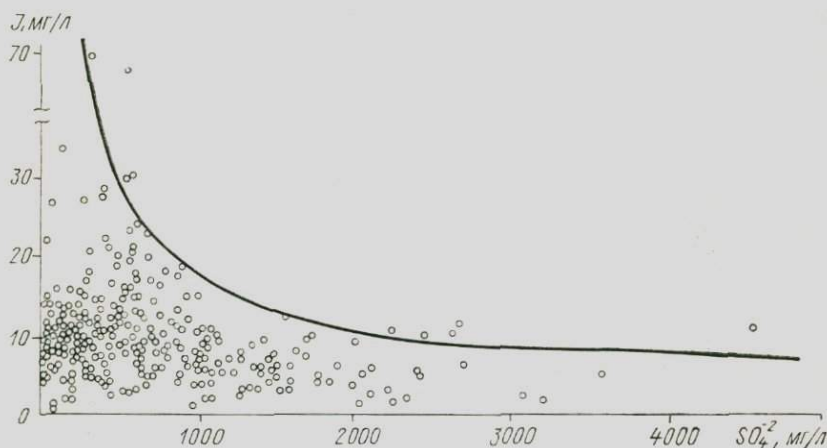


Рис. 13. Зависимость между содержаниями йода и сульфат-иона в рассолах Волго-Уральской области

ся. Йод в подобных рассолах обычно содержится в незначительном количестве или же полностью отсутствует (Иркутский бассейн, Юго-Восточная Туркмения, Припятская впадина и др.).

Связывая происхождение HCO_3^- в составе йодсодержащих подземных вод преимущественно с процессами термического распада рассеянного в породах органического вещества, можно, по-видимому, говорить о генетическом единстве механизмов обогащения подземных вод йодом и гидрокарбонат-ионом на ранних (углекислотных) стадиях формирования гидрогеологических бассейнов (Гуревич, 1968).

Иод и сульфат-ион. Соотношению между содержанием йода и сульфат-иона в подземных водах (рассолах) всех без исключения бассейнов свойственна обратная зависимость (рис. 13). Объясняется это, с одной стороны, различным генезисом йода и SO_4^{2-} , с другой — неустойчивостью сульфат-иона в термальных углеводородных водах и рассолах, в которых йод является одним из характерных компонентов состава.

Кроме того, в определенных геохимических условиях вполне возможно окисление ионом SO_4^{2-} йодидов до свободного йода с последующей более интенсивной (по сравнению с J^-) эмиграцией его за пределы пластовых резервуаров. Высококонцентрированные подземные йодные воды практически бессульфатны.

Йод и хлор. Наиболее значительные концентрации йода связаны с подземными водами и рассолами, в анионном составе которых доминирует хлор. В районах с напряженным геотермическим режимом второе место в анионной части йодных вод обычно принадлежит гидрокарбонат-иону (до 1—20% мг-экв). Подземные высококонцентрированные йодные воды иного анионного состава в природе неизвестны.

Йод и бром. Так же, как йод, бром в несолевых горных породах осадочного происхождения находится в виде труднорастворимого органического комплекса и в значительной степени связан с битумами пород (Иткина, Лыгалова, 1962). Броморганические соединения горных пород являются важным источником поступления этого элемента в подземные воды (Полыванова, 1968 и др.).

Однако важнейшим, основным источником накопления брома в подземных водах, по мнению большинства исследователей (Валяшко и др., 1965; Пиннекер, 1966; Красинцева, 1968; Зайцев, Толстихин, 1972), являются бромсодержащие галогенные образования эвапоритовых бассейнов.

Наибольшие (до 6—8,7 г/л) из известных в настоящее время концентраций брома в подземных водах связаны с бассейнами, в разрезе которых имеют место мощные толщи галогенных пород (Иркутский амфитеатр, Амударьинская, Припятская впадины и др.). По химическому составу воды с высоким и очень высоким содержанием брома (1—8,7 г/л) являются крепкими и сверхкрепкими рассолами с минерализацией 350—600 г/л и, по-видимому, выше, хлоридные кальциево-магниево-натриевые. Самые крепкие рассолы Осинского типа Сибирской платформы имеют

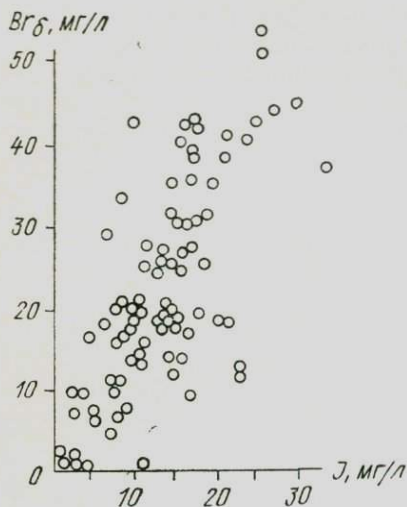
состав $\text{Br}_{8,7} \text{Mg}_{583} \frac{\text{Cl}_{199}}{\text{Ca}83 \text{Mg}12,8 \text{Na}1,6}$.

Характерной особенностью высококонцентрированных бромных рассолов является незначительное содержание сульфатов и гидрокарбонатов. В отдельных случаях указанные анионы в составе бромных рассолов практически отсутствуют: $\text{J}_{0,0125} \text{Br}_{1,742} \text{Mg}_{540} \times \frac{\text{Cl}_{100}}{\text{Ca}55 \text{Mg}43 \text{Na}2}$ (Амударьинская впадина, Керки-Даг, глубина 2908 м, солевые отложения гаурдакской свиты).

В районах, где отложения солей отсутствуют, содержание брома в подземных водах не превышает, как правило, 400—

600 мг/л (Поливанова, 1968; Кудельский, Козлов, 1970). Количество «органогенного» брома, по данным А. И. Поливановой (1968), здесь достигает 150—330 мг/л.

Состношение между концентрациями йода и биогенного брома в подземных водах изучено слабо. Единственная в этом роде зависимость приводится Л. Н. Капченко (Гуревич и др., 1972) по материалам изучения гидрогеохимии Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (рис. 14).



Принципиальными различиями в геохимии йода и брома объясняется близкая к обратной общая зависимость (рис. 15) между содержаниями йода и брома в пластовых водах (Лондон, 1972).

Рис. 14. Зависимость между содержаниями биогенного брома ($Br_{\delta} = Br_{общ} - \frac{Cl_{общ}}{293}$) и йода в подземных водах нижней части разреза осадочных отложений северо-западного борта Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (по Л. Н. Капченко)

Наиболее значительные концентрации йода в подземных водах и рассолах тяготеют к районам, в разрезе которых галогенные толщи отсутствуют (Южный Канто, Анадарко, Сахалин, Южно-Каспийская впадина, Предкавказье, Крым и др.). И наоборот, в крепких и сверхкрепких рассолах районов развития мощных соляных толщ, отличающихся очень высокими концентрациями брома (Иркутский бассейн и др.), содержания йода обычно незначительны. Исключением из этого правила выглядят в первом приближении йодные рассолы Припятской впадины, Юго-Восточных Кара-Кумов и некоторых других районов развития галогенных формаций. Однако более внимательное изучение генезиса этих рассолов, связанного с совместным высокотемпературным преобразованием соляных и обогащенных органическим веществом терригенно-карбонатных толщ в условиях гидродинамической изолированности от вышележащих горизонтов, показывает, что исключение это скорее подтверждает правило, чем отрицает его.

Йод и фтор. Впервые взаимосвязь повышенных концентраций йода и фтора в подземных водах подмечена Г. А.

Головой (1959). Позднее высокие концентрации фтора (до 32 мг/л) были обнаружены в йодных водах Западного Копет-Дага (Кудельский, 1969б, 1970; Kudel'skiy, 1971).

Специально вопросы геохимического взаимоотношения этих двух элементов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов не изучались. Судя по материалам изучения геохимии йодных вод Западного Копет-Дага, совместное нахождение йода и фтора в подземных водах обусловлено генетически и может,

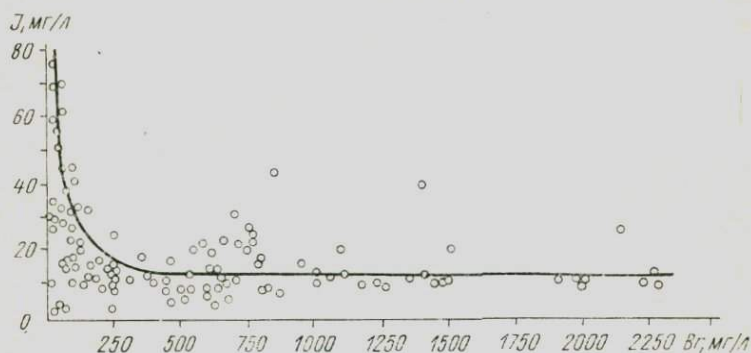


Рис. 15. Зависимость между содержаниями йода и брома в пластовых водах (по Э. Е. Лондон, 1972 с упрощениями)

по-видимому, рассматриваться как показатель формирования вод в условиях высоких температур (100—300 °С) и давлений (Кудельский, 1970).

Йод и кальций. А. Н. Козиным (1959) на примере подземных вод Куйбышевского Поволжья показана прямая зависимость между этими элементами. Аналогичное соотношение между концентрациями йода и кальция установлено Ю. Б. Селецким (1964) для рассолов рифовой фации южной части Предуральского краевого прогиба (рис. 16).

В свете материалов по геохимии йодных вод различных областей, приведенных во втором разделе настоящей работы, данные Ю. Б. Селецкого и А. Н. Козина являются частными и справедливы для конкретных геолого-гидрогеологических условий Предуральского краевого прогиба и Куйбышевского Поволжья. Подземным водам других гидрогеологических бассейнов, особенно бассейнов областей мезо-кайнозойской складчатости, сколько-нибудь четкие зависимости между йодом и кальцием не свойственны.

Йод и магний. Близкая к прямой зависимость между этими элементами установлена Ю. Б. Селецким (1964) при анализе геохимии рассолов рифовой фации Предуральского краевого прогиба. В других гидрогеологических бассейнах ука-

занное соотношение между концентрациями водорастворенных йода и магния не проявляется.

Иод и натрий. Все известные в настоящее время подземные воды и рассолы с высокими и высочайшими концентрациями йода отличаются преобладанием натрия в составе катионов (Западный Копет-Даг, Агын, Мобара, Анадарко). При минерализации рассолов свыше 360—380 г/л, при которой относительное содержание натрия резко уменьшается параллельно накоплению кальция и магния, начинает проявляться

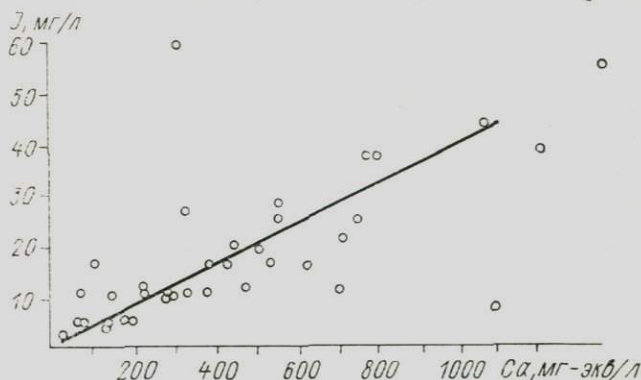


Рис. 16. Зависимость между содержанием йода и кальция в рассолах Предуральяского прогиба (по Ю. Б. Селецкому, 1964)

тенденция к обеднению подземных рассолов йодом (по величине средневзвешенных концентраций).

Иод и аммоний. Пространственная связь высоких концентраций аммония с нефтегазоносными бассейнами и отдельными нефтяными месторождениями (Кудельский, 1973а) позволяет рассматривать нефть в качестве основного источника NH_4^+ в подземных водах. Оценивая роль другого возможного источника аммония — рассеянного в породах органического вещества, следует, несомненно, согласиться с мнением (Сулин и др., 1935; Карцев, Шугрин, 1964 и др.) о принципиальной возможности накопления аммония в подземных водах в результате преобразования РОВ. Однако масштабы подобного накопления, судя по результатам исследований в районах, где нефтяные залежи еще неизвестны (Западнокопетдагская депрессия), незначительны и не превышают первых единиц миллиграммов в литре (Кудельский, 1968б).

Установленные в результате сравнительного анализа закономерности формирования аммония в подземных водах (Кудельский, 1973а) являются генетическими по своему характеру и справедливы, как нам представляется, для всех нефте-

носных бассейнов. В то же время в отдельных бассейнах в накоплении аммония иногда отмечаются местные особенности, обусловленные спецификой развития бассейна и становления его как гидрогеологической структуры. В качестве примера можно привести сопоставление концентраций аммония и йода в рассолах Припятской впадины, которое укладывается в рамки прямой зависимости. Чтобы подчеркнуть частное, местное значение этой зависимости, укажем, что в других районах, например в Западном Копет-Даге, где содержание йода достигает 462 мг/л, аммоний в подземных водах практически отсутствует. К такого же рода особенностям необходимо, по-видимому, отнести взаимосвязь аммония и сероводорода, аммония и азота в подземных водах Ферганы (Равикович, 1962), сульфатов, гидрокарбонатов и аммония в северо-западном Прикаспии (Серебряков, Тронько, 1969), йода с кальцием и магнием в рассолах Предуральяского прогиба (Селецкий, 1964), зависимость концентрации аммония от величины парциальной упругости углеводородных газов подземных вод Днепровско-Донецкой впадины (Гуцало, 1964).

Йод и железо. Общеизвестна подчеркнутая А. И. Германовым, Л. М. Лебедевым и Ю. Ю. Бугельским взаимосвязь крупных гидротерм и полиметаллических рудопоявлений с нефтегазоносными структурами. Не менее известна гидрогеологам повсеместная взаимосвязь высококонцентрированных железистых вод и рассолов с нефтегазоносными и нефтегазопроизводящими толщами. В последнее время природа этой связи получает свое геохимическое истолкование.

Сопоставляя интенсивность обеления девонских образований с характером современного гидрогеохимического разреза Припятской впадины, мы (Лукашев и др., 1972) пришли к заключению, что основную роль в катагенетическом восстановлении железа гидроокислов наряду с легко подвижным органическим веществом сыграл йод. Справедливость этого предположения подтверждается почти полной обеленностью межсолевых отложений — именно с ними связаны наиболее концентрированные йодные рассолы ($\bar{x}J = 47,89$ мг/л).

В то же время подсолевые девонские образования, содержащие рассолы с максимальными для Припятской впадины минерализацией и концентрациями хлора и брома, однако гораздо меньшей по сравнению с межсолевыми концентрацией йода ($\bar{x}J = 23,06$ мг/л), менее обелены и отличаются сравнительно высоким содержанием гидроокислов железа (Махнач и др., 1966).

Отмеченная зависимость интенсивности катагенетического обеления горных пород от концентрации йода в подземных водах вполне закономерна. Известно, что железо и галогены характеризуются следующими потенциалами: для $2J^-/J_2$ $E_0 =$

$=0,53$ в; $2Br^-/Br_2 - 1,08$; $2Cl^-/Cl_2 - 1,359$; $2F^-/F_2 - 2,87$; $Fe^{2+}/Fe^{3+} - 0,77$ в.

В этом ряду только потенциал пары Fe^{2+}/Fe^{3+} превышает потенциал $2J^-/J_2$ (наиболее слабого окислителя из галогенов), поэтому вполне естественно, что только J^- может восстанавливать ион Fe^{3+} в ион Fe^{2+} : $2J^- + 2Fe^{3+} \rightarrow J_2 + 2Fe^{2+}$.

Рассматривая высокие концентрации йода в рассолах Припятской впадины как свидетельство имевших здесь место процессов нефтегазо- и йодообразования вследствие преобразования рассеянного в породах органического вещества, необходимо признать важную роль этих процессов в восстановлении железа гидроокислов и накоплении его в водных растворах.

С установлением важной роли йода в геохимической мобилизации железа (и, по-видимому, некоторых других металлов — Pb, Zn, Hg, Ni, Cu, Al) находит дополнительное объяснение активное гидротермальное рудообразование на территории нефтегазоносных бассейнов (железные шляпы Западного Копет-Дага, полиметаллическое оруденение Предкарпатья и Ферганы, современные гидротермальные процессы на Челекене и т. д.).

Закисное железо — постоянный компонент йодсодержащих подземных вод и рассолов. Присутствие его установлено в составе рассолов и сравнительно мало минерализованных вод Североамериканской платформы (Case, 1945; Mayhew, Neulman, 1965; Смирнов, 1974) и Канадского щита (Hitchon а. о., 1971), Предкавказья (Киссин, 1964), Иркутского амфитеатра (Пиннекер, 1966), Западно-Туркменской впадины, Западного Копет-Дага, Ферганы, Днепровско-Донецкой и Припятской впадин и др. Не исключено, что в верхних частях гидрогеологических разрезов значительное количество йода мигрирует в виде неорганических комплексных ионов типа $FeClJ^-$.

Йод и бор. Бор — один из характерных компонентов ионного состава йодсодержащих вод и рассолов. Значительные концентрации бора отмечаются в подземных водах Юго-Восточной Туркмении, бассейнов Парадокс, Анадарко, Ниигата, Южного Канто, Крыма, Припятской впадины и др. До 100—155 мг/л бора содержится в составе йодных вод Западного Копет-Дага, 500—750 мг/л — Западно-Туркменской впадины (Колодий, 1969), концентрация борной кислоты в горячих и перегретых подземных водах Предкавказья достигает 1140 мг/л (Никаноров и др., 1972).

Высокая концентрация бора свойственна йодным рассолам соляного источника Solsomaqqiögi, вытекающего из глинистых сланцев мио-плиоцена Ломбардской впадины: $J_{550}B_{625}Li_{122}M_{180} \times \frac{Cl_{199}HCO_3I}{Na87}$.

Для хлоридных гидрокарбонатно-натриевых вод грязевых вулканов (сальз) СССР А. В. Щербаковым (1968) установлена прямая зависимость между содержаниями йода и бора (рис. 17).

Иод и ртуть. В настоящее время установлено (Озерова и др., 1974; Глушко и др., 1974; Зорькин и др., 1974), что ртуть содержится в нефтях ($4 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}\%$) и газах газовых и газоконденсатных месторождений ($1 \cdot 10^{-8}$ — $4 \cdot 10^{-6}\%$, реже до $n \cdot 10^{-4}\%$). Это обстоятельство позволяет высказать предположение о существовании единого первоисточника нефтяных углеводородов, йода и ртути в разрезе нефтегазоносных бассейнов. Таким источником, по нашему мнению, является рассеянное в породах органическое вещество.

Как известно (Виноградов, 1967 и др.), содержание ртути в морской воде варьирует от 0,03 до 0,6 мкг/л, в среднем составляя 0,2 мкг/л. Ртуть из морской воды интенсивно извлекается планктонными животными организмами литорали и по мере отмирания их накапливается в донных осадках. Содержание этого элемента в осадочных породах колеблется от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}\%$ при средних значениях $3,3 \cdot 10^{-5}\%$.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные о содержании ртути в йодсодержащих подземных водах ограничены несколькими анализами по Западному Копет-Дагу — району широкого развития ртутной минерализации. Здесь в подземных водах Передовой и Внутрикопетдагской зон содержание ртути определено в количестве 0,3—5 мкг/л. Значительных концентраций ртути можно ожидать также в подземных йодсодержащих водах Южно-Каспийской впадины, Предкавказья и Малого Кавказа, Крыма, Днепровско-Донецкой и Припятской впадин и др. Тектоническая позиция этих районов пространственно совпадает с распространением ртутной минерализации, кроме того, некоторые нефтяные и газовые месторождения в их пределах отличаются повышенными концентрациями ртути (Озерова и др., 1974; Зорькин и др., 1974).

Помимо ртути и железа в микрокомпонентном составе йодных вод, особенно термальных, в значительном количестве содержатся такие металлы, как свинец, цинк, медь, алюминий и др. В этой связи интересны данные Л. М. Лебедева (1967), Л. М. Лебедева, Ю. Ю. Бугельского (1969), Ю. Ю. Бугельского и др. (1969) о содержании тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb) в нефтяных йодсодержащих рассолах Челекена. Связаны эти рассолы с отложениями плиоценовой челекенской (красноцветной) толщи, минерализация их 150—290 г/л, состав хлоридный натриево-кальциевый. Содержание йода в среднем 24 мг/л, брома 450, меди 0,9—15, цинка 0,19—5,35, свинца 3,58—77 (при среднем 10 мг/л). Подземные рассолы с высоким содержанием металлов тяготеют к зонам разломов глубинно-

го заложения — Главному Челекенскому и Алигул-Куртепинскому. Изучение форм миграции показало (Бугельский и др., 1969), что свинец на глубинах до 1000 м мигрирует в виде отрицательно заряженного комплексного иона $PbCl_4^{2-}$.

Очень высокие концентрации свинца и цинка известны в подземных йодсодержащих водах и рассолах Западного Копет-Дага, Припятской впадины, Иркутского амфитеатра и других районов.

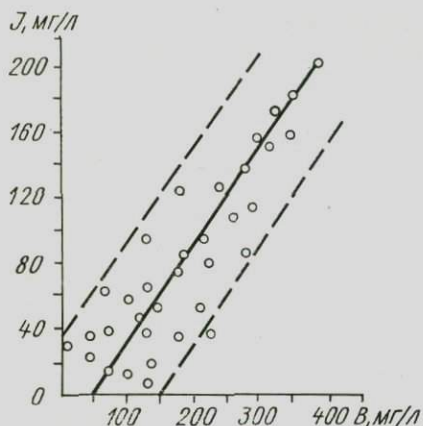


Рис. 17. Зависимость между содержаниями йода и бора в подземных водах хлоридного гидрокарбонатно-натриевого состава (по А. В. Щербакову, 1968)

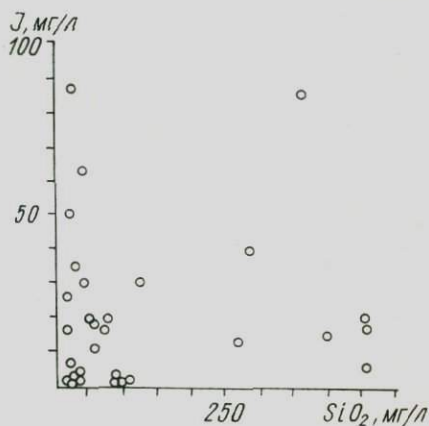


Рис. 18. Зависимость между содержаниями йода и SiO_2 в рассолах Припятской впадины

Высокие концентрации алюминия известны в подземных водах Западного Копет-Дага, Западно-Туркменской впадины, Предкавказья. Содержание этого элемента в термальных (100—150 °С) водах аптских отложений Прикумской зоны достигает 11,5—98 мг/л (Никаноров и др., 1972), в рассолах Иркутского амфитеатра — 3 г/л (Пиннекер, 1966).

Йодсодержащие подземные воды и рассолы в значительном количестве содержат марганец (от 0,250 г/л в разрезе Припятской впадины до 2 г/л в Иркутском нефтегазоносном бассейне), барий (50—60 мг/л в Западно-Туркменской впадине, Предкавказье), мышьяк, кремний. По набору всех выше перечисленных элементов они близки термальным водам, газоконденсатам и эксгаляциям областей современного вулканизма.

Йод и кремнекислота. Наличие кремнекислоты фиксируется в составе йодсодержащих вод всех без исключе-

ния бассейнов в количестве от долей миллиграммов в литре до нескольких десятков (Западный Копет-Даг, 19—24 мг/л), сотен (Припятская впадина, 5—460 мг/л) и даже первых граммов в литре рассолов (Иркутский бассейн, до 3 г/л; Пиннекер, 1966). В разрезе некоторых нефтегазоносных бассейнов устанавливается прямая линейная корреляция между содержанием йода и кремнезема (равнинный Крым, $r=0,829$; Галян, 1971); подземным водам других бассейнов, например рассолам Припятской впадины, подобные зависимости не свойственны (рис. 18).

Йод и водорастворенное органическое вещество ($C_{орг}$). Большая часть йода в подземных водах находится в виде минеральных форм, очень малая часть, не сопоставимая по величине с первой, связана с водорастворенным органическим веществом.

Исследованиями В. М. Швеца (Швец и др., 1970) установлено существование различных форм связи (устойчивых и неустойчивых) между водорастворенными йодом и $C_{орг}$, а также наличие связанных с йодом летучих органических веществ. Значительная доля йода в подземных водах «находится в форме непрочных связей с органическими веществами» (Швец и др., 1970).

Мнение о том, что рост концентрации йода в пластовых сравнительно невысоко минерализованных водах связан с увеличением содержания $C_{орг}$, высказывается Э. Е. Лондон (1972). Исследованиями Л. Д. Галян (1971) установлена тесная корреляционная связь ($r=0,870$) между содержаниями йода и $C_{орг}$ в подземных водах меловых и палеоген-неогеновых отложений равнинного Крыма.

И все же говорить о прямой корреляции $J-C_{орг}$ как о факте геохимически достоверном в настоящее время нет оснований. Этому противоречит существование в Западном Копет-Даге подземных вод с очень высоким содержанием йода (до 470 мг/л) и очень низким $C_{орг}$ (до 2,6 мг/л). Само по себе это обстоятельство, с одной стороны, — повод для более углубленного изучения генетических и пространственных взаимоотношений между йодом и $C_{орг}$, с другой — необходимость отнести установленную для отдельных районов тесную взаимосвязь между водорастворенными J и $C_{орг}$ к категории местных.

Йод и газовый состав подземных вод. Одной из характернейших особенностей газового состава йодных подземных вод является преобладание в составе газовых смесей углеводородов от метана до гексана включительно. Другим постоянным ингредиентом газовых смесей йодных вод можно назвать биогенный азот и CO_2 . Для некоторых районов между содержаниями CO_2 и йода в подземных водах устанавливается

(Селецкий, 1964; Щербаков, 1968) зависимость, близкая к прямой* (рис. 19).

Отмеченные при изучении йодных источников Таманского и Керченского полуостровов, Западного Копет-Дага и некоторых других районов связи йода с кислородом и сероводородом атипичны, геохимически неустойчивы и временны в истории йодных вод. Первый из них окисляет йод (J^-) до свободного и способствует его эмиграции в атмосферу. Что касается серово-

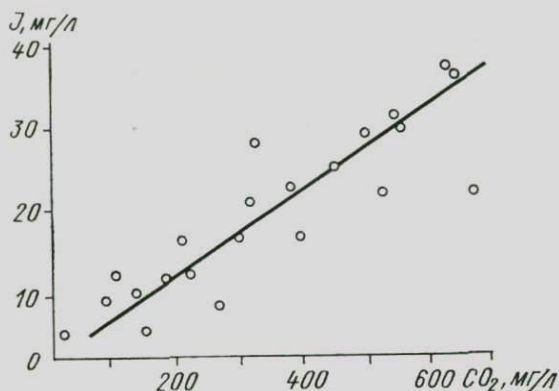


Рис. 19. Зависимость между содержаниями йода и углекислоты в подземных водах (по А. В. Щербакову, 1968)

дорода, то входящий в его состав ион S^{2-} окисляется йодом до элементарной серы.

Йод и щелочно-кислотные свойства среды. Йод, растворенный в подземных водах нефтегазоносных бассейнов, устойчив в широком диапазоне окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий среды. С их изменением меняются только формы его существования в водных растворах.

При высоких значениях рН и наличии окислителей (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) ион J^- может переходить в более окисленную форму JO_3^- . В виде JO_3^- он, по-видимому, присутствует в межкристалльной рапе озера Серлс (рН 9,4), подземных водах глубоких горизонтов Терс-Акана (рН > 8—9), а также в поверхностных и неглубоко залегающих содовых водах.

* Указанная зависимость характерна для рассолов рифовой фации Предуральяского краевого прогиба и некоторых районов развития грязевого вулканизма. В нефтегазоносном бассейне равнинного Крыма, наоборот, «относительно пониженные концентрации йода характерны для вод, насыщенных углекислым газом» (Галян, 1971). Противоречивы данные о взаимоотношении указанных компонентов в подземных водах Копет-Дага, Предкавказья и др.

В кислой среде подземных вод зоны гипергенеза происходит окисление J^- с образованием легко летучего J_2 : $2J^- + 2Fe^{3+} \rightarrow J_2 + 2Fe^{2+}$.

Высокие концентрации йода известны в подземных водах и рассолах с рН от 3,5—4 до 8—9,5 (рис. 20). Однако большая

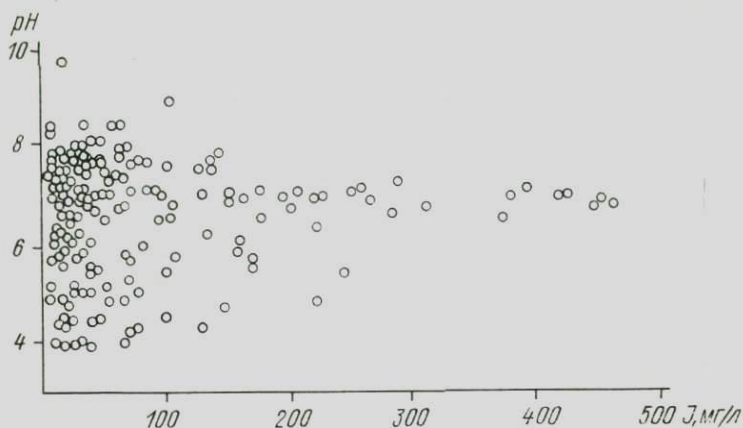


Рис. 20. Содержание йода в подземных водах с различной величиной рН

часть высококонцентрированных йодных вод, в том числе промышленного значения, отличается сравнительно узким диапазоном рН — в пределах 6,5—7,5.

Подземные воды и рассолы с высочайшими содержаниями йода

Средневзвешенное (по частоте) содержание йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов составляет 18,238 мг/л (см. главу 10). Ориентируясь на эту величину, подземные воды с содержанием йода выше среднего мы относим в разряд вод с «повышенным и высоким содержанием» элемента 53. Воды с концентрацией этого галогена выше 100 мг/л рассматриваются нами как воды с «аномально высоким» содержанием, с концентрацией 300—500 мг/л и выше — как воды с «высочайшим» или «уникальным» содержанием элемента.

Еще до недавнего времени сведения о подземных водах с содержанием йода свыше 100 мг/л ограничивались единичными анализами минеральных источников Ломбардской впадины (Marotta, Sica, 1933), Савойи (Moret, 1935, 1946), буровых вод Борислава и Явы (Карцев, 1963). Позднейшие публикации,

Химический состав подземных вод и рассолов с высокими и высочайшими концентрациями йода, мг/л

Бассейн, площадь	Возраст пород	Минерализация, г/л	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	J ⁻	Br ⁻	pH
Южный Канто:												
Мобара	Плиоцен	21,8		200	510	278	1226	19330	—	142,6	156	7,8
Отаки		22,3		155	375	267	1810	19400	—	143,3	148,3	7,8
Сев. Италия, Solsomaqqiogi	Мио-плиоцен	180								550		
Западный Копет-Даг, Куйляр	Cg ₂	27,4	9722	471	249	1,7	354	16347	—	470	98	6,7
Крым, Западно- Октябрьская	Cg ₁	15	4901	120	49	61	220	9574	167	89	37	7,0
Вост. Туркмения, Шараплы	J	417	31073	106316	15280		732	269800	—	100	460	
Устюрт, Агын	J	111,3	25233	12520	970		85	62490	956	773	170	5,2
Днепровско-Донецкая впа- дина, Ефремовская	P	271,6					244			169	730	
Анадарко (США)	C ₂ —C ₃	165 (?)						98000		1400	470	
Припятская впадина:												
Речица	D ₂	376	31669	98846	6070	0,5	171	239680	115	170	4545	5,4
Сев.-Домановичи	D ₂	422	49821	94541	8681		122	263235	86	223	5117	4,8
Днепровско-Донецкая впа- дина, Зачепиловская	D	260	61592	35384	1420		98	161506	198	146	362	

посвященные высококонцентрированным йодным водам Японии («Геология...», 1961; Смирнов, 1974) и бассейна Анадарко (Collins, Egleson, 1967; Collins, 1969), а также открытия уникальных по своему составу мало минерализованных йодных вод в Западном Копет-Даре (Кудельский, 1968а; 1970; Kudel'skiy, 1971) и в Барсакельмесской впадине (Куликов, 1974) показали, что подземные воды с высокими и высочайшими концентрациями йода — явление не столь редкое, как можно было полагать.

В результате статистической обработки всего имеющегося в распоряжении автора материала (объем выборки 4109 анализов) о содержании йода в подземных водах и рассолах нефтегазоносных бассейнов было установлено, что коэффициент встречаемости (частость) вод с содержанием этого элемента более 100 мг/л составляет 2,19%, а в разрезе бассейнов областей молодой мезо-кайнозойской складчатости достигает даже 8,31%.

Подземные воды и рассолы с аномально высокими содержаниями йода известны в разрезе неогеновых, меловых, юрских, пермских, каменноугольных и девонских отложений (табл. 22). Минерализация их варьирует в очень широких пределах — от 20 до 417—422 г/л, однако абсолютно максимальные концентрации йода (250—1400 мг/л) свойственны водным растворам с минерализацией 20—180 г/л.

Ионный состав подземных вод с аномально высоким содержанием йода хлоридный натриевый в пределах минерализации 340—380 г/л и хлоридный кальциевый при минерализации свыше 380 г/л. Высококонцентрированные йодные воды и рассолы отличаются отсутствием или же очень малым содержанием сульфат-иона, для них характерны аммоний, гидрокарбонат-ион и некоторые другие компоненты (см. выше). Величина pH от 4,8 до 7,8.

Г л а в а 9

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЙОДА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ. ФОРМИРОВАНИЕ ЙОДНЫХ ВОД

Одним из важнейших вопросов геохимии йода, несомненно, является вопрос о механизмах концентрирования его в подземных водах. Решение этого вопроса и создание достаточно вероятных моделей накопления йода в подземной гидросфере возможно с привлечением не только широкого круга материалов по геохимии органо-минеральных комплексов горных пород, геохимии и физической химии подземных вод, но и новейших данных по гидрогеологии крупных тектонических

структур, в том числе нефтегазоносных бассейнов, термостабильности органического вещества в процессах диа- и катагенеза осадочных образований, их литологии и минералогии, термодинамики фазовых переходов и некоторых других.

Встречающиеся в литературе мнения об условиях и механизмах концентрирования йода в подземных водах можно сформулировать следующим образом:

1. Обогащение подземных вод йодом за счет иловых вод, наследуемых погружающимися и прогрессивно метаморфизующимися породами.

2. Концентрирование йода в результате растворения и мобилизации его соединений и простых ионных форм движущимися и застойными пластовыми водами.

3. Высвобождение йода из органического вещества горных пород в результате жесткого термолиза; взрывное внедрение йода в суб- и надкритические гомогенные газожидкостные смеси (флюиды) и последующее растворение его в структурированных водных растворах верхних частей разрезов глубоких впадин, где в связи с понижением температур и давлений происходит фазовая дифференциация флюидов.

4. Концентрирование йода за счет водорастворимых йодсодержащих органических и неорганических соединений нефти.

5. Происхождение йода преимущественно абиогенное. В подземные воды поступает в составе эксгаляций магматических очагов и подкоровых очагов преобразования вещества мантии.

Рассмотрим эти вопросы более детально.

Обогащение подземных вод йодом за счет иловых вод

Имея в виду очень высокие концентрации йода, зафиксированные в иловых водах осадков Баренцева моря, А. П. Виноградов (1934, 1939) пришел к заключению, что «процесс йодонакопления, аккумуляции йода илами, вероятно, и есть первопричина появления йодо-бромных вод...» (Виноградов, 1939). Мысль о том, что генезис йодо-бромных вод нефтяных бассейнов связан с иловыми водами, отжимаемыми в вышележащие пласты, высказывалась и В. И. Вернадским. К этому же мнению склоняется и такой авторитетный исследователь геохимии иловых вод, как О. В. Шишкина (1972).

Не отрицая генетической общности йода в составе иловых и подземных вод (и те, и другие концентрируют йод, высвобождаясь в результате преобразования органо-минерального комплекса осадочных образований), большинство исследователей вместе с тем не находят оснований для признания определяющей роли иловых растворов в обогащении подземных

вод йодом (Поливанова, 1967, 1968; Швец и др., 1970; Кудельский, Козлов, 1970; Никаноров, 1971а и др.).

Как показано нами в предыдущем разделе, содержание йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов колеблется преимущественно в пределах 10—30 мг/л, воды отдельных бассейнов и нефтегазовых месторождений в их пределах обогащены йодом до 40—100 мг/л (Предкавказье, Крым, Припятская впадина, Южный Канто в Японии и др.), широкую известность получили подземные воды с уникальными концентрациями этого элемента 300—470 и даже 1400 мг/л (Западный Копет-Даг, бассейн Анадарко в США). Простое сопоставление приведенных величин со средними (0,6—2,39 мг/кг) и единичными максимальными (22,65—110 мг/кг) концентрациями йода в иловых водах показывает, что последние нельзя рассматривать в качестве основного источника этого элемента в подземных водах.

Пользуясь гипотезой о том, что иловые воды — основной источник йода в подземных водах, невозможно объяснить ни очень резкие колебания в содержании йода в воде в пределах одного пласта, структуры или даже одного блока структуры, ни очень низкие во многих случаях содержания йода в поровых растворах по сравнению с содержанием этого элемента в гравитационно-подвижных пластовых водах (например, майкопская толща Предкавказья, плиоцен Западно-Туркменской впадины). С позиций этой гипотезы не находит удовлетворительного объяснения и наличие в природе подземных вод и рассолов с высочайшим (свыше 300—500 мг/л) содержанием йода.

Однако, отрицая роль иловых вод как основного источника йода в подземной гидросфере, было бы ошибочно игнорировать их значение в создании первичного фона концентраций этого элемента в подземных водах осадочных толщ. И хотя в настоящее время трудно судить о величине фоновых концентраций, создающихся за счет иловых вод, представляется несомненным, что именно они являются первым звеном в цепи последующих процессов обогащения (или обеднения) подземных вод йодом.

В заключение необходимо отметить, что представления В. И. Вернадского и А. П. Виноградова об иловых водах как первоисточнике йода в подземных водах нефтяных месторождений сыграли исключительно важную роль в выборе последующих направлений в области изучения геохимии этого элемента и эволюции наших знаний о генезисе и перераспределении его в подземной гидросфере. И хотя новейшими данными тезис об иловых водах как основном источнике йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов не подтвердился, его многолетнее обсуждение позволило существенно уточнить и

детализировать представления о генезисе, условиях и путях миграции, круговороте и механизмах концентрирования элемента в водных растворах.

Мобилизация йода пластовыми водами.

Концентрирование элемента и формирование йодных вод

Известно, что в пределах температур ниже критической точки ($374,2^{\circ}\text{C}$ для воды и около $400\text{—}450^{\circ}\text{C}$ для рассолов) фазовое состояние водных растворов отвечает структурированной жидкости, выше критических — пару при высоких давлениях и флюиду* при высоких и очень высоких. Поскольку с уменьшением плотности воды происходит уменьшение диэлектрической постоянной и соответственно растворяющей способности воды, представляется необходимым процессы мобилизации и концентрирования йода водными растворами рассматривать отдельно для условий относительно низких температур и для условий суб- и надкритических. И это тем более оправдано существованием в разрезе земной коры геосинклинальных структур, для многих из которых характерны близ- и надкритические температуры в нижних частях осадочных толщ.

Существующие представления о мобилизации йода структурированными пластовыми водами обобщены и предложены в виде рабочей гипотезы В. М. Швецом с соавторами (Быкова и др., 1969; Швец и др., 1970). Согласно этой гипотезе, возможны следующие процессы перехода йода из органо-минерального комплекса пород в воду.

1. Отжатие минеральных форм йода (J^-) вместе с поровыми растворами в подземные воды. Менее растворимые органические формы йода в поровых растворах должны быть представлены слабее.

В восстановительной форме (J^-) йод может поступать в подземные воды и при выщелачивании горных пород.

2. Переход йода, прочно связанного с органическими веществами (йодорганические соединения), путем их растворения, интенсивность которого возрастает с погружением пород на большие глубины. В связи с повышением температуры подземных вод и обогащением их поверхностно-активными веществами (мыла), а также низкомолекулярными углеводородами растворимость йодорганических соединений в глубинных водах резко возрастает.

Некоторое представление о влиянии температуры воды на растворимость йода можно составить на основании графика

* Под флюидами мы подразумеваем суб- и преимущественно надкритические гомогенные газожидкостные смеси, сочетающие свойства обычного газа и нормальной жидкости.

(рис. 21). С помощью принятого нами параметра — градиента растворимости (G , мг/л на 1 град) — легко обнаружить, что наиболее интенсивно растворимость йода возрастает при температурах свыше 50°C . Так, если градиент растворимости йода в пределах $0-50^{\circ}\text{C}$ составляет $0,0114$ мг/л/град, то в интервале температур $50-100^{\circ}\text{C}$ он возрастает более чем в шесть раз ($G=0,0748$ мг/л/град). Еще более резкое увеличение этого параметра отмечается при температуре свыше 100°C .

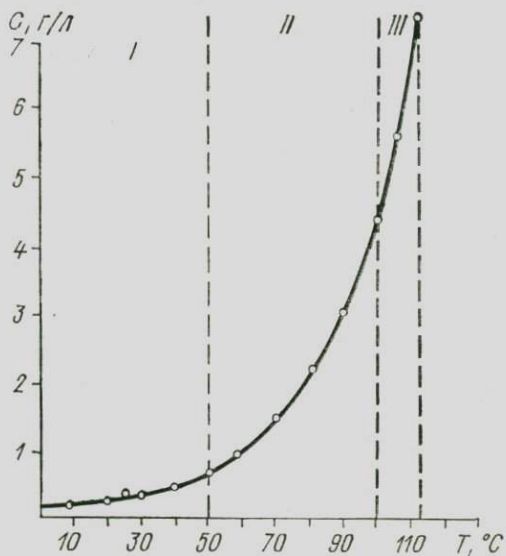


Рис. 21. Растворимость йода в воде в зависимости от температуры: градиент растворимости G : I — $0,0114$ мг/л/град; II — $0,0748$; III — $0,23$

3. Переход йода, связанного в органический комплекс, либо в результате растворения самого комплекса, либо в результате донорно-акцепторного обмена. Акцепторами йода в подземных водах могут быть такие органические соединения, как непредельные и ароматические углеводороды (этилен, бензол и др.).

4. Переход йода, адсорбированного рассеянным в породах органическим веществом, вследствие комплексообразования с водорастворенным, а также вследствие десорбции самой водой в условиях восстановительной щелочной обстановки с переводом молекулярного йода (I_2) в ионный (I^-).

В качестве дополнительного источника йода В. М. Швец рассматривает почвы, которые «через почвенные растворы и грунтовые воды отдают свои микрокомпоненты в подземные воды» (Швец и др., 1970).

Формы перехода йода в подземные воды
(по В. М. Швецу и др., 1970)

Формы накопления йода в почвах, породах и поровых растворах	Формы перехода	Условия и процессы перехода
<i>Почвы</i>		
Адсорбированные на органическом веществе (J_2)	—	Растворение почвенными растворами
Комплексные соединения (=C . . . J)	=C . . . J	
Йодорганические соединения (C—J)	C—J	
Минеральный йод ($M+J^-$)	J^-	
<i>Породы</i>		
Йодорганические соединения (C—J)	C—J	Растворение при высокой температуре, мыла, орг-растворители (углеводороды, спирты, эфиры)
Комплексные соединения (=C . . . J)	=C . . . J	Растворение при высокой температуре, донорный обмен
Сорбированные на органическом веществе (J_2)	=C . . . J; J^-	Комплексообразование, восстановительная щелочная среда
Минеральный йод ($M+J^-$)	J^-	Растворение при высокой температуре
<i>Поровые растворы</i>		
Ионный йод (J^-)	J^-	Выжимание из горных пород
Комплексные соединения (=C . . . J)	=C . . . J	
Йодорганические соединения (C—J)	C—J	

Возможные формы перехода йода из органо-минерального комплекса пород в воду приведены в табл. 23. Касаясь случаев поступления йода в виде комплексных и йодорганических соединений, следует иметь в виду возможность их частичного разрушения при взаимодействии с подземными водами (гидролиз, аммонолиз) с последующим накоплением в водах простых ионных форм (J^- , JO^- , JO_3^- и др.).

Формирование месторождений йодных и йодо-бромных вод В. М. Швец с соавторами связывают с эпигенетическими стадиями преобразования горных пород, причем полагают, что механизм их формирования сходен с механизмом аккумуляции нефти.

Гипотеза мобилизации йода структурированными водными растворами разработана, как видим, в самом общем плане и, естественно, заслуживает дальнейшего всестороннего изучения. Учитывая важное значение этого вопроса и его специальный характер, остановимся на тех положениях, которые, по нашему мнению, должны привлечь внимание исследователей.

Проблема мобилизации йода водными растворами осадочных толщ—проблема во многом гидрогеологическая. Совершенно ясно, что интенсивность накопления йода и сохранение его в подземных водах зависит не только от химического состава и температуры воды, но и от скорости и даже направления движения ее относительно основных структурных форм гидрогеологических бассейнов — центростремительного в артезианских гидродинамических системах, к периферии бассейнов и к зонам тектонических разломов — в разрезе элизионных и термогидродинамических (по Богомолову и др., 1973) систем. Касаясь влияния скорости движения подземных вод на интенсивность накопления в них йода, следует иметь в виду донорно-акцепторную природу самого процесса формирования концентраций того или иного элемента (соединения) в условиях подземной гидросферы. Действительно, концентрация C любого компонента химического состава подземных вод в общем случае прямо пропорциональна интенсивности Q поступления компонента * из органо-минерального комплекса горных пород, времени t донорно-акцепторного взаимодействия в системе «порода—вода» и обратно пропорциональна величине объема V подземных вод:

$$C = \frac{Q}{V} t. \quad (1)$$

Как следует из этого выражения, содержание отдельных химических элементов и соединений в подземных водах гидрогеологических бассейнов при равной величине Q зависит не столько от самой величины статических запасов подземных вод, сколько от продолжительности их взаимодействия с органо-минеральным комплексом вмещающих пород (продолжительности полного водообмена T):

$$C = QT. \quad (2)$$

Согласно выражению (2), абсолютная величина концентрации отдельных компонентов состава подземных вод определяется не только геохимическими и термобарическими условиями среды (описываются параметром Q), но и гидродинамиче-

* Под интенсивностью Q накопления элемента или соединения понимается приращение концентрации в единицу времени, т. е. скорость концентрирования в подземных водах.

ской обстановкой в бассейне. Другими словами, высокие концентрации йода наиболее вероятны в подземных водах бассейнов с весьма замедленным водообменом, пониженные концентрации — в бассейнах, интенсивно промываемых. В соответствии с выражением (1) повышенными концентрациями элемента при прочих равных условиях будут отличаться бассейны (или горизонты) с ограниченными запасами подземных вод, менее значительными — подземные воды, запасы которых достаточно велики.

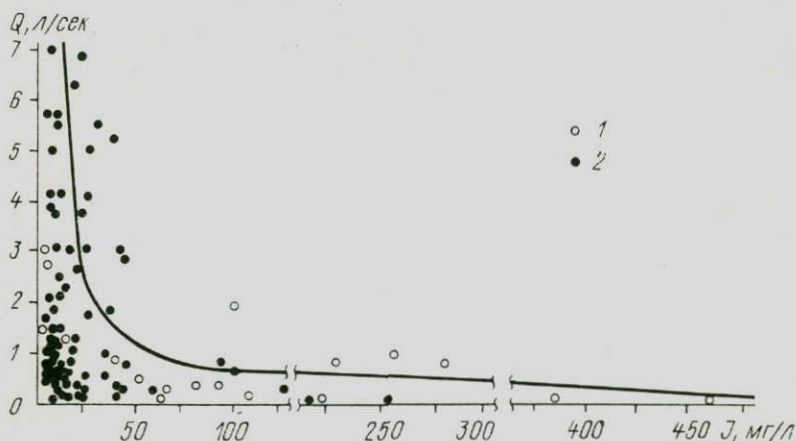


Рис. 22. Зависимость содержания йода в воде от расхода источников:
1—Западного Копет-Дага; 2—всей территории СССР, за исключением Западного Копет-Дага

Если принять, что расход источников, разгружающихся в пределах крупных гидрогеологических структур, с известными допущениями характеризует их гидродинамические условия, то сказанное в полной мере можно проиллюстрировать рис. 22*. Интенсивность накопления йода в подземных водах зависит также от механизма и типа реакций, в результате которых элемент отрывается от органо-минерального комплекса пород.

В условиях подземной гидросферы процессы концентрирования водорастворенных элементов и соединений связаны преимущественно с реакциями: 1) растворения пластовыми водами при относительно стабильной матрице горных пород, 2) растворения под давлением и 3) взрывного внедрения (инъекцирования) продуктов термического разрушения органо-

* Для построения графика использованы материалы, приведенные в «Каталоге минеральных вод СССР» (1969), а также данные автора об йодных водах Западного Копет-Дага.

минерального комплекса пород в суб- и надкритические гомогенные газожидкостные смеси, а также структурированные водные растворы верхних частей гидрогеологического разреза. Геохимический эффект воздействия этих одновременно протекающих реакций на состав водных растворов или гомогенных газожидкостных смесей выражается в прогрессивном накоплении в них разнообразных химических соединений и элементов, в частности йода. По мере увеличения глубины залегания осадочных пород и вследствие этого температур и давлений значение реакций первого типа в мобилизации йода постепенно снижается, а доминирующее приобретают реакции второго и третьего.

Интенсивность растворения и мобилизации йода и его соединений водными растворами зависит и от характера йодсодержащих горных пород. Пожалуй, впервые на это обстоятельство обратила внимание Л. А. Гуляева, отметившая, что «при прочих равных условиях переходу йода в жидкую фазу способствует большая грубозернистость осадков, рыхлое сложение некоторых сапропелевых слоев...» (Гурский, Гуляева, 1971).

Благодаря хорошей водопроницаемости благоприятные условия мобилизации йода подземными водами свойственны пескам и рыхлым песчаникам. Менее благоприятными условиями для растворения йода и последующего выноса его в пластовые системы гравитационно-подвижных вод характеризуются слабо проницаемые глинистые образования.

Если эмиграция большей части сорбированного элементарного йода, а также слабо связанных с органо-минеральным субстратом йодсодержащих соединений может быть обеспечена отжимающимися поровыми растворами, то мобилизация «остаточного», прочно связанного с органическим веществом йода по механизму «фильтрации при сжатии» (filter-pressing по Gussow, 1954) представляется мало вероятной. Особенно сомнительна вероятность эмиграции йода в соответствии с механизмом фильтр-прессинга на значительных глубинах, где в связи с ничтожной водопроницаемостью глин и дефицитом (Ломтадзе, 1953; Cordell, 1972 и др.) рыхлосвязанных вод, способных отжиматься по мере уплотнения породы, более эффективными процессами высвобождения этого элемента являются процессы термолитического разложения органического вещества. Последующая мобилизация йода структурированными водными растворами связана с *эксплозивным инжектированием продуктов термолитического разложения* в окружающую среду и аккумуляцией их подвижными перегретыми водами с пониженной вязкостью или суб- и надкритическими газожидкостными смесями (флюидами).

Прочность адсорбционных связей углеводов с глинистым веществом зависит от типа и состава самих углеводов

дов, характера глин и обедненного водородом тяжелого остатка ОВ, необратимо связанного с глинистыми минералами. Она может быть настолько значительной, что некоторыми исследователями высказывается сомнение в возможности десорбции углеводородов в пределах осадочных толщ нефтегазоносных бассейнов (Van Olphen, 1963).

Действительно, результаты экспериментальных исследований по отжиманию воды из глинистых пород действием высоких (500—25000 ат) давлений показали (Клубова, 1973 и др.), что процессы десорбции и эмиграции углеводородов из глин под влиянием геостатических нагрузок, существующих в разрезе осадочных отложений, весьма проблематичны. Мобилизация продуктов преобразования РОВ, в том числе и йода, может быть стимулирована, по-видимому, только уменьшением сорбционной емкости глин, т. е. структурной деградацией глинистого материала, связанной с воздействием высоких температур.

Как показали результаты экспериментального изучения диагенеза глинистых осадков прибрежной зоны Gulf Coast, образование иллита* наблюдается при температуре 100—200 °С (Hiltabrand, 1970). При 140—180 °С отмечается переход глин в аргиллиты (Малинин, 1973).

Таким образом, появляющиеся при высоких температурах благоприятные условия для десорбции йода и йодзамещенных углеводородов из материнского органического вещества и с поверхности глинистых частиц способствуют мобилизации йода из глинистых образований в той части геологического разреза, где отсутствует сколько-нибудь значительное количество рыхлосвязанных вод, способных отжиматься при уплотнении пород.

Специального обсуждения заслуживает вопрос о механизмах эмиграции йода из органо-минерального комплекса карбонатных пород. В работах Р. Гинзбурга (Ginsburg, 1957) и Дж. Уэллера (Weller, 1959) показано, что большая часть воды карбонатных илов теряется на стадии донного седиментогенеза. Подводное и раннее отверждение известняков хорошо проиллюстрировано Р. Холлманом (Hollmann, 1962), установившим, что в глубоких водах у побережья Северной Италии нижняя поверхность аммонитов деформирована и воспроизводит неровности поверхности донных карбонатных образований.

Интенсивная ранняя консолидация современных осадков (Pray, 1960; Powers, 1962; Beales, 1965; Krebs, 1969; Purser, 1969; Zankl, 1969; Bathurst, 1970) и древних карбонатных образований (Milleman, 1966; Fisher, Garrison, 1967; Ginsburg

* Обменная емкость иллита в 4—8 раз ниже обменной емкости монтмориллонита (Гребенщиков, 1939).

а. о., 1967; Thompson a. o., 1968; Shinn, 1969; De Groot, 1969; Bartlett, Greggs, 1970; Mabesoone, 1971) исключает последующее сколько-нибудь значительное уплотнение известняков и затрудняет в связи с этим эмиграцию из них битумоидов и некоторых связанных с органическим веществом элементов, например йода.

Как было показано ранее, содержание йода в известняках варьирует от следов до $0,61 \cdot 10^{-3}\%$, а в некоторых разновидностях кремнистых известняков и пещего мела достигает $(2,9 \pm \pm 0,7) \cdot 10^{-3}\%$. Несмотря на то что среднее содержание подвижных битумоидов (хлороформенный экстракт) и углеводов в карбонатных породах достаточно велико и соизмеримо с содержанием их в терригенных, в том числе глинистых образованиях (Хант, 1962 и др.), установить для карбонатов корреляционную связь между содержанием йода и $S_{орг}$ в большинстве случаев не удается. По мнению Л. А. Гуляевой и др. (1971), это объясняется вторичным постседиментационным искажением естественного соотношения йода и органического вещества в результате минерализации последнего в условиях интенсивной вакуолированности.

Высокая плотность карбонатных пород, не затронутых процессами вторичного выщелачивания, затрудняет возможность латеральных пластовых перемещений подземных вод. Движение их возможно только в зонах региональных перерывов в осадконакоплении и тектонических разломов. Не затронутые дизъюнктивными нарушениями крупные блоки карбонатных пород практически не промываются*, что затрудняет мобилизацию йода и его соединений водными растворами.

Имея в виду высокую степень вакуолированности органического вещества в известняках и чисто термический (Хант, 1971) характер его преобразования, большинство исследователей (Cordell, 1972 и др.) приходят к выводу, что миграция продуктов термолита РОВ в карбонатных отложениях возможна только в виде газовых растворов. В условиях подземной гидросферы этот вид миграции вероятен только при температурах, близких к суб- и надкритическим.

Большая часть йода, выделяющегося в результате низкотемпературной деструкции органического вещества, при которой не обеспечивается создание необходимых для миграции давлений газовой фазы, остается на месте, в пределах скоплений органики, вакуолированной карбонатным материалом.

* Одним из доказательств того, что карбонатные породы не промываются подземными водами, Л. А. Гуляева считает крайне низкие содержания в них хлора, хотя породы эти часто «залегают в зоне распространения высокоминерализованных вод хлоркальциевого типа» (Гуляева и др., 1971).

Таким образом, в связи с высокой степенью вакуолированности органического вещества (в том числе йодсодержащего) и весьма значительной плотностью пород, исключаящей возможность промывания их подземными водами, мобилизация йода структурированными водными растворами в разрезе карбонатных образований вряд ли может быть значительной по своим масштабам.

Говоря о механизмах эмиграции йода из карбонатных пород, нельзя не остановиться на роли рифовых массивов в формировании йодных и йодо-бромных подземных вод. До настоящего времени вопрос этот специально не обсуждался. Имеющиеся же данные о связи высоких концентраций йода с рифовыми массивами южной части Предуральяского краевого прогиба (Селецкий, 1964, 1970) позволили рассматривать эту связь в качестве генетической и закономерной, что само по себе делало излишними дополнительные исследования. Однако появившиеся в последние годы материалы по другим районам развития рифовых фаций свидетельствуют о более сложном характере пространственного взаимоотношения высококонцентрированных йодных вод и рифовых массивов и заставляют нас вновь обратиться к рассмотрению этого вопроса.

Как показано выше (см. главу 2), содержание йода в составе рифообразующих кораллов достигает весьма значительных величин — до 2—6,92% на сухой вес. Вместе с тем следует иметь в виду, что в постройке «коралловых рифов» помимо мадрепоровых кораллов принимают участие известковые водоросли, фораминиферы (*Polytrema*), гидрокораллы (*Millepora*), альционарии, многощетинковые черви, серпулиды, мшанки, моллюски, усоногие раки и другие организмы (нитчатые водоросли, одноклеточные и пр.). Примечательно, что масса симбиотических растительных организмов в три раза больше, чем масса животной протоплазмы (живые полипы и пр.). Общая биомасса «коралловых рифов» может достигать 10—15 кг/м² (Перес, 1969).

Как показало изучение (Francoise, 1972) современных рифовых сооружений на приподнятом атолле острова Лифу (Новая Каледония), диагенетические изменения (кальцитовая микритизация и доломитизация) рифов протекают в морском водоеме по мере воздымания атолла. Другими словами, диагенез рифов — это диагенез уже литифицированных карбонатных образований, содержание йода в которых может быть несопоставимо мало по сравнению с содержанием этого элемента в животном субстрате и симбиотических организмах рифов*.

* Интенсивность процессов минерализации йодорганических соединений и рассеивания йода может быть весьма значительной при малых скоростях захоронения рифовых сооружений, эффективной аэрации придонных слоев и т. д.

Имея в виду эти общие сведения о составе рифообразующих организмов и характере диагенетических преобразований неорганического материала рифовых сооружений, рассмотрим пространственное взаимоотношение высококонцентрированных йодных подземных вод и древних органогенных построек.

С наибольшей детальностью геохимия и распространение йода в подземных водах и рассолах рифогенных известняков изучены (Кротова, 1960; Селецкий, 1964, 1969, 1970) в районе Ишимбаевского Предуралья. Йодсодержащие рассолы связаны здесь с известняками и доломитами рифогенной фации сакмароартинского возраста (пермь), перекрытыми соленосно-гипсоносными отложениями кунгура. По своему химическому составу рассолы хлоридные натриевые или хлоридные натриево-кальциевые, минерализация их 200—300 г/л (Селецкий, 1969).

Содержание йода в рифогенных известняках Ишимбаевского Предуралья, по данным Ю. Б. Селецкого (1970), составляет $(0,09—0,95) \cdot 10^{-3}\%$. Среднее из 12 определений содержание йода $0,40 \cdot 10^{-3}\%$, что в три раза превышает среднее содержание этого элемента ($1,2 \cdot 10^{-4}\%$) в карбонатных породах (по Turekian, Wedepohl, 1961).

Еще более значительны средние концентрации йода в рассолах рифовых массивов. Средняя из 9 определений концентрация ($\sim 2,37 \cdot 10^{-3}\%$) почти в 6 раз превышает среднее содержание этого элемента в рифогенных известняках Ишимбаевского Предуралья.

Рассматривая вопросы генезиса йода в рассолах рифовых структур южной части Предуральяского краевого прогиба, Ю. Б. Селецкий приходит к заключению, что «наличие йода в исследуемых рассолах обязано своим происхождением в основном биологическим процессам геологического прошлого — интенсивному развитию в сакмаро-артинское время органической жизни, продуктом которой явились погребенные рифовые массивы, а превышение концентрации этого микрокомпонента в рассолах над концентрациями его в породах является следствием слабой динамичности рассолов и определенным соотношением объемов водовмещающих пород и вод» (Селецкий, 1970).

Общее представление о масштабах накопления йода в рассолах рифовых массивов Ишимбаевского Предуралья по сравнению с масштабами накопления его в подземных водах и рассолах других водоносных комплексов Волго-Уральской области, сложенных преимущественно нормально-осадочными сложениями, можно составить, сравнивая средние концентрации этого элемента (см. табл. 6). Как следует из указанной таблицы, среднее содержание йода в рассолах рифовых массивов (18,88—21,16 мг/л) больше чем в 2 раза превышает

среднее содержание (9,31 мг/л) йода в подземных водах других районов и комплексов Волго-Уральской области. Таким образом, роль рифовых образований в формировании высококонцентрированных йодных вод в данном случае представляется несомненной.

Менее определенной, если даже не проблематичной, является связь высококонцентрированных йодных вод с рифовыми формациями в других нефтегазоносных бассейнах (Парадокс, Анадарко в США, Суэцкий грабен и Западно-Аравийский бассейн на Ближнем Востоке, впадина Альберта в Канаде и др.). Так, например, содержание йода в подземных водах рифогенных известняков в разрезе некоторых нефтяных месторождений Западного побережья Суэцкого залива (Египет) и Западно-Аравийского бассейна (Израиль) не только не превышает концентраций этого элемента в водах нормально-осадочных пород, но часто оказывается минимальным в гидрогеохимическом разрезе. Незначительная роль рифовых массивов в современном распространении йодных вод устанавливается и при изучении впадины Альберта. Отсутствие заметного влияния рифогенных образований на современную картину распределения здесь йода подтверждается близостью величин средних содержаний йода в подземных водах верхнедевонских рифов ($\bar{x}=18,89$ мг/л) и верхнедевонского карбонатного комплекса в целом ($\bar{x}=18,57$).

Противоречивый характер приведенных выше материалов свидетельствует об отсутствии простых генетических и пространственных соотношений йодных вод с погребенными рифовыми массивами. В каждом отдельном случае характер этих соотношений зависит от множества конкретных условий: геологического строения и размеров бассейна, мощности и характера осадочных образований, положения рифовых массивов в тектонической структуре района, термобарических и общегидрогеологических условий, динамичности и состава подземных вод и других.

Рассмотрим некоторые основные геолого-гидрогеологические схемы аномалийного концентрирования йода структурированными водными растворами. Согласно схеме В. М. Швеца, формирование высококонцентрированных йодных вод связано с выщелачиванием йода из органо-минерального комплекса пород движущимися из областей инфильтрации пластовыми водами. Процессы накопления элемента интенсифицируются в присутствии водорастворенных органических веществ и с повышением температуры подземных вод, а сохранение высоких концентраций йода возможно в гидродинамических условиях, близких к застойным.

Все изложенное выше доказывает, что накопление и концентрирование йода движущимися пластовыми водами наибо-

лее эффективно в разрезе песчано-глинистых образований и наименее — в разрезе карбонатных, для которых важнейшим условием высвобождения и миграции йода является наличие высоких температур.

Температура играет важную роль в процессах мобилизации йода водными растворами в разрезе песчано-глинистых пород. Показательны в этом отношении материалы по Припятской впадине и, в частности, данные о содержании йода в подземных водах надсолевых девонских, каменноугольных и пермо-триасовых отложений, залегающих на глубинах, где температуры не превышают 10—30 °С. Гидродинамические условия водоносных комплексов, связанных с этими отложениями, соответствуют схеме квазиартезианского бассейна (Кудельский, Лукашев, 1974). Однако, несмотря на весьма значительную величину сквозьбассейнового транзита подземных вод (свыше 250 км), максимальные содержания в них йода не превышают 6,2—10,2 мг/л при средних от 0,22 до 2,62 мг/л (см. табл. 10). С учетом общегеологических, термобарических, гидрогеологических и геохимических условий Припятской впадины в целом (Кудельский, Козлов, 1970; Кудельский, Лукашев, 1974) столь низкие концентрации йода в подземных водах надсолевых водоносных комплексов можно объяснить только отсутствием здесь достаточно высоких температур, необходимых для мобилизации йода водными растворами.

В чистом виде картина мобилизации и концентрирования йода пластовыми структурированными водными растворами (Швец и др., 1970) наблюдается сравнительно редко. Во многих случаях накопление йода в подземных водах неглубокозалегающих горизонтов и комплексов интенсифицируется возникновением локальных очагов повышенных температур (рис. 23, б) или же подтоком высококонцентрированных йодных вод из более глубоких частей разреза (рис. 23, в).

Формирование скоплений высококонцентрированных йодных вод в результате подтока глубинных вод по зонам тектонических нарушений наблюдается в Прикаспийской впадине (Распопов, 1967), Западном Копет-Даге, Западно-Туркменской впадине, Крыму и многих других районах. Принципиально возможно накопление йода, вернее, его концентрирование вследствие удаления молекул воды из водных растворов с пузырьками свободных газов (рис. 23, в). В настоящее время вопросы концентрирования водных растворов в результате «подземного испарения», поднятые в свое время М. Е. Альтовским (1962), достаточно хорошо разработаны и нашли подтверждение в целом ряде районов (Колодий, 1969, 1972; Никаноров, Шалаев, 1973 и др.).

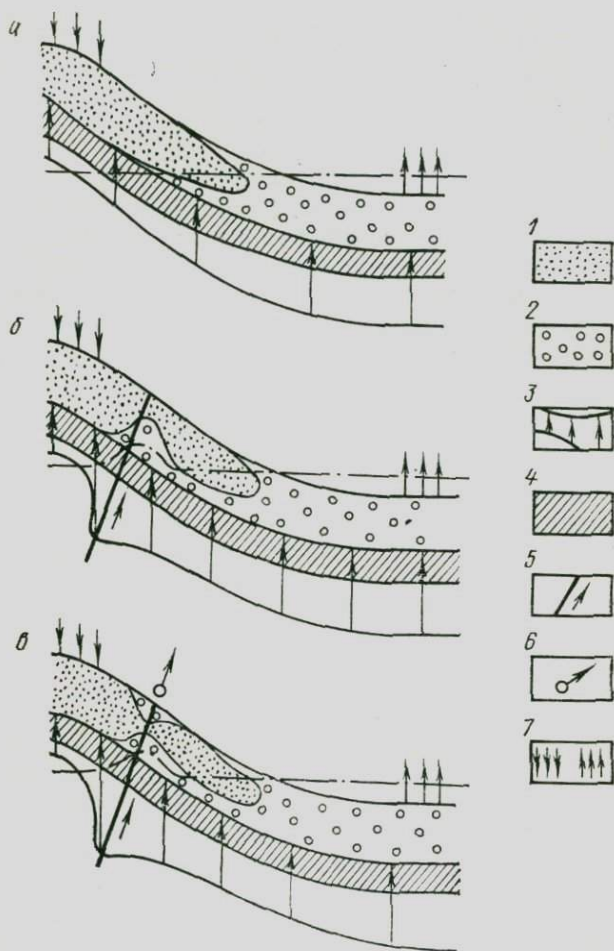


Рис. 23. Общая схема концентрирования йода в подземных водах неглубоко залегающих горизонтов:

1—подземные воды с невысоким содержанием йода, температура ниже 50°C ; 2—воды с повышенным содержанием йода, температура превышает $50-100^{\circ}\text{C}$; 3—эпюры потенциально возможного влияния глубинных вод на состав неглубоко залегающих; 4—водоупорные слои; 5—тектоническое нарушение, в зоне которого происходят перетоки и разгрузка глубинных вод с повышенными температурой и содержанием йода; 6—очаги разгрузки и дегазации подземных вод; 7—области инфильтрации и расплывчатой разгрузки подземных вод

Мобилизация йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями. Концентрирование элемента и формирование йодных вод

Впервые вопросы мобилизации йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями были рассмотрены автором (Кудельский, Козлов, 1970; Кудельский, 1972) на примере Западно-Туркменской впадины.

Исследованиями В. В. Красинцевой с соавторами (1963) установлено, что среднее содержание йода в поровых растворах акчагыл-апшеронских отложений Западно-Туркменской впадины не превышает 5 мг/л, в то время как в подземных (гравитационно-подвижных) водах примерно той же минерализации содержится в среднем 30 мг/л йода. Позднее в исследованиях Я. А. Ходжакулиева показано, что и в поровых растворах нижезалегающих продуктивных отложений челекенской толщи концентрация йода в 3—6 раз ниже, чем в водах пластовых.

Говоря о результатах исследований, В. В. Красинцева пришла к выводу, что «источником повышенных концентраций йода и бора в подземных водах апшеронского и акчагильского ярусов не могут служить поровые растворы пород. Повышенное содержание их в поровых растворах обусловлено, по-видимому, подмешиванием восходящих по тектоническим разломам относительно маломинерализованных, но богатых йодом и бором вод из низов красноцветной (челекенской.— А. К.) толщи, а также подстилающих их мезозойских отложений».

Вывод о глубинной природе йода и вторичности его по отношению к пластовым водам впадины по их основному солевому составу впоследствии был подтвержден и развит А. В. Кудельским (Кудельский, Козлов, 1970), исключившим из числа йодпроизводящих, помимо акчагыл-апшеронских, и челекенские отложения.

Действительно, относительно малое содержание йода в поровых растворах песчано-глинистых, преимущественно континентально-морских отложений плиоцена по сравнению с концентрацией его в водах пластовых является достаточно серьезным аргументом его мигрантной природы. Об этом же свидетельствуют и материалы исследований В. М. Швеца и его сотрудников (Швец и др., 1970; Швец, 1972; Шилов, 1972), установивших с помощью методов химической экстракции, тонкослойной хроматографии и капиллярно-люминесцентного анализа крайне незначительную взаимосвязь йода с водорастворенными органическими веществами плиоценовых отложений.

В качестве йодпродуцирующих нами рассматриваются отложения мезозоя от сеноманских до юрских включительно.

Примечательно, что этот же комплекс отложений в пределах Западно-Туркменской впадины является и основным нефтегазопроизводящим (Кудельский, Лукашев, 1974). Это обстоятельство позволяет рассматривать генезис йодных вод описываемого района в тесной взаимосвязи с процессами нефтеобразования и нефтенакпления.

Несомненно, формирование высококонцентрированных йодных вод представляет собой не только геохимическую, но и геологическую проблему. Недостаточно одних химических разработок и предположений, необходимо, чтобы они увязывались с геологическими условиями районов распространения йодных вод. С этой точки зрения Западно-Туркменская впадина — объект совершенно уникальный. Она представляет собой восточную часть Южно-Каспийской впадины. От окружающих горных сооружений Эльбурса, Копет-Дага, обоих Балханов и Куба-Дага впадина отделена системой разломов глубинного заложения, по которым сеноманские, нижнемеловые и юрские нефтепродуцирующие (Барташевич и др., 1969; Марченко, 1952; Кудельский, Лукашев, 1974) и йодпроизводящие морские и лагунно-морские отложения опущены на глубины от 10 до 20—25 км.

Выше залегают преимущественно морские карбонатно-глинистые верхнемеловые и палеогеновые, континентальные и континентально-морские песчано-глинистые образования миоцена (?), нижнего (понт), среднего (челекенская толща) и верхнего (акчагыл, апшерон) плиоцена, а также четвертичные общей мощностью 10—12 км. Количество рассеянного органического вещества в породах этой части разреза крайне незначительно (Барташевич, 1964; Аманов, 1964; Эсенев и др., 1970).

Приведенная краткая характеристика нефтегазозносного бассейна Западно-Туркменской впадины позволяет говорить о существовании в разрезе осадочных образований этого региона двух самостоятельных этажей (или зон), различающихся по термобарическим условиям и функциям в процессах нефтеобразования, нефтенакпления и формирования йодных вод.

1. Этаж (зона) преимущественного нефтенакпления и распространения йодных вод охватывает стратиграфический комплекс плиоценовых и в пределах наиболее приподнятых структур верхи подстилающих отложений (например, на Челекене). В вертикальном разрезе впадины этаж нефтенакпления и подземных вод с высоким содержанием йода достигает глубин 6—10 км и характеризуется широким распространением залежей углеводородов. Исходя из геолого-гидрогеологических условий описываемой области (Колодий, 1969; Кудельский и др., 1972а), следует предположить, что максимальные температуры и давления (пластовые), господствующие в ни-

зах этажа, достигают соответственно 200—250 °С и 900—1400 ат. Что касается температур и давлений в разрезе выявленных к настоящему времени залежей нефти и йодных вод (на глубинах до 3000—4000 м), то их величина, как правило, не превышает 50—100 °С и 50—500 ат.

2. Этаж (зона) термического и (или) термokatалитического превращения рассеянного в мезозойских (юра — верхний сеноман) отложениях органического вещества, формирования флюидоподобных смесей воды, углеводородов, галогенов, продуктов возгонки соединений некоторых металлов и множества других продуктов деструкции РОВ и высокотемпературного преобразования минеральной части пород. Имея в виду глубины залегания мезозойских нефте- и йодпроизводящих отложений (от 10—12 до 20—25 км), полагают, что температура в пределах этажа термического и (или) термokatалитического преобразования РОВ варьирует в пределах 250—600 °С (Геодекян, Макаренко, 1967), а давление изменяется от 1400—1600 ат в верхних частях разреза до 3300—3500 ат в нижних.

Основываясь на материалах экспериментальных и теоретических исследований свойств суб- и надкритической воды (Франк, 1968; Блох, 1969 и др.), можно полагать, что в верхних частях этажа термoлиза, где господствующими являются близкритические температуры, геохимические процессы протекают в среде и при участии перегретых водных растворов.

Как известно, с увеличением температуры воды увеличивается количество разорванных водородных связей и соответственно уменьшается диэлектрическая проницаемость, а в связи с этим способность воды к растворению ряда соединений, например сульфатов, карбонатов, фосфатов и др. Вместе с тем установлено, что хлориды лучше растворяются при более высоких температурах, с повышением температуры увеличивается растворимость щелочных силикатов, некоторых металлов, например свинца, железа. Очень резко возрастает растворимость углеводородов. Поскольку вязкость воды при температуре свыше 100—300 °С в 10—15 раз ниже вязкости холодных вод, а проницаемость, следовательно, во столько же раз больше (Дерпгольц, 1962), это обстоятельство свидетельствует о важной роли перегретых близкритических вод и водных растворов в мобилизации продуктов термoлиза (термokatализа) органического вещества пород.

В области надкритических температур (до 600 °С) и очень высоких давлений (1400—3500 ат), господствующих в пределах большей части разреза нефте- и йодпроизводящих мезозойских отложений, вода представляет собой плотный полярный флюид, сочетающий свойства обычного газа и нормальной жидкости. На основании работ Е. У. Франка (Франк, 1961, 1968) следует полагать, что в указанных пределах температур

и давлений физико-химические свойства флюида будут описываться следующими параметрами: плотность $0,7-0,8 \text{ г/см}^3$, вязкость $0,09-0,08 \text{ спз}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 18-14$.

Значительное падение плотности (по сравнению с плотностью нормальной воды) объясняется разуплотнением структуры вследствие разрыва водородных связей. Вследствие исчезновения крупных ассоциатов молекул воды растворяющая способность флюида резко уменьшается (в 5-6 раз меньше, чем у структурированной воды при 20°C), однако существующая величина диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 18-14$), по мнению Е. У. Франка (Frank, 1961), вполне способна обеспечить гидролиз. Вода получает возможность распространяться по тончайшим капиллярам и способность к сквозной циркуляции через толщи пород, водонепроницаемых в обычных условиях.

Высокая степень диссоциации, составляющая для надкритических ($450-700^\circ\text{C}$) растворов $10^{-7}-10^{-9}$ (Кононов, Ильин, 1971), свидетельствует о диссоциации мономерных молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Для описываемых надкритических водных растворов характерно малое количество сохранившихся водородных связей, на что указывает величина энтропии $32-30^*$, свидетельствующая о весьма значительной разупорядоченности структуры воды и ее близгазообразном состоянии. Еще одной важнейшей особенностью флюидов является их очень низкая вязкость ($0,09-0,08 \text{ спз}$), почти в 100 раз меньшая вязкости нормальной жидкой воды.

Надкритические водные растворы с подобными свойствами приобретают особенности многих органических полярных растворителей при обычных температурах. В то же время относительно высокая диэлектрическая проницаемость позволяет им оставаться достаточно хорошим растворителем ионов.

* Говоря о механизме взаимодействия флюидов с вмещающими горными породами, есть достаточно оснований (Блох, 1969) полагать, что накопление многих элементов и соединений в надкритических водных растворах связано не столько с растворяющей способностью воды, сколько со способностью тех или иных соединений растворяться в расплавах соответствующих солей (например, CaCl_2 , NaCl , LiCl и др.), а также с распадом кристаллических решеток под воздействием высоких температур и давлений. В качестве подтверждения подобного механизма концентрирования могут служить исследования О. Глемзера (Glemser, 1961), С. А. Шукарева (1965) и

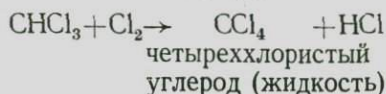
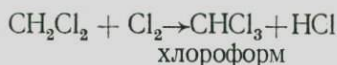
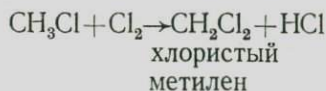
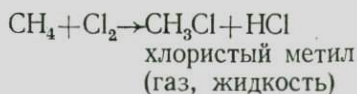
* Определена по графику зависимости энтропии воды от температуры и давления, приведенному в работе В. И. Кононова и В. А. Ильина (1971).

Е. У. Франка (Frank, 1968) о природе летучести некоторых соединений в надкритической воде.

Накопление продуктов термической деструкции рассеянного в породах органического вещества в высокотемпературных флюидах также резко отличается от концентрирования в результате простого растворения и, по нашему мнению, связано преимущественно с инъекцией и эксплозивным смешением продуктов термолиза ОВ и надкритической воды и в меньшей мере с растворяющей способностью последней. По-видимому, это же обстоятельство имеет в виду и Е. У. Франк, когда, говоря о неограниченной смесимости углекислого газа и простых углеводородов с надкритической (400—500 °С) водой, предлагает продукты их взаимодействия называть не растворами, а плотными гомогенными смесями (Frank, 1968).

В результате воздействия на органическое вещество мезозойских отложений высоких температур (280—600 °) и давлений (1400—3500 ат) происходит деструктивное выделение в окружающую среду самых разнообразных углеводородов, предельных и непредельных.

Процесс перехода углеводородов в состав перегретых гомогенных смесей ускоряется в результате интенсивного растворения высокомолекулярных соединений в сжатых, в том числе углеводородных газах, а также в продуктах многочисленных (и мало изученных) реакций, протекающих в самих гомогенных смесях. К числу таких реакций, по-видимому, относится типичная для метана реакция с хлором, в результате которой образуется четыреххлористый углерод — прекрасный растворитель жиров, смол и других высокомолекулярных соединений:



Принципиально возможна реакция, продуктом которой является такой растворитель, как метанол (метилловый спирт): $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. В химической промышленности эту реакцию осуществляют при 350—400 °С и давлении 150—300 ат в присутствии катализаторов.

Кроме углеводородов, в результате термической деструкции органического вещества выделяются и поступают в перегретые гомогенные смеси металлы (Al, Ba, Fe, Hg, Pb, Sr, Zn и др.), водород, галогены, некоторые соединения, например углекислый газ и вода. По мнению К. Крейчи-Графа (Kreisci-Graf, 1962), термолизу ОВ обязаны своим происхождением преобладающая часть запасов «нефтяных» вод и весь растворенный в них комплекс солей. По данным экспериментальных исследований М. З. Рачинского (1968), влагосодержание газовых смесей в условиях, близких существующим в верхней части этажа термического преобразования РОВ, приближается к 48 г/м³.

Воздействие подобных водно-газовых смесей на рассеянное органическое вещество горных пород приводит к его коренной перестройке и продуцированию углеводородов, галонидорганических и других соединений. Их совместное нахождение в условиях высоких температур и давлений возможно в виде газовых растворов. В соответствии с принципом подвижного равновесия Ле-Шателье дальнейшее повышение давления должно вести к переходу в раствор ионов, понижающих структурное давление раствора, ионов с отрицательной гидратацией, в том числе йода (J⁻).

Имея в виду физические свойства перегретых вод и надкритических флюидов, следует полагать, что характер их динамики в разрезе мезозойских отложений определяется прежде всего наличием сверхвысоких температур и в меньшей мере физическими свойствами и структурой горных пород. Движения их направлены к крупным разломам — зонам разгрузки всех видов напряжений в глубинных частях земной коры.

По мере термического преобразования все новых объемов горных пород и рассеянного в них органического вещества возрастает давление надкритических плотных гомогенных газожидкостных смесей вплоть до аномально высоких, превышающих давления у тектонических разломов на уровне существования флюидов*. Происходит прорыв «облака» надкритических смесей в верхние части геологического разреза, в области с меньшими температурами и давлениями. Неравномерная проницаемость зон тектонических разломов (раздувы, сужения и плотная притертость пород смежных блоков, заплывание) на определенных глубинах приводит к частичному или полному экранированию потока газовых растворов. С гидродина-

* Очевидно, что формирование гомогенных газожидкостных смесей в результате термической деструкции РОВ и некоторых минеральных компонентов матрицы пород следует рассматривать как процесс, протекающий при постоянном объеме. Изменение внутренней энергии системы соответствует суммарному изменению потенциалов изохорно-изотермических реакций.

мической точки зрения явление экранирования представляет собой частный случай более общего процесса послонной или «боковой» миграции растворов. Последняя возникает как следствие анизотропности геологического разреза.

Для количественной оценки эффекта «бокового» (послонного) растекания А. А. Пэком (1968) предложена формула

$$r = \sqrt{\frac{k_0}{k_1} h_0 h_1},$$

где r — радиус «бокового» растекания; h_0 — мощность пласта песчаника (песка) с проницаемостью k_0 ; h_1 — мощность пласта глин, перекрывающих песчаник; k_1 — проницаемость глин.

Экранирование гомогенных газожидкостных смесей в соответствии с описанным механизмом может происходить при наличии ослабленных тектонических зон (разломы, флексуры) в разрезе осадочных образований, регионально выдержанных покровов* (соли, пластичные глины), в пределах которых зоны пересекающих их разломов являются раскрытыми, полураскрытыми или закрытыми в зависимости от величины давления в движущихся по разлому «облаках» газожидкостных смесей. При этом может иметь место:

а) полное экранирование «облака». В этом случае $P_{пл} < P_{обл} < P_{зап}$, где $P_{пл}$ — пластовое давление на уровне гидродинамической ловушки; $P_{обл}$ — давление в «облаке» газожидкостной смеси; $P_{зап}$ — запирающее давление в расположенной выше зоне разлома;

б) частичное экранирование ($P_{зап} < P_{обл} \gg P_{пл}$);

в) отсутствие эффекта экранирования ($P_{пл} > P_{обл} \gg P_{зап}$).

На глубинах экранирования и «бокового» растекания в зависимости от перепада давлений $P_{обл} - P_{пл}$ и температур $T_{обл} - T_{пл}$ происходит полная или частичная фазовая дифференциация газовых растворов с выделением различных углеводородов, металлокомплекса, галондорганических и других соединений. В случае, когда $P_{зап}$ несопоставимо мало по сравнению с $P_{обл}$, экранирование в зоне разлома может оказаться неэффективным, при этом громадное количество углеводородных соединений проникает через осадочную толщу и рассеивается в атмосфере. По Г. П. Тамразяну (1961), при извержении грязевого вулкана Банка Макарова сгорело 2 млрд. м³ газа. Простейшие расчеты показывают, что только за одно извержение грязевого вулкана выделяется от 1 до 20—40 млрд. м³ газа. По данным В. В. Колодия (Колодий, Кудельский, 1972),

* Принципиально возможны случаи, когда роль покровов выполняют водоносные горизонты достаточно большой мощности (гидродинамические покровы).

только грязевые вулканы Кеймирской группы за время их существования выбросили около 10^{14} м³ газа.

О вертикальном передвижении перегретых гомогенных газожидкостных смесей и послойном растекании (внедрении) продуктов их конденсации свидетельствуют нефтевулканические неки и дайки, «слепки» межслоевой инжекции нефти, жилы кира и т. д. на месторождениях Челекена, Небит-Дага, Боя-Дага и других. О вертикальной миграции флюидов можно судить также по периодическим повышением пластового давления на Челекене (Тхостов, 1960; Тумарев, Шувалов, 1968). Еще одним подтверждением вертикальной миграции по зонам разломов является связь с ними температурных максимумов (Джибути, 1962), а также наблюдающийся рост пластовых давлений при приближении к разломам на Челекене и Западном Небит-Даге (Бескровный и др., 1963).

Передвижение гомогенных газожидкостных смесей в соответствии с приведенной схемой устанавливается и при изучении других нефтегазоносных бассейнов, связанных с глубокими впадинами. На основании геохимических особенностей органического вещества пород, углеводородов нефти, анализа геологического строения и термобарических условий бассейнов Лос-Анджелес и Вентура (Калифорния) к выводу о вертикальной миграции по зонам тектонических нарушений приходит Дж. Т. Филиппи (1970). О вертикальном перемещении газовых растворов с глубин залегания нижнемеловых и юрских отложений в Северном Предкавказье свидетельствуют материалы по изучению фазового состояния углеводородов (Чемоданов, 1967) и геохимических особенностей бензинов (Чахмачев, Виноградова, 1972).

Особый интерес для установления условий формирования йодных вод Предкавказья представляют пластовые конденсационные воды Эльдаровского и Старогрозненского месторождений Терско-Сунженской области (Никаноров, Шалаев, 1973). Воды эти пресные (1,5—3 г/л), находятся непосредственно под нефтяной залежью. Резко отличаясь по химическому составу от подстилающих высокоминерализованных пластовых вод, пресные подошвенные воды вместе с тем по набору микрокомпонентов обнаруживают большое сходство с конденсационными, отобранными из осушителей. А. М. Никаноров и Л. Н. Шалаев связывают их образование с миграцией «флюидов в газообразном состоянии» и приходят к выводу, что наличие таких вод свидетельствует «о существовании на определенном этапе геологической истории обширной связи между верхнемеловыми (нефтедержащими.— А. К.) и нижележащими комплексами пород...» (Никаноров, Шалаев, 1973).

Касаясь вопросов генезиса описанных А. М. Никаноровым и Л. Н. Шалаевым пресных вод, можно с уверенностью утвер-

ждать, что их формирование происходило в результате фазовой дифференциации флюидоподобных газожидкостных смесей, поступающих из очагов термолиза органического вещества нижнемеловых и более древних отложений. Только таким образом можно объяснить особенности химического состава пресных подошвенных вод, а также их пространственное взаимоотношение с нефтью и подстилающими высокоминерализованными пластовыми водами в разрезе Эльдаровской и Старогризенской площадей.

Пластовые конденсационные маломинерализованные воды широко распространены в разрезе нефтегазоносных бассейнов кайнозойского прогибания и связаны, как правило, с залежами нефти и газа. Известны они в пределах Западно-Туркменской впадины (Колодий, 1969, 1975), на западном борту Южно-Каспийской впадины (Мехтиев и др., 1966). В последнее время маломинерализованные воды аномального состава в разрезе нефтяных и газо-конденсатных залежей установлены (Колодий, 1972) на Тарханкутском тектоническом валу (Крымский полуостров).

Пространственное взаимоотношение залежей углеводородов и сравнительно опресненных вод является еще одним доказательством того, что в районах, в разрезе осадочных образований которых имеют место суб- и надкритические температуры, продукты жесткого термолиза органо-минерального комплекса горных пород (углеводороды, неуглеводородные органические соединения, свободные элементы и их соединения) могут перемещаться в виде гомогенных газожидкостных смесей.

Как показано выше (см. главу 7), йод в составе суб- и надкритических газожидкостных смесей мигрирует в виде HI , комплексных соединений типа $\text{M}[\text{Э}^n\text{Г}_{n+1}]$, элементоорганических соединений, например RHgI , простых (CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) и более сложных йодзамещенных углеводородов. На глубинах, где происходит фазовая дифференциация газожидкостных смесей, большая часть йодсодержащих соединений поступает в пластовые и конденсационные воды, причем процесс растворения, по всей вероятности, сопровождается их частичной или полной деструкцией и появлением относительно простых ионных форм.

Содержание йода в конденсационных водах Западно-Туркменской впадины варьирует от 10 до 36 мг/л при минерализации пластовых конденсационных вод от 3,8 до 32—33 г/л. Примерно такой же порядок содержаний йода характерен для пластовых конденсационных вод других нефтегазоносных бассейнов (табл. 24).

Рассматривая состав вод этого типа, нельзя не обратить внимание на удивительно высокие относительные содержания

Таблица 24

**Химический состав пластовых конденсационных вод некоторых нефтяных, газоконденсатных
и газовых месторождений Юго-Запада СССР, мг/л**

Месторождение, скважина, глубина отбора пробы (м)	Минерализация, г/л	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻	B ³⁺
Предкавказье, Некрасовское газоконденсатное, скв. 5, 3340—3346, нижний мел	1444	415	50	6	461	41	439	32	—	—
Бесскорбненское газоконденсатное, скв. 2, 2850—4868, нижний мел	1529	437	10	8	142	295	610	27	—	—
Старогрозненское нефтяное, скв. 679, 4498—4549, верхний мел	10468	3841	62	16	4762	1580	225	5,2	95	46
Южно-Каспийская впадина, Комсо- мольское газоконденсатное, скв. 1, 1967—2003, неоген	4817	1480	220	65	2662	24	366	14	8	13
Предкарпатский прогиб, Долинское нефтяное, скв. 120, 2500, палео- ген	5588	1647	62	33	1299	37	2440	4,2	55,9	10

йода в водах с очень низкой общей минерализацией (32 мг/л при минерализации воды 1,44 г/л — Некрасовское газоконденсатное месторождение; 27 мг/л при 1,53 г/л — Бесскорбненское газоконденсатное месторождение; 17 мг/л при 3,8 г/л — Банкали; 31 мг/л при 6,2 г/л — Барса-Гельмес и др.). Ионный состав этих вод (обычно хлоридно-гидрокарбонатный натриевый или гидрокарбонатно-хлоридный натриевый), их низкая минерализация при весьма значительном содержании йода и SiO_2 , а также пространственное взаимоотношение с залежами углеводородов и высокоминерализованными пластовыми водами являются убедительным свидетельством формирования их вследствие фазовой дифференциации гомогенных газожидкостных смесей в связи с перепадом давлений и температур.

Вместе с тем в природе известны конденсационные воды с содержанием йода, не только не превышающим его содержания в высокоминерализованных пластовых водах, но зачастую гораздо меньшим. В большинстве случаев не обнаруживаются также обратные корреляционные связи между минерализацией конденсационных вод и содержанием в них йода, хотя необходимость подобной корреляции, казалось бы, вытекает из самого механизма миграции йода в составе гомогенных газожидкостных смесей. В чем здесь причина?

Еще В. И. Вернадский (1960) подчеркивал, что водяные пары в природной обстановке не бывают химически чистыми, а содержат самые разнообразные примеси. Классифицируя их по степени обогащения солями, В. И. Вернадский выделил рассольные, соленые и пресные водяные пары.

Теплотехниками (Стырикович, Хохлов, 1957 и др.) установлено, что в водяном паре растворяются различные неорганические соединения, причем солесодержание пара при постоянном давлении пропорционально содержанию воды в равновесии с паром.

Растворимость веществ в ненасыщенном паре невелика, однако при приближении к критической температуре она сильно возрастает. Увеличивается растворимость и при повышении плотности пара (Both, Bidwell, 1949). Так, при 500 °С и 1000 ат в 1 кг пара растворяется Al_2O_3 — 1,8 мг, CaSO_4 — 20, Fe_2O_3 — 90, CaCO_3 — 120, BaSO_4 — 40, PbO_4 — 110, SiO_2 — 2600 и Na_2SO_4 — 4300 мг (Franck, 1961).

При движении гомогенных газожидкостных смесей к поверхности в связи с перепадом температур и особенно давлений (Lovering, 1961) происходит их дифференциация, причем «сбрасывание» флюидальной системой составляющих ее компонентов происходит стадийно, в соответствии с последовательным уменьшением P и T . В большинстве случаев «разгружающиеся на дневную поверхность гидротермы уже лишены основной части своей минеральной нагрузки» (Кононов, 1966).

Таблица 25

Химический состав техногенных конденсационных и пластовых вод некоторых газоконденсатных и газовых месторождений Юго-Запада СССР, мг/л

Месторождение, скважина, глубина отбора пробы (м), характер воды	Минерализация, г/л	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	J ⁻	Br ⁻	SiO ₂
Каракумская платформа, Шехитлинское, скв. 3, 3441—3443, конденсационная	2137	603	125	29	980	138	244	8	10	He опр.
скв. 7, 3450—3450,5, пластовая	82588	26669	4810	1091	49358	428	232	16	25	He опр.
Северо-Крымский прогиб, Задорненское, скв. 11, 554—580, конденсационная	266	29,9	35,3	7,1	21,3	19,8	152,5	1,4	5,3	7,3
скв. 11, 554—580, пластовая	3963	1412	67	18	2216	6	220	3,7	8,9	He опр.
Предкарпатье, Дашава, скв. 46, 610—625, конденсационная	1892	722	2	2,5	1065	9,1	91,5	0,1	2,6	5,4
скв., 670—690, пластовая	38523	12291	1427	691	22900	3	1037	63,4	106,6	3,6

На основании изложенного логично допустить, что конденсационные воды различных стадий дифференциации флюидов отличаются не только минерализацией и основным ионным составом, но и содержанием йода. Примечательно в этой связи, что отобранные из траппов глубоких скважин конденсационные воды — продукт конечных стадий фазовой дифференциации гомогенных газожидкостных смесей — содержат несомненно малое количество йода по сравнению с концентрацией его в высокоминерализованных пластовых водах (табл. 25). Это свидетельствует о том, что в условиях относительно низких температур и давлений йод в составе газовых смесей переносится слабо.

Таков в общих чертах механизм мобилизации йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями и концентрирования его в структурированных подземных водах.

Накопление в подземных водах йода галоидсодержащих компонентов нефти

В тридцатые годы исследованиями Г. И. Смолко, В. А. Сулина, Л. А. Гуляевой, В. Б. Порфирьева и других была установлена пространственная связь высококонцентрированных йодных вод с нефтегазоносными бассейнами. Логическим следствием этого открытия явилось создание гипотезы о том, что первоисточником йода в пластовых водах нефтяных месторождений служит нефть. На протяжении многих лет эта гипотеза была широко признана и сыграла положительную роль в поисково-разведочных работах на нефть и промышленные йодо-бромные воды.

Полученные за последние десятилетия новые данные о распространении йода в подземной гидросфере в общих чертах подтвердили представления о пространственной взаимосвязи йодных вод с нефтегазоносными бассейнами. Сложнее оказался вопрос о признании нефти в качестве продуцента йода пластовых вод.

Как показали экспериментальные исследования В. Э. Левенсона (1960), при воздействии в течение 48 дней водного раствора КJ с концентрацией 2,5% на бензол, циклогексан и гексан образовывались йодпроизводные этих углеводородов. На этом основании В. Э. Левенсон пришел к заключению, что наиболее вероятным процессом йодирования углеводородов является взаимодействие их с йодидами пластовых вод. Другими словами, нефть не отдает йод в пластовые воды, а, наоборот, поглощает его из воды.

Специальные эксперименты с целью установления возможности обмена йодом между нефтью и водой проводились

Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971 а). Отмытая на холоду от галогенов нефть нагревалась с бидистиллированной водой при температуре 90 °С в защищенных от света колбах с обратным холодильником в течение 5 дней. Нефть отдавала часть йода в воду. Наблюдался и обратный процесс: при нагревании отмытых нефтей со слабыми водными растворами йодидов происходило некоторое поглощение нефтями йод-иона.

Интересные данные о результатах поставленного в лабораторных условиях опыта по взаимодействию подземных вод и нефтей Северо-Крымского прогиба приводятся в работе О. Д. Штогрин и др. (1973). В этом опыте высокоминерализованная (76,8 г/л) вода хлоридного натриево-кальциевого состава Крыловской площади в течение полугода находилась в контакте с нефтью (80% воды и 20% нефти) Октябрьской структуры (скв. 6, 3162—3204 м). Содержание йода в воде до опыта составляло 0,84 мг/л, после опыта оказалось равным 3,64 мг/л. Еще более значительное увеличение концентрации йода (14,17 мг/л) было зафиксировано после взаимодействия этой же воды с нефтью, отобранной с глубины 2990—2967 м (скв. 6).

Таким образом, результаты экспериментального изучения обмена йодом между водой и нефтью свидетельствуют о принципиальной возможности этого процесса, причем при прочих равных условиях вероятность извлечения йода из нефти или же поступления его из воды в нефть, по-видимому, одинакова. Подвижность йода в обменных процессах возрастает с увеличением температуры (Швец и др., 1970).

В системе нефть — вода помимо температуры на интенсивность обмена йодом оказывает влияние множество других трудноучитываемых факторов, таких, как физико-химические свойства нефти, соотношение концентрации йода в нефти и пластовых водах, подвижность вод, их состав и др. Исходя из общегеохимических представлений, можно, в частности, полагать, что переход йода из нефти более вероятен в щелочные пластовые воды, чем в кислые. Нафтеновые и жирные кислоты на контакте со щелочными водами образуют соли (кислые мыла), которые, являясь водорастворимыми поверхностно-активными веществами (ПАВ), снижают поверхностное натяжение воды на границе с нефтью и способствуют растворению йода.

Принципиальная возможность поступления йода из нефтей в подземные воды (и наоборот) в настоящее время сомнений не вызывает. Что же касается существовавших ранее представлений о нефти как основном источнике йода в воде, то их следует признать несостоятельными.

Любопытные в этом отношении материалы приводятся (табл. 26) Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971 а). Сопостав-

Среднее содержание йода и брома в нефтях, мг/л (по Л. А. Гуляевой, Е. С. Иткиной, 1971)

Месторождение	Возраст	Число проб	J	Br	Br/J	
					нефть	вода
Восточная Сибирь	Венд и нижний кембрий	2	1,9	1,6	0,84	500
Урало-Волжская область	Верхний девон	10	6,36	3,71	0,58	60—100
	Нижний карбон	11	6,69	4,86	0,73	
Северное Предкавказье	Юра и мел	5	6,08	2,62	0,42	3—5
Закавказье, Азербайджан	Неоген (плиоцен)	2	3,3	2,31	0,70	8

Для средних содержания йода в нефтях и водах соответствующих горизонтов, Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина отмечают их соизмеримость в одних областях (Волго-Уральская) и преимущественное преобладание элемента в пластовых водах других областей (Азербайджан, Предкавказье).

К еще более определенным выводам можно прийти, сопоставляя максимальные концентрации йода в подземных водах и нефтях. Как было показано ранее (см. главу 2), содержание йода в нефтях колеблется в пределах от следов до $0,24 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Во многих случаях применяющимися методами исследований (спектрохимический, нейтронно-активационный и др.) йод в составе нефтей вообще не устанавливается (Максимова, 1962; Collins, 1969 и др.). Средние же содержания йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов достигают $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ (Припятская впадина, Крым), максимальные $12,3 \cdot 10^{-3}$ — $12,7 \cdot 10^{-2}\%$ (Южный Канто, Западный Копет-Даг, Анадарко). Примечательно, что в Западном Копет-Даге — районе развития уникальных по содержанию йода ($(3,86$ — $4,58) \cdot 10^{-2}\%$) подземных вод — нефтяные месторождения в настоящее время не известны.

Существование в природе подземных вод с содержанием йода, в 7—80 раз превышающим максимальное содержание в нефти, следует рассматривать как убедительное доказательство того, что нефть и нефтяные месторождения — не основной источник поступления йода в подземные воды и не играют заметной роли в формировании залежей йодных вод.

Рассматривая мантию в качестве первоисточника химических элементов (Виноградов, 1962), следует полагать, что какая-то часть содержащегося в подземных водах йода поступает в виде эксгаляций из очагов переработки (гравитационная дифференциация и дегазация) мантийного вещества. Количественная оценка доли абиогенного йода в составе подземных вод в настоящее время затруднительна. Если иметь в виду сравнительно невысокие концентрации этого элемента в газовых конденсатах и термальных водах областей современного вулканизма, можно с уверенностью утверждать, что преобладающая часть йода в подземных водах осадочной оболочки земной коры обязана своим происхождением процессам термохимического преобразования органико-минерального комплекса вмещающих пород.

Г л а в а 10

ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЙОДНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

Среднее содержание йода в подземных водах и рассолах нефтегазоносных бассейнов

Экстремальные величины содержания йода в подземных водах и рассолах нефтегазоносных бассейнов колеблются от нуля до 1400 мг/л. Среднее содержание этого элемента определено Л. Д. Галян (1971) для подземных вод Крыма и автором для отдельных водоносных комплексов Волго-Уральской области, Припятской впадины, впадины Альберта (Канада) и некоторых других бассейнов. Л. С. Балашов и Г. К. Павленко (1973), исследуя распределение редких элементов в подземных водах и рассолах различной минерализации и состава, установили, что среднее содержание йода в них равно 16,8 мг/л.

Согласно нашим определениям (объем выборки 4109 анализов), средневзвешенное (по частоте встречаемости) содержание йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов мира составляет 18,23 мг/л (табл. 27). Отсутствие этого элемента в подземных водах фиксируется в 12,14% случаев, содержание до 5 мг/л — 16,45, содержание от 5 до 30 мг/л — 55,08, а свыше 30 мг/л — в 16,33% случаев. Неожиданно весьма значительной (2,19%) оказалась величина встречаемости концентраций йода, превышающих 100 мг/л.

Содержание йода, мг/л	Общее по всем группам бассейнов		Общее по бассейнам областей докембрийской складчатости		Общее по бассейнам областей палеозойской складчатости		Общее по бассейнам областей мезо-кайнозойской складчатости	
	количество определений	частость, %	количество определений	частость, %	количество определений	частость, %	количество определений	частость, %
0	499	12,14	177	15,10	306	15,04	16	1,77
0—5	676	16,45	248	21,16	400	19,67	28	3,10
5—10	700	17,04	223	19,03	430	21,14	47	5,20
10—20	960	23,36	259	22,10	506	24,88	195	21,59
20—30	603	14,68	103	8,79	223	10,96	277	30,68
30—40	266	6,47	68	5,80	81	3,98	117	12,96
40—50	124	3,02	26	2,22	44	2,16	54	5,98
50—60	64	1,56	17	1,45	16	0,79	31	3,43
60—70	50	1,22	19	1,62	10	0,49	21	2,33
70—80	27	0,66	11	0,94	3	0,15	13	1,44
80—90	26	0,63	7	0,60	4	0,20	15	1,66
90—100	24	0,58	6	0,51	4	0,20	14	1,55
Свыше 100	90	2,19	8	0,68	7	0,34	75	8,31
Всего	4109	100,00	1172	100,00	2034	100,00	903	100,00
\bar{x} , мг/л	18,238		14,763		12,453		36,348	
σ , мг/л	22,157		18,561		14,022		32,293	
V , %	121,49		125,72		112,61		88,84	

Влияние мощности осадочных образований на распределение йода в подземных водах и рассолах

Впервые вопрос о влиянии мощности и литолого-фациальных особенностей* осадочных пород на распределение йода в подземных водах и рассолах рассматривался нами в 1970 г. (Кудельский, Козлов, 1970). Было показано, что высокие концентрации йода характерны для вод тех геолого-тектонических районов, в разрезе которых непосредственно на кристаллическом основании или несколько выше залегают мощные (свыше 1000—1500 м) толщи морских отложений, обогащенных $S_{орг}$, а общая мощность осадочных образований превышает 3—5 тыс. К этим районам могут относиться крупные переуглубленные структуры типа межгорных, внутри- и эпиплатформенных впадин, а также области слабо промываемых горноскладчатых сооружений (например, Копет-Даг).

С целью выяснения количественных соотношений между мощностью осадочных пород и содержанием йода в подземных водах и рассолах нами выполнена статистическая обработка имеющихся материалов о распределении водорастворенного йода в бассейнах докембрийской складчатости (Припятский, Прикаспийский, Днепровско-Донецкий, Волго-Уральский, Ангаро-Ленский, Балтийский, Западно-Аравийский, Анадарко, впадина Альберта), палеозойской (Западно-Сибирский гидрогеологический бассейн, Таджикской депрессии, Ферганский, Бухаро-Хивинский, Мангышлак-Устюртский, Каракумский, Предкарпатский, Северо-Крымский, Азово-Кубанский, Предкавказья) и мезо-кайнозойской складчатости (мегабассейн Южно-Каспийской впадины с ее западным и восточным бортами, Западно-Копетдагский, Дальнего Востока, Камчатки, Сахалина и Японии). В результате установлено (табл. 28), что в бассейнах с мощностью осадочных образований до 1 км** подземные воды с концентрацией йода свыше 10 мг/л отсутствуют. С увеличением мощности осадочных пород частота встречаемости вод с высоким содержанием йода постоянно возрастает. Например, сумма частостей концентрации йода свыше 15 мг/л для бассейнов с мощностью осадочных пород 1—2 км составляет 4,36%, 2—3 км — 5,10, 3—4 км — 16,01, 4—5 км — 26,86, 5—7 км — 51,49, 7—10 км — 72,38%. Обращает на себя внимание резкое, почти в два раза, увеличение частоты встречаемости высококонцентрированных (>15 мг/л) йодных вод в бассейнах с мощностью осадочной толщи 5—7 км по сравне-

* Влияние литологии горных пород на процессы концентрирования йода в подземных водах рассмотрено в предыдущей главе.

** Здесь и далее имеются в виду максимальные мощности в наиболее погруженных частях бассейнов.

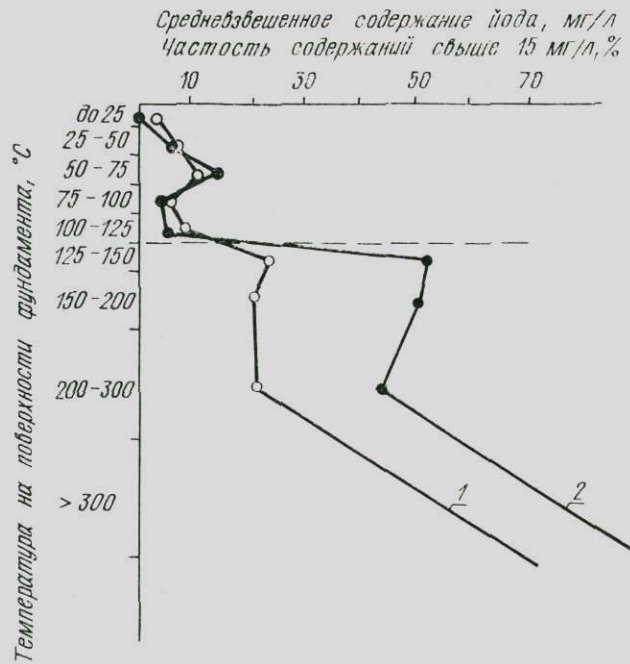
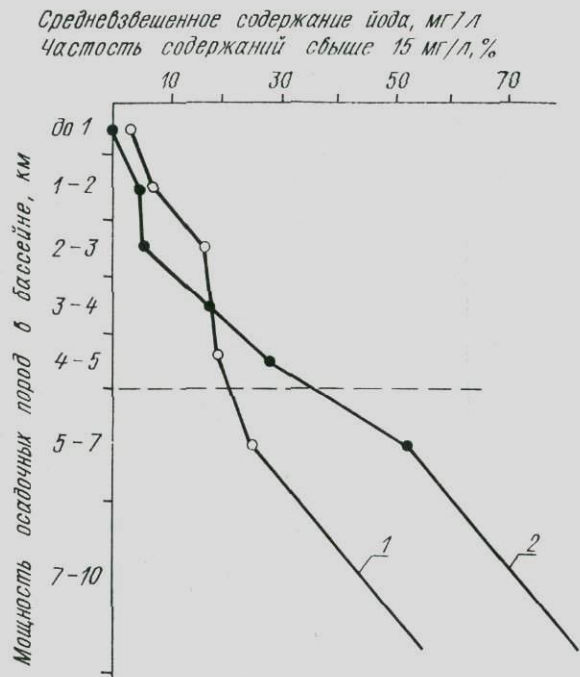


Рис. 24. Зависимость средневзвешенного (по частоте встречаемости) содержания йода (1) и частоты содержаний свыше 15 мг/л (2) от мощности осадочных образований и температуры на поверхности кристаллических фундаментов в наиболее погруженных частях бассейнов

Частота встречаемости (%) и средневзвешенные (по частоте) содержания осадочных пород (объем

Максимальная мощность пород, км	Йод, мг/л						
	0—5	5—10	10—15	15—30	30—50	50—100	100—150
До 1	92	8					
1—2	62,50	21,44	11,70	3,9	0	0,46	
2—3	53,75	31,1	10,05	3,08	0,38	1,4	0,24
3—4	30,39	37,25	16,34	6,54	1,96	1,31	6,2
4—5	17,14	33,14	22,86	16,57	2,86	4,0	3,43
5—7	13,96	16,35	18,39	28,31	12,26	9,36	1,22
7—10	7,17	9,35	11,1	35,48	17,92	9,68	6,81
Свыше 10	18,96	16,59	9,71	33,42	11,14	4,24	1,42

нию с бассейнами, мощность осадочных пород в пределах которых не превышает 4—5 км (рис. 24).

С увеличением мощности осадочных образований в разрезе бассейнов возрастают средневзвешенные (по частоте встречаемости) содержания йода в подземных водах (от 2,9 мг/л при мощности 1 км до 45,20 мг/л при мощности 7—10 км), а также абсолютно максимальные концентрации элемента (соответственно от 10 до 1400 мг/л).

Убедительной иллюстрацией зависимости содержания йода в подземных водах от мощности осадочного чехла является распределение йодных вод в пределах Западно-Туркменского бассейна и Карабогазского сводового поднятия. Первый из них отличается громадной мощностью (свыше 25 км) континентально-морских и морских отложений, отсутствием гидродинамических связей с другими гидрогеологическими структурами (Семенович, Соколовский, 1964; Колодий, 1969) и совмещенными в пределах территории впадины областями питания и разгрузки. Среднее содержание йода в подземных водах составляет 29—30 мг/л, при минимальных значениях 18 и максимальных 80 мг/л. В пределах Карабогазского сводового поднятия на палеозойском основании залегают мезо-кайнозойские отложения общей мощностью всего 1—1,5 км (Карабогазская коса, п-ов Омчалы). С этими отложениями связаны высокоминерализованные воды с незначительным содержанием йода (до 6 мг/л).

Невысокие содержания йода (до 5—10, реже 21 мг/л) отмечаются в подземных водах Центрально-Каракумского сводового поднятия (мощность осадочных пород 1,5—2 км). Практически отсутствует йод (0,3—0,4 мг/л) в рассолах (65—87,5 г/л) Брагинского выступа (юг Белоруссии), где мощность осадочных образований не превышает 1,2—1,5 км. Между тем

Йода в подземных водах и рассолах бассейнов с различной мощностью выборки 2611 анализов)

Йод, мг/л			Сумма частот концентратий свыше 15 мг/л, %	\bar{x} , мг/л	σ , мг/л	V, %	n	J _{max} , мг/л
150—300	300—500	>500						
			—	2,90	1,43	49,31	50	10
			4,36	5,88	6,85	116	205	68
			5,10	15,51	25,22	162	787	130
			16,01	16,59	29,48	177	306	130
			26,86	17,93	24,92	139	175	140
0,34			51,49	24,21	25,5	105	587	224
1,07	0,71	0,71	12,38	45,20	90,56	200	279	1400
3,32	1,18		54,72	32,08	55,27	175	422	470

подземные воды девонских отложений в области глубокого их погружения содержат йода 80—223 мг/л (Копаткевичская, Эсташковичская, Гороховская и другие площади). Все это свидетельствует о том, что для формирования подземных вод с высоким содержанием йода определяющей является значительная мощность осадочных образований (морских и континентальных) и как следствие высокие температуры и давления в нижних частях разреза.

Влияние температуры на распределение йода в подземных водах

Температура — важнейший из факторов, способствующих высвобождению йода из органо-минерального комплекса горных пород и накоплению его в подземных водах. Как следует из табличных материалов, приведенных в работе А. В. Щербакова и Г. Н. Смирновой (1967), а также результатов изучения йодных рассолов Припятской впадины, концентрации йода 10 мг/л и выше на территории Русской платформы связаны с подземными водами (рассолами), температура которых превышает 30 °С.

Сопоставление экстремальных и средних содержаний йода с температурой подземных вод и рассолов Припятской впадины (табл. 29) показало, что наименьшие концентрации J_г (следы — 0,25 мг/л) свойственны водным растворам, температура которых не превышает 10—15 °С, от 0,1 до 10,2 мг/л — рассолам с температурой 10—30 °С. При температуре рассолов свыше 35—50 °С содержание йода в них может достигать весьма значительных величин (до 40—223 мг/л).

Эти данные позволяют прийти к заключению, что нижняя температурная граница процессов выхода йода из органо-ми-

Соотношение концентраций йода и температуры подземных вод и рассолов Припятской впадины

Водоносный комплекс	Экстремальные и средние содержания йода, мг/л			Температура по кровле водоносного комплекса, °С
	min	max	\bar{x}	
Триас-юрский	Следы	0,25	0,225	10—15
Пермский	0,1	2,9	0,520	30
Каменноугольный	0,1	6,2	1,556	30
Девонский:				
надсолевой	0,4	10,2	2,625	10—30
верхнесолевой	1,2	42	10,444	10—35, на С.-В. до 50
подсолевой	5,1	97—443,7	23,056	50—125*

* Температура на поверхности фундамента.

нерального комплекса горных пород и накопления его в подземных водах связана с температурами 35—50 °С. Судя по материалам исследования А. В. Щербакова (Щербаков, Смирнова, 1967; Щербаков, 1968; Щербаков и др., 1973), эта же температурная граница достаточно четко устанавливается и при изучении йодсодержащих вод других районов Русской платформы, Западно-Сибирской и Турано-Скифской плит и др. Заметное же накопление этого элемента в подземных водах фиксируется (рис. 25) при температуре 60—75 °С*, близкой нижнему пределу температур «главной фазы нефтеобразования» (по Н. Б. Вассоевичу).

Принимая температуру 35—50 °С в качестве минимально необходимой для обеспечения ощутимого выхода йода из органо-минерального комплекса пород, мы вместе с тем считаем, что наиболее интенсивно процессы разрушения йодсодержащего органического вещества и накопления йода в подземных водах протекают при температуре свыше 125—150 °С. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты экспериментальных исследований, выполненных нами с целью установления оптимальных температурных условий выхода йода из органо-минерального комплекса горных пород.

* Сравнительно низкая (19—25 °С) температура вод некоторых источников Западного Копет-Дага объясняется охлаждающим действием нифльтрационных вод в верхних частях гидрогеологического разреза. В подобных случаях следует говорить не о мобилизации и накоплении йода, а о сохранении или разубоживании первичных концентраций элемента в охлажденных (относительно первоначального состояния) водных растворах.

В соответствии с методикой Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1963) определялся выход йода из горных пород Западного Копет-Дага (7 образцов) и Припятской впадины (3) при температурах 21, 50, 100, 200, 300, 400 и 600 °С. Было установлено, что содержание этого элемента в альб-сеноманских песчаниках и аргиллитах Западного Копет-Дага составляет $(3,55—5,075) \cdot 10^{-4}\%$, в девонских известняках, доломитах и аргиллитах Припятской впадины колеблется от $0,1 \cdot 10^{-4}\%$ до $15,1 \cdot 10^{-4}\%$ (см. табл. 12, 30). Относительно суммарного со-

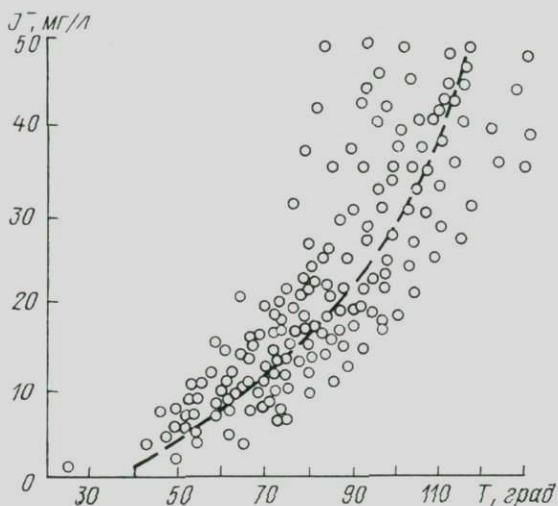


Рис. 25. Зависимость содержания йода от температуры подземных вод мезозойских отложений Турано-Скифской и Западно-Сибирской плит (по А. В. Шербакову и др., 1973)

держания йода в органо-минеральном комплексе горных пород выход его при 21 °С составил 5,71—27% (среднее 16,52%), при 50 °С — 7,15—34,48 (среднее 21,04%), при 100 °С — 9,85—35,48 (среднее 25,05%), при 200 °С — 17,73—49,3 (среднее 35,09%), при 300 °С — 32,53—95,23 (среднее 55,68%) и при 400 °С — 58,45—99,35% при среднем 80,66%.

Как следует из приведенных данных, в температурном интервале 21—100 °С выход йода из органо-минерального комплекса не превышает (по средним значениям) четверти от суммарного содержания йода, при более высоких температурах процессы высвобождения йода резко интенсифицируются, причем выход элемента при 200 °С превышает выход его при 21 °С более чем в 2 раза, при 300 °С — почти в 3,5 раза, при 400 °С — в 5 раз и при 600 °С — в 6 раз. Общий характер про-

Выход йода ($n \cdot 10^{-4}\%$) из горных пород и рассеянного в них органического вещества в зависимости от температуры*

Глубина отбора, м	Температура, °С						
	21	50	100	200	300	400	600
<i>Западный Копет-Даг, Сеит-Кердери, скв. 16</i>							
624**	1,025	1,650		1,650	2,460	3,050	4,850
	21,13	34,00		34,00	50,72	62,88	100
720**	0,725		1,375	1,900	3,690	3,850	3,875
	18,71		35,48	49,03	95,23	99,35	100
820**	0,413	0,525	0,600	1,138	2,175	2,975	4,525
	9,13	11,60	13,26	25,15	48,07	65,75	100
920**	1,350		1,630	1,650	2,712	4,300	5,000
	27,00		32,60	33,00	54,24	86,00	100
950**	0,625		0,788	1,750	2,050	2,075	3,55
	17,61		22,20	49,30	57,92	58,45	100
1240***	0,290	0,363	0,500	0,900	2,675	5,000	5,075
	5,71	7,15	9,85	17,73	52,70	98,52	100
1290**	0,500	0,650		1,425	1,750	3,750	3,750
	13,33	17,33		38,00	46,66	100	100

Припятская впадина, Кнышевичи, скв. 1

1548—1553***	0,275	0,450	0,663		0,675	1,525	2,075
	13,25	21,68	31,95		32,53	73,49	100
2104—2111****	0,325		0,450	0,488	0,850	1,425	1 5
	21,67		30,0	32,53	56,67	95,0	100
2330—2357****	0,213	0,500		0,538	0,900	0,975	1,45
	14,69	34,48		37,10	62,07	67,24	100

* В знаменателе — выход йода в % относительно действительного содержания (100%); ** песчаник; *** аргиллит; **** известняк.

цессов высвобождения йода из органо-минерального комплекса горных пород под воздействием температур близок характеру установленной ранее (Абельсон, 1961; Соколов, 1972) зависимости скорости распада некоторых органических соединений — предшественников нефти (жирных кислот, аминокислот и др.) от температуры, чем еще раз подчеркивается теснейшая связь этого элемента с рассеянным в породах органическим веществом.

Наряду с экспериментальными исследованиями вывод об определяющей роли температур в обогащении подземных вод йодом подтверждается также результатами сопоставления картины современного распределения йода с режимом палеотемператур в осадочном чехле.

Как было показано выше, содержание йода в рассолах надсолевых девонских отложений Припятской впадины, не подвергавшихся на протяжении всей истории развития впадины воздействию температур свыше 70—100 °С, не превышает 10,2 мг/л при среднем 2,625 мг/л (см. табл. 29). В то же время в рассолах подсолевых и межсолевых отложений, испытывавших в позднем девоне воздействие температур 150—175 °С и выше (Кудельский, Лукашев, 1974), содержание йода достигает 108—223,7 мг/л при средних концентрациях соответственно 23,056 и 47,885 мг/л*.

Относительно современных геотемпературных полей распределение концентраций йода в рассолах этих комплексов следующее: максимальные средние концентрации йода (20—30 мг/л в рассолах подсолевых и 20—70 мг/л в рассолах межсолевых отложений) пространственно тяготеют к Речицко-Вишанской ступени и восточной части Малодушинского вала, в пределах которых фиксируются наибольшие температуры (65—125 °С) по поверхности фундамента; самые низкие концентрации йода (10 мг/л) связаны с рассолами подсолевых отложений Центральной тектонической зоны, на территории которой температура поверхности фундамента не превышает 50 °С; несколько большими концентрациями (до 20—25 мг/л) характеризуются подсолевые рассолы Ельской депрессии и Буйновичско-Наровлянского выступа, где температуры поверхности кристаллического фундамента составляют 55—70 °С.

Таким образом, приведенные выше материалы, в том числе и данные экспериментальных исследований, подтверждают наш тезис о том, что температура — важнейший из множества природных факторов, способствующих высвобождению йода из органико-минерального комплекса осадочных горных пород и накоплению его в подземных водах.

Впервые значение высоких температур в продуцировании йода в результате жесткого термоллиза рассеянного в породах органического вещества было подчеркнуто автором в 1970 г. (Кудельский, Козлов, 1970). Однако последующие поиски сколько-нибудь определенных связей между содержанием

* Разницу в содержании йода в рассолах надсолевых и межсолевых отложений можно было бы объяснить более интенсивным движением подземных вод в разрезе надсолевого девона, если бы этому объяснению не противоречило наличие здесь сверхкрепких (до 323 г/л) рассолов, близких по своей минерализации рассолам межсолевого комплекса.

Частота встречаемости (%) и средневзвешенные (по частости) температуры по поверхности кристаллического фундамента

Максимальная температура по фундаменту, °С	Йод, мг/л						
	0—5	5—10	10—15	15—30	30—50	50—100	100—150
До 25	93,00	7,00					
25—50	62,4	23,5	8,4	3,12	1,78	0,89	
50—75	29,00	37,3	20,2	7,78	3,63	2,07	
75—100	65,72	22,24	8,49	3,22	0,33		
100—125	28,43	53,76	12,84	3,58	1,08	0,36	
125—150	13,76	17,88	17,26	25,46	14,99	9,65	0,62
150—200	10,20	16,30	24,00	35,40	9,50	3,7	0,92
200—300	14,93	25,75	16,04	25,75	8,95	7,83	0,75
Свыше 300	10,09	8,07	6,63	37,49	14,96	8,93	6,63

этого элемента в составе подземных вод и температурой долгое время оставались безуспешными. И только после того как концентрации водорастворенного йода были сопоставлены с максимальными температурами, фиксируемыми на поверхности кристаллических фундаментов гидрогеологических бассейнов, нам удалось обнаружить глобальные закономерности распространения йодных вод в осадочной толще земной коры (табл. 31, см. рис. 24).

1. В бассейнах, в разрезе которых температуры * на поверхности кристаллического фундамента не превышают 100—125 °С, высококонцентрированные йодные воды практически не встречаются. Средневзвешенные (по частости) концентрации йода в подземных водах этих бассейнов варьируют от 2,8 до 10,8 мг/л, а сумма частостей концентраций свыше 15 мг/л не превышает 13,5%.

2. Подземные высококонцентрированные йодные воды тяготеют к бассейнам с температурой по поверхности кристаллических оснований свыше 125 °С (см. рис. 24). Средневзвешенные концентрации водорастворенного йода здесь варьируют от 20,17 до 54,72 мг/л, а сумма частостей концентраций свыше 15 мг/л достигает 43,28—75,21% (!). Примечательно, что именно к этим бассейнам (Азово-Кубанский, Северо-Крымский, Западно-Туркменский, Куринский, Западно-Сибирский и др.) приурочены все известные в настоящее время месторождения йодных вод, а также проявления вод с аномальными концентрациями этого элемента (Агыин в Барсакельмесской впадине, Западный Копет-Даг, Южный Канто в Японии и др.). Вы-

* Имеются в виду максимальные температуры, свойственные наиболее погруженным частям бассейнов.

содержания йода в подземных водах и рассолах бассейнов с различной (объем выборки 2745 анализов)

Йод, мг/л			Сумма час- тостей концен- трации свыше 15 мг/л, %	\bar{x} , мг/л	σ , мг/л	V, %	n	J _{max} , мг/л
150—300	300—500	500						
			—	2,857	1,288	45,069	42	10
			5,79	6,456	9,102	140,985	225	68
			13,48	10,83	12,31	113,666	193	73
			3,55	5,233	4,925	94,114	589	41
			5,92	7,858	6,706	85,340	269	51
0,41			51,13	22,998	24,9	108,270	487	224
			49,52	20,177	17,996	89,193	325	146
			43,28	20,494	21,248	103,677	268	117
4,61	2,01	0,58	75,21	54,726	93,743	171,295	347	1400

сочайшие концентрации йода (500—1400 мг/л) связаны с рассолами бассейна Анадарко, в разрезе которого температура 220 °С зафиксирована на глубине 9159 м при проходке скважины «Бейден-1» (округ Бэкхэм, штат Оклахома).

Зависимость содержания йода в подземных водах от возраста гидрогеологических бассейнов

Исследователи давно обратили внимание на то обстоятельство, что подземные воды древних отложений обеднены йодом по сравнению с более молодыми (Карцев, 1963 и др.). Первая попытка количественной оценки влияния возраста водосодержащих пород на содержание в подземных водах йода принадлежит А. М. Никанорову (Никаноров и др., 1972). Проследив зависимость концентрации йода от геохронобаты (произведение глубины залегания на возраст пород — по А. А. Карцеву), А. М. Никаноров обнаружил четкий максимум концентраций в интервале геохронобаты 200—300, что соответствует по времени вмещающим породам палеогенового и мелового возраста. Некоторое повышение осредненных содержаний йода в подземных водах наблюдалось также в интервале геохронобат 800—1000, соответствующих породам девонского и каменноугольного периодов.

В общих чертах выводы А. М. Никанорова подтверждаются построенной нами диаграммой (рис. 26) распределения максимальных концентраций йода в подземных водах и рассолах осадочных толщ основных стратиграфических комплексов. Наиболее значительные концентрации йода действительно связаны с подземными водными растворами неоген-палеоген-

новых, меловых и юрских отложений, абсолютно максимальные концентрации обнаружены при изучении рассолов миссисипи и пенсильвания (C_2-C_3) бассейна Анадарко, высокие концентрации (до 223 мг/л) установлены в девонских рассолах Припятской впадины. В водах и рассолах силура, ордовика и кембрия концентрации йода незначительны.

Оперируя выборкой, объем которой составил 4109 определений йода, мы получили возможность оценить влияние возра-

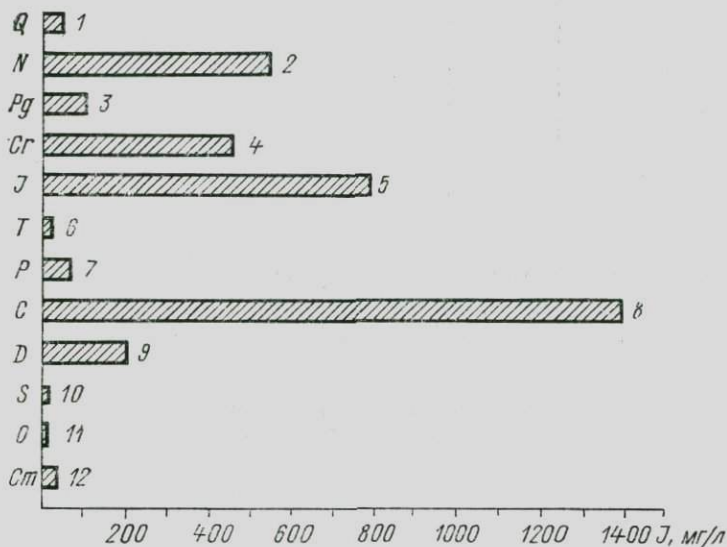


Рис. 26. Распределение максимальных концентраций йода (мг/л) в подземных водах и рассолах осадочных толщ основных стратиграфических комплексов (по состоянию на 1974 г.):

1—Западный Копет-Даг; 2—Solsomaqqiori, Италия; 3—Западный Копет-Даг; 4—Западный Копет-Даг; 5—Агын, Барсакельмская впадина (Устюрт); 6—Прикаспийская впадина; 7—Волго-Уральская область; 8—Анадарко, США; 9—Припятская впадина; 10—Бей-Сити, Мичиган, США; 11—Прибалтика; 12—Иркутский амфиатр

ста гидрогеологических бассейнов на распределение содержания этого элемента в подземных водах и рассолах более точно. Было установлено, что средневзвешенное (по частоте встречаемости) содержание йода в подземных растворах бассейнов областей докембрийской * складчатости составляет 14,76 мг/л,

* Объем выборки 1172 определения йода, в том числе по бассейнам: Припятской впадины — 401, Прикаспийской — 158, Днепровско-Донецкой — 80, Волго-Уральской области — 286, Ангаро-Ленскому — 130, Балтийской синеклизы — 13, Ближнего Востока, США и Канады — 104.

палеозойской * — 12,45 мг/л и мезо-кайнозойской ** складчатости — 36,34 мг/л (см. табл. 27).

Возраст бассейнов сказывается не только на величине средних концентраций йода, но и на распределении встречаемости тех или иных конкретных содержаний элемента в подземных водах и рассолах. Так, если в водах бассейнов областей докембрийской и палеозойской складчатости доминируют содержания йода 0—20 мг/л (частоты соответственно 77,39 и 80,73%), то в подземных водах областей мезо-кайнозойской складчатости указанные содержания встречаются намного реже (31,66%). Доминируют здесь концентрации йода 10—40 мг/л (65,23%).

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что из 90 известных нам в настоящее время проявлений йодных вод с содержанием этого элемента свыше 100 мг/л 75 связаны с бассейнами областей мезо-кайнозойской складчатости и только 15 — с более древними.

Установленные различия в распределении йода в подземных водах и рассолах разновозрастных гидрогеологических бассейнов можно объяснить процессами рассеяния, перераспределения, выравнивания и разубоживания его концентраций в результате молекулярной и конвективной диффузии, выноса подземными водами. Особенно значительны могут быть потери йода в бассейнах, остывших относительно температурных режимов, свойственных им в периоды тектонических активизаций (Волго-Уральская область, Припятская впадина, Иркутский амфитеатр и др.).

Зависимость содержания йода в подземных водах от гидрогеологических (гидродинамических) условий бассейна

Скопления и месторождения высококонцентрированных йодных вод связаны с крупными гидрогеологическими структурами, отличающимися значительной мощностью осадочных образований, т. е. с такими структурами, само строение которых предопределяет возможность существования в их разрезе гидродинамических режимов замедленного водообмена и, кроме того, устойчивых равновесий, при которых рассея-

* Объем выборки 2034, в том числе по бассейнам: Западно-Сибирскому — 186, Таджикской депрессии — 150, Ферганскому — 239, Бухаро-Хивинскому — 446, Мангышлака и Устюрта — 275, Каракумскому и Предкарпатскому — 195, Северо-Крымскому и Приазовскому — 179, Предкавказья — 364.

** Объем выборки 903, в том числе по бассейнам: Азербайджана — 379, Западно-Туркменской впадины и Копет-Дага — 362, Сахалина, Дальнего Востока, Камчатки и Японии — 162.

ние йода в верхних частях гидрогеологических разрезов компенсировано его продуцированием в нижних.

В водонапорных системах, где характер движения подземных вод определяется в основном процессами термической дегидратации глин и РОВ, а также отжатием в депрессиях и разгрузкой вод в зонах положительных структур и разрывных нарушений, при наличии хороших коллекторов имеются благоприятные условия для формирования и сохранения месторождений йодных вод. Менее благоприятными условиями характеризуются сравнительно неглубоко залегающие водоносные горизонты крупных гидрогеологических бассейнов платформенного типа с хорошо выраженными (гипсометрически и орографически) областями питания, транзита и разгрузки подземных вод (Волго-Уральский, Западно-Сибирский и др.). Это связано, по-видимому, с более интенсивным рассеиванием и более равномерным перераспределением йода в водном потоке.

Так же, как и газонефтяные, месторождения подземных вод с высоким содержанием йода в пределах водонапорных систем связаны со структурами, расположенными в зонах крупных разломов, как правило, глубинного заложения. В Припятской впадине все проявления высококонцентрированных рассолов с очень высоким содержанием йода (Копаткевичи — 41—101 мг/л; Северо-Домановичская — 92—224 мг/л; Гороховская — 82—131 мг/л; Речицкая — 49—170 мг/л) приурочены к относительно приподнятым структурам и тяготеют к субширотным разломам. В целом же Припятская впадина как крупная гидрогеологическая структура, содержащая рассолы с высоким содержанием йода, располагается в пределах региональной зоны глубинных разломов системы большого Донбасса, известных под названием «линий Карпинского». Разломы этой линии продолжаютя в Северном Прикаспии, на юге Туранской плиты в Мангышлак-Кызылкумской тектонической области и имеют планетарное значение. На всем протяжении к ним приурочены месторождения нефти и газа, а также подземные воды с высоким содержанием гадогенов.

Особенно четко пространственная связь йодных вод с глубинными разломами земной коры проявляется в Юго-Западной Туркмении (рис. 27). Передовой и Внутрикопетдагский глубинные разломы, к которым тяготеют проявления йодных вод уникального состава, прослеживаются на северо-западе за пределами Копет-Дага. Передовой глубинный разлом находит свое продолжение в структуре Куба-Даг-Большебалханской мегаантиклинали, через г. Красноводск А. А. Борисовым и В. В. Федынским (1964) трассируется через Каспийское море и отражается в осадочном чехле Терско-Сунженским

поднятием. Внутрикопетдагскому разлому на территории Западно-Туркменской впадины соответствует Центрально-Прибалханский глубинный разлом, на территории Каспийского бассейна — мелководная перемычка (Апшеронский порог). Западнее Внутрикопетдагский разлом (южный в системе единого парного), по мнению В. Н. Крымуса, соответствует южному глубинному разлому Большого Кавказа и Закарпатскому глубинному разлому (Карпаты). И везде, на участке про-

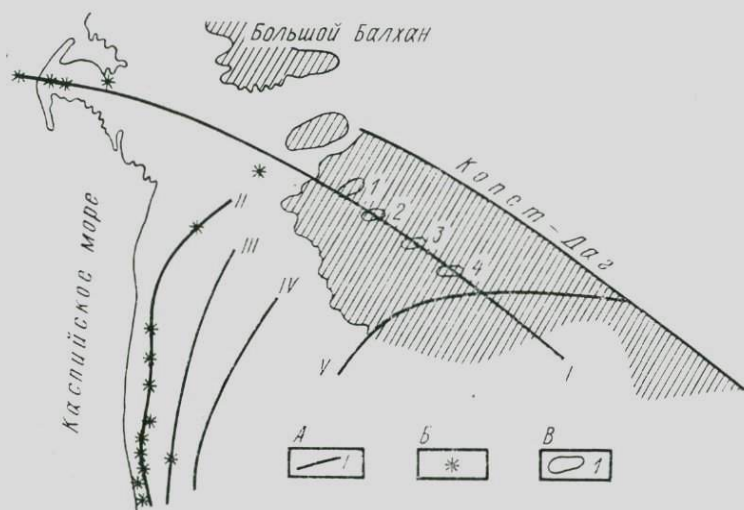


Рис. 27. Глубинные разломы Юго-Западной Туркмении:

А—глубинные разломы: I—Центрально-Прибалхан-Внутрикопетдагский; II—Гогрань-Даг-Чикишлярский; III—Бугдайли-Порсинский; IV—Сыртлаинский; V—Сумбарский; VI—Передовой; Б—грязевые вулканы, В—некоторые антиклинальные структуры Западного Копет-Дага, с которыми связаны проявления йодных вод: 1—Чаалджинская; 2—Куйлярская; 3—Сенткердеринская; 4—Терсакайская

тяженностью свыше 3500 км, к зонам глубинных разломов, составляющих систему парного, приурочены месторождения полиметаллов, нефти и газа, йодных вод (месторождения внутренних районов Копет-Дага, Прибалханья, Апшеронского п-ва, Керчи, Плоешти — по южному разлому и йодные воды, нефтегазовые проявления северных предгорных складок Копет-Дага, месторождения Предкавказья и Предкарпатья — по северному разлому).

В пределах Западно-Туркменской впадины проявления йодных и йодо-бромных вод связаны также с субмеридиональными Гогрань-Даг-Чикишлярским, Бугдайли-Порсинским и Восточно-Чикишлярским глубинными разломами. Не случайно и пространственное совпадение проявлений йодных вод с зонами разломов в Юго-Восточной Туркмении. Примечатель-

но, что максимальные концентрации йода (до 100 мг/л) в подземных водах здесь связаны со структурой, расположенной в районе пересечения Мургабского и Догузсырт-Ербентского глубинных разломов (Шараплы).

Провинции йодных вод и рассолов

Под провинцией йодных вод мы, вслед за Н. А. Плотниковым (1959), понимаем территорию, объединенную общностью закономерностей распространения и условий залегания, а также основным структурным элементом земной коры (платформа, геосинклинальная область, передовые прогибы или части этих структурных элементов). В упомянутой работе Н. А. Плотниковым выделены провинции Русской и Сибирской платформ, провинция краевых прогибов между Русской платформой и Альпийским геосинклинальным поясом, а также Южно-Каспийская провинция в пределах Альпийского геосинклинального пояса.

Многочисленные данные, полученные за время, прошедшее со дня выхода в свет статьи Н. А. Плотникова (1959), позволяют нам предложить более детальную классификацию геологических структур, в разрезе которых широко распространены йодные воды и рассолы, и выделить следующие провинции и области их распространения:

1. Мегапровинция йодных вод и рассолов Русской платформы с областями: Предуральского прогиба и Прикаспийской впадины; Днепровско-Донецко-Припятской впадины; Тимано-Печорской впадины с шельфовой зоной Баренцева моря; Предкарпатского прогиба.

2. Мегапровинция йодных вод и рассолов Сибирской (Восточно-Сибирской) и Колымской платформ, включая краевые прогибы и шельфовые зоны моря Лаптевых и Восточно-Сибирского.

3. Провинция йодных вод Западно-Сибирской плиты, включая шельфовую зону Карского моря.

4. Мегапровинция йодных вод и рассолов Турано-Скифской платформы с областями: а) Таджикской депрессии; б) Ферганской впадины; в) Каракумской; г) Мангышлак-Устюртской; д) Предкавказско-Северокрымской.

С альпийской орогенической зоной пространственно совпадает одна из крупнейших в нашей стране мегапровинция йодных вод и рассолов. В ее пределах в качестве самостоятельных выделяются:

5. Провинция йодных вод Карпат и Закарпатья.

6. Провинция йодных вод Кавказа (с внутригорными депрессиями и предгорными складчатыми сооружениями).

7. Провинция йодных вод и рассолов Южно-Каспийской мегавпадины (с Куринской и Западно-Туркменской депрессиями).

8. Провинция йодных вод Копет-Дага (с Западно-Копет-дагской депрессией и предгорными складчатыми сооружениями).

В области преимущественно кайнозойских орогенических движений выделяется:

9. Японо-Сахалинская мегапровинция йодных вод.

Прогнозирование промышленной йодоносности подземных вод

Резюмируя приведенные в настоящей главе материалы, следует подчеркнуть, что важнейшим и принципиально новым результатом выполненного нами комплексного анализа распределения йода в подземных водах осадочных толщ является установление глобальных закономерностей распространения йодных вод на земном шаре.

В общих чертах эти закономерности сводятся к тому, что подземные воды и рассолы с содержанием элемента свыше 15 мг/л связаны преимущественно с бассейнами, мощность осадочных образований в разрезе которых превышает 5 км, а температура по поверхности кристаллического фундамента выше 125 °С (табл. 28, 31; рис. 24).

На основании установленных глобальных закономерностей распространения водорастворенного йода в осадочной толще земной коры представляются возможными прогнозирование промышленной йодоносности подземных вод и предварительная оценка региональных ресурсов этого элемента в объеме гидрогеологических бассейнов.

В качестве примера оценим промышленную йодоносность и ресурсы водорастворенного йода в объеме гипотетического бассейна, выполненного песчано-глинистыми породами мощностью 7 км, в основании которых на поверхности кристаллического основания температура достигает 125—150 °С. Размеры бассейна 100×50 км. Объем осадочных образований в бассейне составляет

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 7 \text{ км} = 35\,000 \text{ км}^3.$$

Приняв усредненный коэффициент пористости песчано-глинистых пород равным 0,15, определим объем вод в бассейне:

$$35\,000 \text{ км}^3 \times 0,15 = 5\,250 \text{ км}^3.$$

Согласно табл. 28 и 31, среднее содержание йода в водах бассейнов с мощностью осадочных пород 5—7 км и темпера-

турой по фундаменту 125—150 °С составляет 23—24 мг/л (23—24 тыс. т/км³). Отсюда общее количество йода в подземных водах бассейна равно

$$5,250 \text{ км}^3 \times 23 \text{ тыс. т/км}^3 = 120750 \text{ тыс. т.}$$

Погоризонтно количество йода в подземных водах, согласно табл. 32, следующее:

а) на глубинах 200—500 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,3 \text{ км} \times 0,15 \times 19,5 \text{ тыс. т/км}^3 = 4387,5 \text{ тыс. т,}$$

б) на глубинах 500—1000 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 9,96 \text{ тыс. т/км}^3 = 3735 \text{ тыс. т,}$$

в) на глубинах 1000—1500 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 11,52 \text{ тыс. т/км}^3 = 4320 \text{ тыс. т,}$$

г) на глубинах 1500—2000 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 8 \text{ тыс. т/км}^3 = 3000 \text{ тыс. т,}$$

д) на глубинах 2000—2500 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 19,44 \text{ тыс. т/км}^3 = 7290 \text{ тыс. т,}$$

е) на глубинах 2500—3000 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 31,55 \text{ тыс. т/км}^3 = \\ = 11831,25 \text{ тыс. т,}$$

ж) на глубинах 3000—3500 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 29,32 \text{ тыс. т/км}^3 = \\ = 10995 \text{ тыс. т,}$$

з) на глубинах 3500—4000 м

$$100 \text{ км} \times 50 \text{ км} \times 0,5 \text{ км} \times 0,15 \times 22,23 \text{ тыс. т/км}^3 = \\ = 8336,25 \text{ тыс. т.}$$

Таким образом, при общих запасах йода в подземных водах бассейна 120750 тыс. т почти половина его (53895 тыс. т) связана с глубинами 200—4000 м, причем около 71% (от 53895 тыс. т) йода сосредоточено на глубинах 2000—4000 м.

Судя по частоте встречаемости промышленных концентраций йода (>15—18 мг/л) в бассейнах, аналогичных нашему, вероятность открытия здесь залежей (месторождений) промышленных йодных вод составляет 51,13—51,49% (см. табл. 28, 31).

Средневзвешенные (по частоте встречаемости) содержания йода (мг/л) в зависимости от глубины залегания подземных вод в бассейнах с различной температурой по поверхности кристаллического фундамента

Максимальная температура по поверхности фундамента, °С	Глубина вскрытия вод, м											
	0—200	200—500	500—1000	1000—1500	1500—2000	2000—2500	2500—3000	3000—3500	3500—4000	4000—4500	>4500	
До 25	—	$\frac{2,95^*}{48,6}$	$\frac{2,98}{49,5}$									
25—50	2,0	$\frac{3,0}{50,0}$	$\frac{8,12}{101,75}$	$\frac{5,94}{79,94}$	$\frac{6,32}{71,04}$	$\frac{7,73}{88,29}$	$\frac{4,27}{88,96}$					
50—75	3,2	$\frac{5,0}{50,0}$	$\frac{6,59}{73,42}$	$\frac{10,77}{59,63}$	$\frac{6,51}{110,20}$	$\frac{7,38}{44,17}$	$\frac{5,94}{64,68}$	$\frac{7,5}{42,16}$				
75—100	2,5	$\frac{6,82}{157,98}$	$\frac{3,84}{82,39}$	$\frac{4,28}{96,44}$	$\frac{6,50}{92,95}$	$\frac{7,15}{66,62}$	$\frac{8,50}{53,48}$	$\frac{9,43}{82,88}$	$\frac{5,83}{40,41}$			
100—125	—	—	$\frac{11,07}{57,71}$	$\frac{5,36}{80,56}$	$\frac{7,69}{104,94}$	$\frac{8,63}{79,03}$	$\frac{8,57}{81,32}$	$\frac{7,50}{54,43}$	—			
125—150	—	$\frac{19,5}{87,86}$	$\frac{9,06}{134,39}$	$\frac{11,52}{152,99}$	$\frac{8,0}{101,83}$	$\frac{19,44}{125,93}$	$\frac{31,55}{81,66}$	$\frac{29,32}{119,75}$	$\frac{22,23}{64,36}$	$\frac{11,25}{51,26}$	$\frac{9,17}{74,97}$	
150—200	$\frac{12,5}{56,57}$	$\frac{15,73}{89,13}$	$\frac{23,14}{95,56}$	$\frac{27,30}{68,63}$	$\frac{19,43}{74,09}$	$\frac{22,5}{114,18}$	$\frac{27,98}{99,68}$	$\frac{14,59}{50,56}$	$\frac{12,5}{46,18}$	—	—	
200—300	$\frac{6,25}{111,36}$	$\frac{18,57}{170,41}$	$\frac{12,71}{78,98}$	$\frac{22,22}{90,02}$	$\frac{22,69}{90,02}$	$\frac{22,28}{76,12}$	$\frac{24,53}{87,31}$	$\frac{17,03}{85,70}$	$\frac{19,18}{78,47}$	$\frac{13,95}{44,97}$	$\frac{40,0}{47,93}$	
Свыше 300	$\frac{58,51}{108,02}$	$\frac{124,63}{85,07}$	$\frac{58,5}{95,53}$	$\frac{41,94}{113,99}$	$\frac{39,05}{120,19}$	$\frac{61,96}{262,37}$	$\frac{42,94}{209,40}$	$\frac{26,46}{115,18}$	$\frac{33,07}{171,30}$	$\frac{16,07}{49,10}$	—	

* В числителе—средневзвешенное содержание йода, мг/л; в знаменателе—коэффициент вариации, %.

Приведенный нами пример прогнозной оценки промышленной йодоносности подземных вод гипотетического бассейна выполнен с использованием средневзвешенных (по частоте встречаемости) концентраций водорастворенного йода. При реальной оценке йодоносности подземных вод конкретных бассейнов должны учитываться величины среднеквадратичных отклонений и коэффициентов вариации, содержащиеся в табл. 28, 31 и 32.

Необходимо подчеркнуть, что тесная пространственная взаимосвязь высококонцентрированных йодных вод и бассейнов с весьма напряженным геотермическим режимом является еще одним свидетельством формирования этих вод по механизму жесткого термоллиза РОВ.

Глава 11

ЙОД И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ

Уже в первых работах, посвященных прогнозу нефтеносности (Малышек, 1940; Сулин, 1946), йод рассматривается как наиболее характерный представитель вод нефтяных месторождений. Поскольку йод в составе органического вещества осадка участвует в нефтеобразовании, это обстоятельство часто, хотя и не всегда определяет его ассоциацию с нефтью и нефтяными водами. Известны случаи, когда в подземных водах нефтяных месторождений йод содержится в очень малых количествах или отсутствует совсем (Бухаро-Хивинская область и др.). В то же время, подчеркивает А. А. Карцев (1963), нельзя не считать с фактом, что максимальные концентрации йода в подземных водах тяготеют именно к газонефтяным месторождениям. В результате йод фигурирует во всех работах (Казмина, 1951; Барс, 1958; Карцев и др., 1954; Жданов, Карцев, 1958; Карцев, 1958, 1963; Карцев, Шугрин, 1964; Кротова, 1960; Гуревич, 1956, 1961 и др.), посвященных гидрогеологии нефтяных месторождений, как достаточно надежный, хотя и неоднозначный показатель их наличия.

В качестве материалов, подтверждающих правомочность использования йода в качестве одного из критериев оценки перспектив нефтегазоносности, рассматривались результаты исследований А. Б. Ронова с сотрудниками (1955), установивших, что в пределах месторождений Туймазинского района наибольшие содержания йода связаны с керном скважиц, пробуренных в центре контура нефтеносности, а минимальные — в 20 км от месторождения. Плодотворными оказались и почвенно-геохимические исследования, выполненные под руководством В. А. Ковды (Ковда, Славин, 1951; Ковда и др.,

1959; Ковда, Добровольский, 1974). Изучая причины повышенного содержания йода в почвах Азербайджана и Грузии, В. А. Ковда с сотрудниками пришли к выводу, что главная из них «связана с нефтеносностью этих районов. Было установлено, что содержание йода в почвах нефтеносных территорий обычно в 2—3 раза выше, чем обычное содержание в почвах данной зоны. Так, например, при содержании в лугово-солончаковых почвах Центрального Азербайджана йода в среднем 600—700 γ в 100 граммах почвы, перекрывающие нефтяную залежь, содержат 1600—1800 γ ... Таким образом, аномально высокое содержание йода в почвах может являться одним из признаков нефтеносности» (Ковда и др., 1959).

Исследованиями последних лет (Поливанова, 1968; Гуляева, Иткина, 1971а; Кудельский, Козлов, 1970 и др.) установлено, что вопросы происхождения и миграции йода в подземных водах тесно переплетаются с проблемой превращения рассеянного органического вещества и формирования нефти. На основании материалов изучения поровых растворов к выводу о том, что «в природе наблюдается параллелизм процессов нефтеобразования и процессов аккумуляции йода...», пришла Г. А. Алиева (1968).

В настоящее время можно считать бесспорным тот факт, что преобладающие части нефти и йода в осадочном чехле имеют единый первоисточник — рассеянное в горных породах органическое вещество и являются продуктами его преобразования в условиях повышенных и высоких температур и давлений. Дальнейшая история нефти и йода в осадочном чехле определяется их пластовыми перемещениями, а также передвижением в составе гомогенных газожидкостных смесей вверх по зонам разломов от очагов их продуцирования до глубин, на которых термобарические и литологоструктурные условия благоприятны для формирования нефтегазовых месторождений и месторождений йодных вод.

Во многих районах, особенно в районах, в разрезе которых осадочные образования погружены на глубины существования суб- и надкритических температур, значительная часть йода имеет глубинное происхождение и вторична по отношению к пластовым, в том числе нефтяным водам и их основному солевому составу (Западный Копет-Даг, Западно-Туркменская впадина, Крым и др.).

Относительные содержания йода в воде зависят от конкретных структурно-геологических, гидрогеологических и физико-химических условий и, как правило, не связаны с наличием или отсутствием залежей нефти. Так, в пределах Бухаро-Хивинской области содержание йода в подземных водах верхней юры нефтяных месторождений Караиз и Кара-Баир, по данным В. Н. Корценштейна, не превышает 4,43—6,45 мг/л.

Распределение йода в подземных водах

Воды и рассолы	Бассейны областей							
	докембрийской				палеозойской			
	\bar{x}	σ	V	n*	\bar{x}	σ	V	n
Непродуктивных горизонтов	9,33	12,09	129,64	31,80	8,16	13,16	161,26	35,93
Продуктивных горизонтов	20,99	22,46	107,01	58,38	14,29	14,90	104,26	51,52
Нефтяных месторождений					17,14	15,32	89,43	62,41
Газовых месторождений					4,99	8,20	164,33	15,91

* n—частота встречаемости содержаний йода свыше 10 мг/л, %.

Близкие им концентрации йода (1,24—6,04 мг/л) установлены в подземных водах одновозрастных отложений газовых месторождений Хаджи-Хайрам, Южный Мубарек, Шурчи и другие. Наибольшее содержание йода (21,15 мг/л) в подземных водах Бухаро-Хивинской области зафиксировано в непродуктивных нижнеальбских отложениях площади Зекры-Кемачи (Корценштейн, 1964).

Не отличаются по содержанию йода подземные воды нефтеносных и непродуктивных отложений и площадей Западно-Туркменской впадины.

Таким образом, далеко не всегда воды, контактирующие с нефтью, содержат йод в повышенных количествах. Не замечено и увеличение содержаний йода в подземных водах «разрушающихся» (тяжелая окисленная нефть, жилы и линзы озокерита и т. д.) нефтяных месторождений по сравнению с водами «молодых» залежей. Больше того, подземные воды некоторых практически разрушенных нефтяных месторождений содержат в несколько раз меньше йода, чем воды нефтяных залежей, не подверженных разрушению (например, максимальные концентрации йода в водах подсолевого комплекса Ельской — 16,5 мг/л и Речицкой — 97,9 мг/л структур Припятской впадины). Во многих случаях высокие и высочайшие концентрации йода связаны с пластовыми водами, не контактировавшими с нефтью (Западный Копет-Даг, Южный Канто и др.).

Вместе с тем изучение закономерностей распространения йода в подземных водах показало (см. главу 10), что высокие средние концентрации водорастворенного йода (15—30, реже до 50 мг/л) пространственно тяготеют к бассейнам с

и рассолах нефтегазоносных бассейнов

складчатости				Общее для всех бассейнов			
мезо-кайнозойской							
\bar{x}	σ	V	n	\bar{x}	σ	V	n
54,19	49,21	90,81	92,68	18,03	29,66	164,76	40,58
29,09	12,85	44,79	94,08	18,66	17,71	94,91	62,45
27,37	14,98	54,74	93,88	19,93	15,77	79,14	72,90
40,95	25,61	62,55	100	7,08	13,15	185,60	20,39

максимальной мощностью осадочных пород свыше 4—5 км, т. е. бассейнам фактически или потенциально нефтегазоносным. Это свидетельствует о наличии генетических связей между водорастворенным йодом и месторождениями углеводородов. Взаимосвязи эти, как показано в предыдущих главах, опосредствованные, выражающиеся общностью источников и близостью термобарических условий формирования йода пластовых вод и нефти.

С целью установления пространственного взаимоотношения водорастворенного йода с нефтегазовыми месторождениями была выполнена статистическая обработка обширного материала о содержании йода в подземных водах продуктивных и непродуктивных горизонтов (объем выборок соответственно 2589 и 1520 анализов), в водах и рассолах нефтяных (1664) и газовых (358) месторождений.

Как следует из полученных данных (табл. 33), средневзвешенное содержание йода в подземных водах продуктивных горизонтов бассейнов докембрийской и палеозойской складчатости (соответственно 20,99 и 14,29 мг/л) в два раза выше, чем в водах непродуктивных горизонтов. Аналогично распределение частот встречаемости концентраций йода свыше 10 мг/л (соответственно 58,38—51,52 и 31,80—35,93%). В два раза выше оказались и средневзвешенные содержания йода в пластовых водах нефтяных залежей бассейнов палеозойской складчатости по сравнению с водами непродуктивных горизонтов (17,14 и 8,16 мг/л). Обращает на себя внимание очень низкое (~5 мг/л) средневзвешенное содержание йода в подземных водах газовых месторождений бассейнов палеозойской складчатости, а также малая частота (~16%) концентраций элемента свыше 10 мг/л.

Резко различается распределение йода в подземных водах и рассолах бассейнов областей мезо-кайнозойской складчатости, для которых характерны (в большинстве случаев) весьма напряженные геотермические режимы, процессы жесткого термоллиза РОВ и современного нефтегазообразования. Средневзвешенное содержание йода в пластовых водах нефтяных месторождений здесь оказалось меньшим (27,37 мг/л), чем в водах нефтегазоносных бассейнов этого возраста (36,34 мг/л) в целом. Почти в два раза превышает величину содержания йода в водах нефтяных залежей средневзвешенное для вод и рассолов непродуктивных (!) горизонтов (54,19 мг/л). Неожиданно очень высоким по сравнению с бассейнами областей палеозойской складчатости оказалось средневзвешенное содержание йода в подземных водах газовых месторождений (~41 мг/л), а также частости концентраций свыше 10 мг/л в водах и рассолах непродуктивных и продуктивных горизонтов, нефтяных и газовых скоплений (92,68—100%).

Таким образом, результаты выполненных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Почти повсеместное присутствие йода в подземных водах нефтегазоносных бассейнов, а также близость геохимических и термобарических условий формирования нефти и йода вследствие разрушения рассеянного в породах органического вещества позволяет считать йод одним из важнейших показателей единого процесса нефтегазойодообразования, имевшего место или протекающего в настоящее время в недрах того или иного района.

2. Общий характер распределения йода в разрезе молодых нефтегазоносных бассейнов областей мезо-кайнозойской складчатости свидетельствует о современных (или имевших место в недалеком прошлом) процессах жесткого термоллиза РОВ, в результате которых продуцируются газообразные углеводороды, нефть и другие продукты, причем рассеяние углеводородов и йода в верхних частях гидрогеологических разрезов компенсировано их продуцированием в нижних. Существованием устойчивых потоков рассеяния продуктов жесткого термоллиза РОВ, в том числе йода, объясняется отсутствие достаточно четких коррелятивов в системе пластовых вод бассейнов этого возраста, что не позволяет рассматривать йод в качестве прямого показателя при поисках здесь залежей нефти (при любых концентрациях элемента в подземных водах). Судя по высоким средневзвешенным (по частости) содержаниям йода в подземных водах газовых залежей, более перспективным представляется использование йода с целью прогнозирования газоносности локальных структур.

3. Зафиксированное нами в разрезе бассейнов областей докембрийской и палеозойской складчатости общее обога-

щение йодом подземных вод и рассолов продуктивных горизонтов по сравнению с непродуктивными позволяет использовать материалы о распределении элемента в гидрогеохимических разрезах в качестве прогностических при оценке перспектив нефтегазоносности древних, интенсивно дегазированных бассейнов, содержащих рассолы с минерализацией до 400—450 г/л. При минерализации свыше 450 г/л в связи с резким разубоживанием концентраций (см. табл. 20) использование йода как нефтепоискового критерия затруднительно.

ВЫВОДЫ

Подземные воды и рассолы являются ценнейшим полезным ископаемым и имеют огромное практическое значение. Помимо использования подземных вод в качестве одного из главнейших продуктов, необходимых для жизнедеятельности человека и всего живого, помимо применения их в технике и промышленности в качестве теплоносителя и источника энергии подземные воды широко используются для извлечения из них ряда важных для промышленности веществ. Из числа извлекаемых из подземных вод и рассолов элементов большое значение в настоящее время приобрел йод.

В результате полевых, лабораторных и экспериментальных исследований, комплексного анализа и обобщения материалов по гидрогеологии районов распространения йодных вод и рассолов в книге:

1. Впервые детально охарактеризована открытая автором новая в СССР Западнокопетдагская провинция высококонцентрированных йодных вод.

2. Установлены глобальные закономерности распространения йодных подземных вод:

а) Высококонцентрированные йодные подземные воды и рассолы связаны с крупными переуглубленными геологическими структурами (межгорные и внутриплатформенные впадины, предгорные и эпиплатформенные прогибы). В бассейнах с максимальной мощностью осадочных образований до 1 км подземные воды с концентрацией йода свыше 10 мг/л практически отсутствуют. С увеличением мощности осадочных пород частота встречаемости вод с высоким содержанием йода постоянно возрастает. Так, сумма частостей концентраций йода свыше 15 мг/л для бассейнов с мощностью осадочных пород 1—2 км составляет 4,36%, 2—3 км — 5,10, 3—4 км — 16,01, 4—5 км — 26,86, 5—7 км — 51,49 и 7—10 км — 72,38%. Примечательно резкое, почти в два раза, увеличение частоты встречаемости высококонцентрированных (>15 мг/л) йодных вод в бассейнах с мощностью осадочной

толщи 5—7 км по сравнению с бассейнами, мощность осадочных пород в пределах которых не превышает 4—5 км.

С увеличением мощности осадочных образований в разрезе бассейнов возрастают средневзвешенные (по частоте встречаемости) содержания йода в подземных водах (от 2,9 мг/л при мощности 1 км до 45,20 мг/л при мощности 7—10 км), а также абсолютно максимальные концентрации элемента (соответственно от 10 до 1400 мг/л).

б) Температура — один из важнейших факторов, способствующих высвобождению йода и накоплению его в подземных водах. В бассейнах, в разрезе которых максимальные температуры по поверхности кристаллического фундамента не превышают 100—125 °С, высококонцентрированные йодные воды практически не встречаются. Средневзвешенные (по частоте) концентрации йода в подземных водах здесь варьируют от 2,85 до 10,83 мг/л, а сумма частостей концентраций свыше 15 мг/л не превышает 13,48%.

Подземные высококонцентрированные йодные воды тяготеют к бассейнам с температурой по поверхности кристаллических оснований свыше 125 °С. Средневзвешенные концентрации водорастворенного йода здесь варьируют от 20,17 до 54,72 мг/л, а сумма частостей концентраций свыше 15 мг/л достигает 43,28—75,21%.

в) Скопления и месторождения высококонцентрированных йодных вод связаны с крупными гидрогеологическими структурами, отличающимися значительной мощностью осадочных образований, т. е. с такими структурами, само строение которых предопределяет возможность существования в их разрезе гидродинамических режимов замедленного и весьма замедленного водообмена и, кроме того, устойчивых равновесий, при которых рассеяние йода в верхних частях гидрогеологических разрезов компенсировано его продуцированием в нижних.

Указанные закономерности распространения йодных вод установлены в результате направленного геолого-гидрогеологического, геохимического и статистического анализа фактических данных о распределении элемента в подземных водах и рассолах обширной группы разновозрастных и разнотипных гидрогеологических, в том числе нефтегазоносных бассейнов, что свидетельствует о достоверности и глобальном характере этих закономерностей.

3. Выявлено и охарактеризовано пять механизмов концентрирования йода в подземных водах и формирования йодных вод:

а) Обогащение подземных вод йодом за счет иловых вод бассейнов осадконакопления. Иловые воды имеют определяющее значение в создании первичного фона концентраций

этого элемента в подземных водах осадочных толщ. И хотя в настоящее время трудно судить о величине фоновых концентраций, создающихся за счет иловых вод, представляется несомненным, что именно они являются первым звеном в цепи последующих процессов обогащения (или обеднения) подземных вод йодом.

б) Мобилизация йода структурированными пластовыми водами. Формирование высококонцентрированных йодных вод связано с выщелачиванием йода из органо-минерального комплекса пород движущимися пластовыми водами, а также с «растворением под давлением». Процессы накопления элемента интенсифицируются в присутствии водорастворенных органических веществ и с повышением температуры подземных вод, а сохранение высоких концентраций йода возможно в гидродинамических условиях, близких к застойным. Мобилизация йода движущимися пластовыми водами наиболее эффективна в разрезе песчано-глинистых образований и наименее — в разрезе карбонатных, для которых важнейшим условием высвобождения и миграции йода является наличие высоких температур.

в) Мобилизация йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями. Процессы мобилизации йода в соответствии с указанным механизмом имеют место в разрезе переуглубленных геологических структур, для которых характерны близ- и надкритические (для воды и рассолов) температуры в нижних частях осадочных толщ (Азово-Кубанская впадина, Южно-Каспийская мегавпадина с ее западным и восточным бортами, депрессии Сахалина и Японии, Калифорнии и Мидконтинента США и др.). Концентрирование йода в структурированных водных растворах верхних частей гидрогеологических разрезов осуществляется по механизму инъецирования и конденсации газожидкостных смесей с последующим растворением и перераспределением йода в водных массах.

Как следует из установленных закономерностей распространения высококонцентрированных йодных вод, мобилизация йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями является важнейшим механизмом накопления элемента в подземных водах.

г) Накопление йода в подземных водах за счет йодсодержащих компонентов нефти. Принципиальная возможность поступления йода из нефтей в подземные воды (и наоборот) доказана экспериментально (Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина и др.). Однако существование в природе подземных вод с содержанием йода, в 7—80 раз превышающим его максимальные содержания в нефти, свидетельствует о том, что нефть и нефтяные месторождения не являются основным источником

поступления йода в подземные воды и не играют заметной роли в формировании залежей йодных вод.

д) Принципиальная возможность накопления abiогенно-го йода — одного из продуктов дегазации мантийного вещества — в глубинных водах осадочных толщ сомнений не вызывает. Количественная же оценка доли «неорганического» йода в составе подземных вод в настоящее время затруднительна.

4. Охарактеризованы основные черты гидрогеохимии йода. В результате анализа распределения йода в различных по минерализации и ионному составу подземных водах и рассолах установлено:

а) Содержание йода варьирует в очень широких пределах — от следов до 450—1400 мг/л, или $(3,86—12,7) \cdot 10^{-2}\%$. Наиболее обогащены йодом подземные воды и рассолы нефтегазоносных бассейнов. Средневзвешенное (по частоте встречаемости) содержание йода в подземных водах здесь составляет 18,24 мг/л. В зависимости от возраста бассейнов эта величина изменяется и составляет в подземных водах и рассолах бассейнов областей докембрийской складчатости 14,76 мг/л, палеозойской — 12,45 и мезо-кайнозойской складчатости — 36,34 мг/л.

Минерализация йодсодержащих вод и рассолов различна — от первых граммов в литре (Западно-Туркменская впадина, площади Овал-Товал, Банкали и др.) до 400—450 мг/л (Припятская впадина) и выше.

Максимальные из известных в настоящее время концентрации водорастворенного йода связаны с подземными водами и рассолами с минерализацией 20—180 г/л (Западный Копет-Даг, Барсакельмесская впадина, Анадарко). Впервые установлена тенденция накопления йода в водных растворах с минерализацией 10—40 и 280—380 г/л, причем первый интервал минерализации связан плавным снижением средневзвешенных (по частоте) концентраций йода с минерализацией 90 г/л, второй — с минерализацией 480 г/л.

б) Наиболее значительные концентрации йода связаны с подземными водами и рассолами, в анионном составе которых доминирует хлор. В районах с напряженным геотермическим режимом второе место в анионной части йодных вод обычно принадлежит гидрокарбонат-иону (до 1—20% мг-экв).

Соотношению между содержаниями йода и сульфат-иона в подземных водах всех без исключения бассейнов свойственна обратная зависимость. Аналогичная зависимость устанавливается и между содержаниями йода и «небиогенного» брома.

Все известные в настоящее время подземные воды и рассолы с высокими и высочайшими концентрациями йода отличаются преобладанием натрия в составе катионов (Западный Копет-Даг, Барсакельмесская впадина, Южный Канто, Ана-

дарко). При минерализации рассолов свыше 360—380 г/л, при которой относительные содержания натрия резко уменьшаются вследствие накопления кальция и магния, начинает проявляться тенденция к обеднению подземных рассолов йодом (по величине средневзвешенных концентраций).

Постоянными компонентами йодсодержащих подземных вод и рассолов являются бор, фтор, алюминий, кремний, марганец, закисное железо, никель, медь, цинк, мышьяк, барий, ртуть, свинец. По набору всех перечисленных элементов йодные воды близки термальным водам, газоконденсатам и эксгаляциям областей современного вулканизма.

в) Йод, растворенный в подземных водах, устойчив в широком диапазоне окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий среды. С их изменением меняются только формы его существования в водных растворах. Систематизированный автором материал показал, что высокие концентрации йода встречаются в подземных водах и рассолах с рН от 3,5—5 до 8—9. Однако большая часть высококонцентрированных йодных вод, в том числе вод промышленного значения, отличается сравнительно узким диапазоном рН — в пределах 6,5—7,5.

г) Большая часть йода в подземных водах находится в виде минеральных форм, меньшая связана с водорастворенным веществом в виде устойчивых и неустойчивых (летучих) форм.

5. Показано, что большая часть йода, растворенного в подземных водах, обязана своим происхождением деструктивному разрушению сложных йодсодержащих органических соединений РОВ. Впервые установлено, что на первых, низкотемпературных (до 65—100 °С), этапах преобразования горных пород и связанного с ними органического вещества значительная часть йода поступает в подземные воды в результате разрушения гуминовых кислот и гуминов, последующим высокотемпературным этапам свойственно продуцирование этого элемента вследствие структурной деградации крупных молекул неомыляющегося органического вещества нерастворимого остатка и битумоидов.

6. Впервые показано, что почти повсеместное присутствие йода в подземных водах и рассолах нефтегазоносных бассейнов, а также близость геохимических и термобарических условий формирования нефти и йода в результате разрушения рассеянного в породах органического вещества позволяют считать йод одним из важнейших показателей процессов нефтегазойодообразования, имевших место или протекающих в настоящее время в недрах того или иного района.

Обоснованы принципы использования водорастворенного йода в качестве нефтепоискового критерия в интенсивно дега-

зированных бассейнах областей докембрийской и палеозойской складчатости. Затруднительно использование йода в качестве показателя наличия залежей нефти в разрезе бассейнов областей мезо-кайнозойской складчатости. В бассейнах этого возраста высокие концентрации водорастворенного йода в первую очередь следует рассматривать как свидетельство перспектив газоносности локальных структур.

7. На основании установленных глобальных закономерностей распространения и формирования йодных вод разработан метод прогнозирования промышленной йодносности подземных вод. Близость термобарических условий формирования йода и нефти в результате жесткого термолита РОВ дает основание полагать, что установленные для йода глобальные закономерности распределения его в подземных водах могут оказаться близкими характеру распространения углеводородов (нефть и газ).

ЛИТЕРАТУРА

- Абельсон Ф. X. В кн.: Геохимические исследования. ИЛ, М., 1961.
- Агаларов М. С. Гидрогеохимия основных месторождений Азербайджана. Азернефтнешр, Баку, 1960.
- Александрова Л. Н. В кн.: Докл. сов. почвоведов к VII Междунар. конгрессу в США. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Алиева Г. А. В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. «Наука и техника», Минск, 1968.
- Альтовский М. Е. В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, вып. 20. Госгеолтехиздат, М., 1962.
- Альтшулер П. Г. Геохимия подземных вод Припятского нефтегазозоносного бассейна. Автореф. канд. дис. Минск, 1974.
- Аманов С. Акчагыльские отложения Прибалханского района и их нефтегазоносность (Западный Туркменистан). Туркменское изд-во, Ашхабад, 1964.
- Аммосов И. И., Горшков В. И. В кн.: Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования. М., 1971.
- Амурский Г. И., Крымус В. Н., Шелегова И. Ф. В кн.: Тектоника Туркмении. «Наука», М., 1966.
- Анциферов А. С. и др. Гидрогеология Иркутского нефтегазозоносного бассейна. Вост.-Сиб. книжн. изд-во, Иркутск, 1971.
- Афанасьев Г. Д. и др. Докл. АН СССР, т. 202, № 2, 1972.
- Бабалян Г. А. Физико-химические процессы в добыче нефти. «Недра», М., 1974.
- Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
- Бабошина О. А. В кн.: Прогнозирование нефтегазоносности по гидрогеологическим данным. Тр. ВНИГРИ, вып. 338. Л., 1973.
- Бакиров А. А., Варенцов М. И., Бакиров Э. А. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран. «Недра», М., 1971.
- Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Балашов Л. С., Зайцев И. К., Овчинников А. М. В кн.: Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. Доклады и тезисы. ВСЕГИНГЕО, М., 1968.
- Балашов Л. С., Павленко Г. К. В кн.: Вопросы изучения месторождений промышленных, термальных и минеральных вод и оценки их ресурсов. Тр. ВСЕГИНГЕО, вып. 64. М., 1973.

- Барс Е. А. Гидрогеохимические исследования при поисках нефтяных месторождений (гидрохимическая съемка). Тр. Ин-та нефти АН СССР, т. 9. М., 1958.
- Барташевич О. В. Геохимия рассеянного органического вещества мезозойских и кайнозойских отложений Туркмении в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности. Автореф. канд. дис. Ашхабад, 1964.
- Барташевич О. В., Кудельский А. В. Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, № 3, 1963.
- Барташевич О. В., Редин Г. В. В кн.: Геология и полезные ископаемые Туркмении, вып. 5. Изд-во Ылым, Ашхабад, 1969.
- Барташевич О. В. и др. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 6, 1969.
- Батыршин М. М., Антонов Г. И. В кн.: Геология и полезные ископаемые Туркмении, вып. 7. Ашхабад, 1972.
- Башарина Л. А. Бюлл. Камчатской вулканолог. станции, № 29. Изд-во АН СССР, М., 1958.
- Бедер Б. А. Уч. зап. САИГИМС, вып. 5. Ташкент, 1961.
- Бердичевский М. Н. и др. Изв. АН СССР, серия «Физика Земли», № 2, 1971.
- Бердичевский М. Н. и др. В кн.: Строение земной коры и верхней мантии морей и океанов. «Наука», М., 1973.
- Бескровный Н. С., Гемп С. Д., Шварц Т. В. Глубинные разломы Западной Туркмении и их роль в формировании нефтяных залежей. Гостехиздат, Л., 1963.
- Беус А. А., Соболев Б. П. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Бишай Насри Заки. Подземные промышленные воды западного побережья Суэцкого залива. Автореф. канд. дис. М., 1965.
- Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. «Недра», М., 1969.
- Богданов Г. Я. Изв. вузов, Геология и разведка, № 10, 1969.
- Богомолов А. И. В кн.: Генезис нефти и газа. «Недра», М., 1967.
- Богомолов Г. В. и др. Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазоносной области. «Недра», М., 1967.
- Богомолов Г. В., Lupинович Ю. И., Кислик В. З. Докл. АН БССР, т. XII, № 4, 1968.
- Богомолов Г. В. и др. Геохимия, № 6, 1971а.
- Богомолов Г. В. и др. Гидрогеология, геохимия и геотермия геологических структур. «Наука и техника», Минск, 1971б.
- Богомолов Г. В., Цыбуля Л. А., Атрощенко П. П. Геотермическая зональность территории БССР. «Наука и техника», Минск, 1972.
- Богомолов Г. В., Кудельский А. В., Колодий В. В. Докл. АН СССР, т. 212, № 4, 1973.
- Бондаренко С. С. Тр. МГРИ, т. 35. М., 1959.
- Бондаренко С. С. Изв. вузов, Геология и разведка, № 4, 1961.
- Бордовский О. К. В кн.: Генезис нефти и газа. «Наука», М., 1967.
- Борзасекоев Л. Г. Рассолы Каракумского гидрогеологического бассейна. Автореф. канд. дис. Ашхабад, 1972.
- Борисов А. А., Федынский В. В. В кн.: Активированные зоны земной коры, новейшие тектонические движения и сейсмичность. «Наука», М., 1964.

- Бугельский Ю. Ю. и др. Докл. АН СССР, т. 184, № 5, 1969.
- Буланов К. П. Бюлл. Всесоюз. ин-та галургии, № 2, 1939.
- Бунакова Г. В. Уч. зап. ГосНИ бальнеол. ин-та на КМВ, вып. 2 (30), 1959.
- Бунакова Г. В. В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. «Наука и техника», Минск, 1968.
- Быкова Е. Л. и др. Советская геология, № 10, 1969.
- Быкова Е. Л., Мелькановицкая С. Г., Швецов В. М. Советская геология, № 7, 1971.
- Валяшко М. Г. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. «Наука», М., 1965.
- Валяшко М. Г., Жеребцова И. К., Лаврова А. Н. Геохимия, № 5, 1969.
- Варенцов М. И., Суворов П. Г. В кн.: Геология и полезные ископаемые Средней Азии. Изд-во АН СССР, М., 1940.
- Вассоевич Н. Б. В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. «Недра», М., 1972.
- Вернадский В. И. Собрание сочинений, т. I. Изд-во АН СССР, М., 1954.
- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. IV, кн. 2. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. «Наука», М., 1965.
- Виноградов А. П. Докл. АН СССР, т. 1, № 4, 1934.
- Виноградов А. П. Успехи химии, т. VII, вып. V, 1938.
- Виноградов А. П. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, т. 5. М., 1939.
- Виноградов А. П. Почвоведение, № 7—8, 1945.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, М., 1957.
- Виноградов А. П. Геохимия, № 7, 1962.
- Виноградов А. П. Сведение в геохимию океана. «Наука», М., 1967.
- Воронова Л. Г., Сидоров С. С. Бюлл. вулканолог. станции, № 41. «Наука», М., 1966.
- Воюцкий С. С. Коллоидная химия. М., 1964.
- Гавриленко К. С. та ін. Підземні води західних областей України. «Наукова думка», Київ, 1968.
- Галян Л. Д. Исследование условий накопления и распространения йода в подземных водах донеогеновых отложений равнинного Крыма. Автореф. канд. дис. Харьков, 1971.
- Геодекян А. А., Макаренко Ф. А. В кн.: Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. «Наука», М., 1967.
- Геология и минеральные ресурсы Японии. ИЛ, М., 1961.
- Гидрогеология СССР, т. XXIV. Остров Сахалин. «Недра», М., 1972.
- Гильманова Д. А. Окисление йод-иона в буровых водах. Автореф. канд. дис. Л., 1973.
- Глубинный тепловой поток Европейской части СССР. «Наукова думка», Киев, 1974.
- Глушко и др. Геология нефти и газа, № 10, 1974.
- Гогришвили П. В., Каркарашвили М. В., Цицишвили Е. Д. Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, т. 15, 1961.
- Голева Г. А. В кн.: Проблемы геохимии, вып. 1. Изд-во Львов. универс., Львов, 1959.

- Голева Г. А. В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. «Недра», М., 1964.
- Гольдшмидт В. М. В кн.: Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, М.—Л., 1938.
- Гордиевич В. А. и др. Гидрогеология Крыма и перспективы его нефтегазоносности. Изд-во АН УССР, Киев, 1963.
- Гребенщиков И. В. Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 1939.
- Гуляева Л. А. Докл. АН СССР, нов. серия, т. 30, № 6, 1951.
- Гуляева Л. А. Геохимия терригенных отложений девона Урало-Поволжья. Автореф. докт. дис. М., 1953.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Геохимия, № 4, 1962.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. В кн.: Химия земной коры, т. II. «Наука», М., 1964.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей, стр. 5. М., 1971а.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей, стр. 77. М., 1971б.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С., Лыгалова В. Н. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971.
- Гуляева Л. А., Ковалева Т. А. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971.
- Гуляева Л. А., Глезер В. Г., Тихомиров В. И. В кн.: Миграция нефти и газа и газожидкостное равновесие в газонефтяных системах при высоких давлениях. М., 1972.
- Гуревич М. С. В кн.: Проблема нефтегазоносности Средней Азии. Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 46, вып. 2. Гостоптехиздат, Л., 1961.
- Гуревич В. И. Изв. вузов, Геология и разведка, № 7, 1963.
- Гуревич М. С. В кн.: Формирование подземных вод артезианских бассейнов. Тезисы докладов. Географ. общ-во СССР. Л., 1968.
- Гуревич М. С. В кн.: Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Госгеолтехиздат, М., 1956.
- Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. «Недра», Л., 1972.
- Гурский Ю. Н., Гуляева Л. А. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971.
- Гуцало Л. К. Докл. АН УССР, № 5, 1964.
- Дальян И. Б., Сыдыков Ж. С. Вестн. АН КазССР, № 9, 1962.
- Дарер Р. С., Мазурова А. Л., Мун А. И. Изв. АН КазССР, серия техн. и хим. наук, вып. 4, 1966.
- Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. «Мир», М., 1967.
- Денисович Б. П. Азерб. нефт. хоз., т. 7, № 3, 1927.
- Денисович Б. П. Йод и его производство. ГОНТИ, М., 1938.
- Дерпгольц В. Ф. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1962.
- Джибути С. С. Геотермические условия подземных вод Западно-Туркменского нефтегазоносного бассейна. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Дзоценидзе Г. С. Геология рудных месторождений, № 5, 1972.
- Дмитриев Е. М., Скворцов В. И. Йод. БСЭ, т. 18. М., 1953.
- Добрянский А. В. Химия нефти. Гостоптехиздат, М., 1961.

- Драгоморова М. А. Тр. биогеохим. лабор. АН СССР, т. 7. Изд-во АН СССР, М., 1944.
- Жданов М. А., Карцев А. А. Нефтепромысловая геология и гидрогеология. Гостоптехиздат, М., 1958.
- Жеребцова И. К., Волкова Н. Н. Геохимия, № 7, 1966.
- Забавин В. И. Химия твердого топлива, № 1, 1967.
- Зайдельсон М. И. и др. Гидрогеологические условия формирования и размещения нефтяных и газовых месторождений Волго-Уральской области. «Недра», М., 1973.
- Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Закономерности распространения и формирования минеральных промышленных и лечебных подземных вод на территории СССР. «Недра», М., 1972.
- Зеленов К. К. Бюлл. вулканолог. станций, № 34. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Зорькин Л. М. и др. Геология нефти и газа, № 10, 1974.
- Иткина Е. С. Докл. АН СССР, т. 101, 1955.
- Иткина Е. С. Тр. Ин-та нефти АН СССР, т. 9. Изд-во АН СССР, М., 1958.
- Иткина Е. С., Лыгалова В. Н. В кн.: Геохимия нефти и нефтяных месторождений. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Кадик А. А. В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. «Наука», М., 1965.
- Казинцев Е. А. В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. «Наука и техника», Минск, 1968.
- Казмина Т. И. Тр. КНИГРИ, нов. серия, вып. 57. Геохим., сб. 2—3. Гостоптехиздат, Л., 1951.
- Калугин П. И. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 5, 1964.
- Калабугин Л. А. В кн.: Вопросы гидрохимии природных вод аридной зоны СССР. Ташкент, 1971.
- Каримов А. К., Юлдашев М., Осипова Э. Е. В кн.: Вопросы органической геохимии и гидрогеологии нефтегазовых бассейнов Узбекистана, вып. 4. САИГИМС, Ташкент, 1972.
- Карцев А. А. и др. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, М., 1954.
- Карцев А. А. Тр. Московск. нефт. ин-та, вып. 22. М., 1958.
- Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, М., 1963.
- Карцев А. А., Шугрин В. П. Геохимические методы исследований при поисках нефти и газа. «Недра», М., 1964.
- Карцев А. А. и др. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1971.
- Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений, издание второе. «Недра», М., 1972.
- Катченков С. М. Докл. АН СССР, т. 86, № 4, 1952.
- Каталог минеральных вод СССР. Приложение к карте минеральных вод СССР масштаба 1 : 4 000 000. Тр. ЦНИИ курортологии, М., 1969.
- Киссин И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. «Наука», М., 1964.
- Клубова Т. Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. «Недра», М., 1973.
- Ковда В. А., Славин П. С. Почвенно-геохимические показатели нефтеносности недр. Изд-во АН СССР, М., 1951.

- Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканов А. Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. Изд-во МГУ, М., 1959.
- Ковда В. А., Добровольский Г. В. Советское почвоведение к X Международному конгрессу почвоведов (столетие русского почвоведения). Изд-во МГУ, М., 1974.
- Козин А. Н. Тр. Всесоюзного исслед. и проектн. ин-та «Гипровосток-нефть», вып. 2. Куйбышев, 1959.
- Колодий В. В. Нефтегаз. промышл. Средней Азии, вып. 3—4, 1965а.
- Колодий В. В. Тр. Туркм. филиала ВНИИ, вып. VII. «Недра», М., 1965б.
- Колодий В. В. Гидрогеология плиоценовых отложений Западно-Туркменской нефтегазоносной области. «Недра», М., 1969.
- Колодий В. В. В кн.: Докл. советских геол. к XXIV сессии Междунар. геол. конгресса. Горючие ископаемые. Проблемы геологии и геохимии нефтяных. «Наука», М., 1972.
- Колодий В. В., Кудельский А. В. Гидрогеология горных стран, смежных прогибов и впадин. «Наукова думка», Киев, 1972.
- Колодий В. В., Высочанский И. В. Геология и геохимия горючих ископаемых, вып. 37. «Наукова думка», Киев, 1974.
- Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. «Наукова думка», Киев, 1975.
- Коновалов Г. С. Докл. АН СССР, т. 129, № 4, 1959.
- Коновалова М. М. Органическое вещество почв. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Коновалов В. И. В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. «Наука», М., 1966.
- Коновалов В. И., Ильин В. А. В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций, вып. 2, М., 1971.
- Корренс К. У. В кн.: Физика и химия Земли. ИЛ, М., 1958.
- Корценштейн В. Н. Гидрогеология Бухаро-Хивинской газонефтеносной области. «Недра», Л., 1964.
- Корценштейн В. Н. Гидрогеология нефтегазовых месторождений и разведочных площадей Южного Мангышлака и сопредельных районов Устюрта. «Недра», М., 1972.
- Корчагина Ю. И. В кн.: Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых. «Наука», М., 1973.
- Кравчинский З. Я. Изв. АН ТССР, № 5, 1957.
- Кравчинский З. Я. Докл. АзССР, т. 14, № 8, 1958.
- Кравчинский З. Я. Изв. АН ТССР, № 5, 1959.
- Крайнов С. Р., Королькова М. Х. В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. «Недра», М., 1964.
- Красинцева В. В. Процессы накопления йода в осадочных породах и условия перехода его в раствор. Автореф. канд. дис. М., 1951.
- Красинцева В. В. В кн.: Вопросы изучения курортных ресурсов СССР. Медгиз, М., 1955.
- Красинцева В. В., Борщевский Г. А., Алешина А. К. В кн.: Геохимия подземных вод некоторых районов Туркмении и Узбекистана. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Красинцева В. В., Корунова В. В. В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. «Наука и техника», Минск, 1968.

- Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. «Наука», М., 1968.
- Крестов Г. А. Журнал структурной химии, т. 3, № 2, 1962.
- Кропачев А. П., Спижарский Т. Н., Флоренская Т. В. Советская геология, № 6, 1973.
- Кротова В. А. Гидрогеологические критерии нефтеносности. Гостоптехиздат, Л., 1960.
- Кротова В. А. Гидрогеологические факторы формирования нефтяных месторождений (на примере Предуралья). Гостоптехиздат, Л., 1962.
- Кротова В. А. Советская геология, № 7, 1973.
- Кругликов Н. М. Гидрогеология северо-западного борта Западно-Сибирского артезианского бассейна. «Недра», Л., 1964.
- Крымус В. Н., Соколовский Л. Г., Шабердыев С. Советская геология, № 5, 1970.
- Ксензенко В. И., Стасиневиц А. С. Технология брома и йода. Госхимиздат, М., 1960.
- Кудельский А. В. Тр. Геол. ком. ТССР, вып. 2. Ашхабад, 1964.
- Кудельский А. В., Барташевич О. В. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук. № 3, 1964.
- Кудельский А. В. Гидрогеология Западного Копет-Дага. Автореф. канд. дис. М., 1966а.
- Кудельский А. В. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 3, 1966б.
- Кудельский А. В. В кн.: Материалы юбил. научн.-техн. конфер. геол. службы ТССР. Тезисы. Ашхабад, 1967.
- Кудельский А. В., Қалугин В. П. Тр. Управления геологии СМ ТССР, вып. 5. Ылым, Ашхабад, 1968.
- Кудельский А. В. Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, № 1, 1968а.
- Кудельский А. В. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 5, 1968б.
- Кудельский А. В. В кн.: Гидрогеология и инженерная геология. Ашхабад, 1969а.
- Кудельский А. В. Изв. вузов, Геология и разведка, № 10, 1969б.
- Кудельский А. В. и др. В кн.: Гидрогеология и инженерная геология. Ашхабад, 1969а.
- Кудельский А. В., Кукуева Н. С., Мрыхин А. А. Геология нефти и газа, 12, 1969б.
- Кудельский А. В. Советская геология, № 5, 1970.
- Кудельский А. В., Козлов М. Ф. Геохимия, формирование и распространение йодо-бромных вод. «Наука и техника», Минск, 1970.
- Кудельский А. В., Обморышев К. М. Докл. АН БССР, т. 15, № 11, 1971.
- Кудельский А. В., Акмамедов А., Батыршин М. М. В кн.: Гидрогеология СССР, т. 38. Туркменская ССР. «Недра», М., 1972а.
- Кудельский А. В. и др. В кн.: Гидрогеология СССР, т. 38. Туркменская ССР. «Недра», М., 1972б.
- Кудельский А. В. В кн.: Материалы зонального совещания по гидрогеологии и инженерной геологии. «Наука и техника», Минск, 1972.
- Кудельский А. В. Геология нефти и газа, № 1, 1973а.
- Кудельский А. В. В кн.: Вопросы геологии Белоруссии. «Наука и техника», Минск, 1973б.

- Кудельский А. В. В кн.: Изучение и использование глубинного тепла Земли. «Наука», М., 1973в.
- Кудельский А. В., Макаревич В. Н., Куденко А. Г. В кн.: Проблемы поровых растворов в геологии. «Наука и техника», Минск, 1973.
- Кудельский А. В., Лукашев К. И., Семячко Р. Я. В кн.: Вопросы геологии Белоруссии. РИСО АН БССР. Минск, 1974.
- Кудельский А. В. Докл. АН БССР, т. 18, № 4, 1974.
- Кудельский А. В., Лукашев К. И. Образование и миграция нефти (термобарические аспекты). «Высшая школа», Минск, 1974.
- Кудрявцева Е. И. В кн.: Гидрогеологические исследования в нефтегазоносных бассейнах. Тр. ВНИГРИ, вып. 305. Л., 1971.
- Кудрявцева Е. И. В кн.: Прогнозирование нефтегазоносности по гидрогеологическим данным. Тр. ВНИГРИ, вып. 338. Л., 1973.
- Куликов Г. В. Закономерности распространения и формирования подземных вод Устюрта. Автореф. докт. дис. М., 1974.
- Куприн П. Н., Архипов А. Я. Геология нефти и газа, № 5, 1963.
- Курбанмуратов А. Глубокие воды Юго-Западного Туркменистана и перспективы нефтегазоносности. Изд-во АН ТССР, Ашхабад, 1963.
- Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей. Гостехиздат, М., 1960.
- Лапутъ В. А. Геохимическая характеристика палеозойских отложений Припятской впадины. «Недра», М., 1970.
- Лебедев Л. М. Докл. АН СССР, т. 174, № 1, 1967.
- Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. Докл. АН СССР, т. 184, № 4, 1969.
- Левенсон В. Э. Геохимическая битуминология и ее проблемы, т. 1. Изд-во АН СССР, М., 1960.
- Ломтадзе В. Д. Уч. зап. ЛГУ, т. 29, вып. 2, 1953.
- Лондон Э. Е. В кн.: Сб. рефератов «Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений», вып. 7. М., 1972.
- Лукашев К. И., Маркова А. П., Замяткина А. А. В кн.: Тезисы докладов совещания по изучению геохимических и биогеохимических провинций территории Белорусской ССР. Изд-во АН БССР, Минск, 1960.
- Лукашев К. И., Маркова А. П., Замяткина А. А. Тр. Института геол. наук АН БССР, вып. 3. Изд-во АН БССР, Минск, 1961а.
- Лукашев К. И., Маркова А. П., Жуховицкая А. Л. Докл. АН БССР, т. 5, № 12, 1961б.
- Лукашю К. І., Жухавіцкая А. Л., Замяткіна А. А. Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. навук, № 2, 1962.
- Лукашев К. И., Кудельский А. В., Шиманович В. М. Докл. АН БССР, т. 16, № 12, 1972.
- Львович М. И. Водные ресурсы будущего. «Просвещение», М., 1969.
- Маврицкий Б. Ф. Западно-Сибирский артезианский бассейн. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Максимова С. Н. В кн.: Очередные проблемы происхождения и химической природы битуминозных образований. Тр. ИГН АН СССР, серия генезиса, вып. 1. Изд-во АН СССР, М., 1939.
- Максимова С. Н. В кн.: Геохимия нефти и нефтяных месторождений. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Малинин С. И. Изв. вузов, Геология и разведка, № 12, 1973.

- М а л ы ш е к В. Т. Тр. XVII сессии Междунар. геол. конгр., т. 4. Гостоптехиздат, М., 1940.
- М а л ы ц е в Л. М. Тр. Ин-та геологии АН ТССР, т. 3. Изд-во АН ТССР, Ашхабад, 1960.
- М а л ы к Г. А. та ин. Доп. АН УССР, серия Б, № 1, 1973.
- М а н с к а я С. М., Д р о з д о в а Т. В. Геохимия органического вещества. «Наука», М., 1964.
- М а р к о в а А. П. Тр. Ин-та геол. наук АН БССР, вып. 1. Изд-во АН БССР, Минск, 1958.
- М а р к о в а А. П. Тр. Ин-та геол. наук АН БССР, вып. 2. Изд-во АН БССР, Минск, 1960.
- М а р к о в а А. П., Ф и л о н о в В. А. В кн.: О геологическом строении и перспективах нефтегазности Припятской впадины. Изд-во ЦНИИ ТЭНефтегаз, М., 1964.
- М а р х и н и н Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. «Наука», М., 1967.
- М а р ч е н к о В. И. О неоме Восточного Копет-Дага и возрасте гипсоносной толщи. Тр. ВСЕГЕИ, вып. 2. Гостоптехиздат, Л., 1952.
- М а р ч е н к о В. И. Неомом Копет-Дага. Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 78. Гостоптехиздат, Л., 1962.
- М а х н а ч А. С. и др. Литология и геохимия девонских отложений Припятского прогиба в связи с их нефтеносностью. «Наука и техника», Минск, 1966.
- М а х н а ч А. С. и др. Литология и нефтеносность семилукских отложений Припятского прогиба. «Наука и техника», Минск, 1971.
- М а х о н У. А. Дж. В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. «Мир», М., 1965.
- М е х т и е в Ш. Ф. Уч. зап. Азерб. универ., № 3, 1959.
- М е х т и е в Ш. Ф. и др. Докл. АН АзССР, т. 22, № 9, 1966.
- М и з и п о в Н. В. В кн.: Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. «Недра», М., 1971.
- М о х н а ч В. О. Соединения йода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1962.
- М у н А. И., Б е к т у р о в А. Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана. «Наука», Алма-Ата, 1971.
- Н а з а р о в Н. О. Грязевые вулканы Кеймир-Чикишлярского района Юго-Западного Туркменистана. Туркмениздат, Ашхабад, 1957.
- Н и к а н о р о в А. М. Советская геология, № 10, 1966.
- Н и к а н о р о в А. М., М а н д р ы к и н И. П. В кн.: Материалы по геологии мезозоя Восточного Предкавказья. «Недра», М., 1970.
- Н и к а н о р о в А. М., К у з н е ц о в а Н. А. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971.
- Н и к а н о р о в А. М. В кн.: Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971а.
- Н и к а н о р о в А. М. Исследования в области гидрогеологии нефтяных месторождений (на примере мезозоя северо-восточного Кавказа). Автореф. докт. дис. Баку, 1971б.
- Н и к а н о р о в А. М., К у з н е ц о в а Н. А. В кн.: Материалы изучения мезозойских залежей нефти Восточного Предкавказья. Чечено-Ингуш. книжн. изд-во, Грозный, 1971.
- Н и к а н о р о в А. М. и др. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений Центрального и Восточного Предкавказья. «Недра», М., 1972.

- Никаноров А. М., Шалаев Л. Н. Геология нефти и газа, № 1, 1973.
- Нуднер В. А., Резник А. Д. В кн.: Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. «Наука», М., 1971.
- Нурiev А. Н., Шик Э. И., Абдулаева Р. С. Геохимия, № 11, 1970.
- Нурiev А. Н. Распределение редких и рассеянных элементов в водах и осадочных породах нефтяных месторождений Азербайджана. Автореф. докт. дис. Баку, 1972.
- Обморышев К. М. Докл. АН БССР, т. 13, № 8, 1969.
- Озерова Н. А. и др. Геология рудных месторождений, т. 16, № 4, 1974.
- Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Введение в элементоорганическую химию. «Наука и техника», Минск, 1973.
- Остапеня П. В. В кн.: Тезисы докладов Совещания по изучению геохимических и биогеохимических провинций территории Белорусской ССР. Изд-во АН БССР, Минск, 1960.
- Павлова Г. А., Шишкина О. В. Геохимия, № 7, 1973.
- Пацов В. В. В кн.: Проблемы тектоники Припятского прогиба. «Наука и техника», Минск, 1974.
- Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. «Недра», М., 1972.
- Перес Жан-Мари. Жизнь в океане. Гидрометеиздат, Л., 1969.
- Пинскер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. «Наука», М., 1966.
- Плотников Н. А. Тр. МГРИ, т. 35. М., 1959.
- Поливанова А. И. Тр. ВНИИГАЗ, вып. 27 (35). М., 1967.
- Поливанова А. И. В кн.: Генезис минеральных и термальных вод. Докл. сов. геологов на Междунар. геол. конгр., 33-я сессия. «Наука», М., 1968.
- Порфирьев В. Б. Советская Азия, М., 1933.
- Порфирьев В. Б. Соц. хоз. Туркмении, № 1. Ашхабад, 1934.
- Пэк А. А. О динамике ювенильных растворов. «Недра», М., 1968.
- Равикович Х. А. Геология нефти и газа, № 11, 1962.
- Распопов М. П. В кн.: Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Тр. ВСЕГЕИ, т. 61. Гостехиздат, Л., 1961.
- Распопов М. П. В кн.: Гидрогеохимические и гидрогеологические методы поисков полезных ископаемых. Тезисы докладов. Геогр. об-во СССР, Л., 1967.
- Рачилский М. З. Тр. Азерб. фил. ВНИИГАЗ, вып. 1. Баку, 1968.
- Розанова И. М. В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. КНИИОЭНГ, М., 1967.
- Розен Б. Я. Адсорбция йода из подземных соленых вод и рассолов активированным углем. Автореф. канд. дис. М., 1943.
- Розен Б. Я. Докл. АН СССР, т. 81, 1951.
- Розен Б. Я. Тр. ВНИИГ, т. 36, 1959.
- Розен Б. Я. Геохимия йода и брома. «Недра», М., 1970.
- Романюк А. Ф., Швай Л. П. В кн.: Вопросы геологии нефтегазоносных районов Украины. Гостехиздат, М., 1963.

- Романюк А. Ф. В кн.: Вопросы геологии нефтегазоносных районов Украины. Гостоптехиздат, М., 1963.
- Ронов А. Б. и др. Докл. АН СССР, т. 106, № 2, 1955.
- Садьков Л. З. В кн.: Геология и калиеносность Сибирской платформы и других районов соленакпления СССР. «Недра», М., 1970.
- Салаи А. В кн.: Химия земной коры, т. 2 «Наука», М., 1964.
- Седельников Г. С., Андриясова Г. М. Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, № 4, 1968.
- Селецкий Ю. Б. В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. «Недра», М., 1964.
- Селецкий Ю. Б. В кн.: Вопросы геохимии подземных вод, вып. 20. ВСЕГИНГЕО, М., 1969.
- Селецкий Ю. Б. В кн.: Органические вещества и микрофлора подземных вод и их нефтепоисковое значение, вып. 26. ВСЕГИНГЕО, М., 1970.
- Селецкий Ю. Б., Швецов В. М. В кн.: Органические вещества подземных вод и их значение в миграции и концентрации химических элементов. ВСЕГИНГЕО, М., 1970.
- Селецкий Ю. Б. и др. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах. «Недра», М., 1973.
- Селиванов Л. С. Тр. биогеохим. лабор. АН СССР, т. 5. Изд-во АН СССР, М., 1939.
- Селиванов Л. С. Тр. биогеохим. лабор. АН СССР, т. 7. Изд-во АН СССР, М., 1944.
- Семенович В. В. Изв. АН ТССР, № 5, 1957.
- Семенович В. В. В кн.: Геология и нефтегазоносность юга СССР. Туркменистан и Западный Казахстан, вып. 5. Гостоптехиздат, Л., 1960.
- Семенович В. В., Соколовский Л. Г. Изв. АН ТССР, серия физ.-техн. и геол. наук, № 6, 1964.
- Семенов А. Ф., Кудельский А. В., Фартуков М. М. Советская геология, № 8, 1971.
- Серафимова Е. К. Бюлл. вулканолог. станции, № 42. «Наука», М., 1966.
- Серебряков О. И., Тронько И. В. Геология нефти и газа, № 9, 1969.
- Славянова Л. В., Галицын М. С. Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. «Недра», М., 1970.
- Смирнов С. И. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геологии, т. XII (3), 1967.
- Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. «Недра», М., 1974.
- Смолко Г. И. Боя-Даг, Монжуклы, Нефтедаг (йодистые источники Западной Туркмении). Тр. Главн. геол. управл. М., 1932.
- Соколов В. А. В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. «Недра», М., 1972.

- Соколовский Л. Г. Изв. АН СССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 4, 1966.
- Соколовский Л. Г., Седлецкий В. И. Советская геология, № 7, 1970.
- Справочник химика, т. 3. Химия. М.—Л., 1965.
- Стырикович М. А., Хохлов Л. К. Теплоэнергетика, № 2, 1957.
- Сугавара К. В кн.: Проблемы геохимии. «Наука». М., 1965.
- Сулин В. А. и др. Материалы по геологии, гидрогеологии и разведочным работам Верхне-Чусовского района Пермской области. Нефтеиздат, М., 1933.
- Сулин В. А. и др. Материалы по геологии, гидрогеологии и разведочным работам Верхне-Чусовского района. ОНТИ, 1935.
- Сулин В. А. В кн.: Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. Изд-во АН СССР, М., 1939.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, М., 1946.
- Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, М., 1948.
- Султанходжаев А. Н., Зиган Ф. Г. В кн.: Вопросы гидрохимии природных вод аридной зоны СССР. Ташкент, 1971.
- Султанходжаев А. Н. Ферганский артезианский бассейн. Изд-во ФАН, Ташкент, 1972.
- Тамразян Г. П. Уч. зап. Азерб. гос. универс., серия геол.-географ. наук, № 6, 1961.
- Тердовидов А. С., Чупис Н. Е. Геохимия, № 11, 1971.
- Тумарев К. К., Шувалов П. Е. Геология нефти и газа, № 3, 1968.
- Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления в нефтяных и газовых месторождениях. Гостоптехиздат, М., 1960.
- Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления и геогидродинамические системы. «Недра», М., 1966.
- Уайт Д. Е. В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. «Мир», М., 1965.
- Уайт Д. Е., Уоринг Г. А. В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. «Мир», М., 1965.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1. ОНТИ, М., 1933.
- Ферсман А. Е. Избр. труды, т. 5. Изд-во АН СССР, М., 1959.
- Филлиппи Дж. Т. В кн.: Органическая геохимия, вып. 2. «Недра», М., 1970.
- Флерова Л. И. Условия формирования йодных вод в отложениях мезозоя Западно-Сибирского артезианского бассейна. Автореф. канд. дис. М., 1968.
- Хан Д. В. Докл. АН СССР, т. 31, № 3, 1951.
- Хант Д. М. В кн.: Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти. Гостоптехиздат, М., 1962.
- Хант Дж. В кн.: Органическая химия, вып. 3. «Недра», М., 1971.

- Хасанов А. С., Калабугин Л. А. В кн.: Вопросы гидрохимии при-
родных вод аридной зоны СССР. Ташкент, 1971.
- Хитаров Н. И. и др. *Геохимия*, № 5, 1959.
- Ходжакулиев Я. А. Каракумская и Амударьинская нефтегазоносные
области. *Гидрогеология. «Туркменистан»*, Ашхабад, 1966.
- Хухия В. И. Тр. Тбилисского гос. универс., т. 54, 1954.
- Чахмачев В. А., Виноградова Т. Л. *Геохимия*, № 7, 1972.
- Чемоданов В. С. В кн.: Генезис нефти и газа. «Недра», М., 1967.
- Четверикова О. П. и др. В кн.: *Геохимический сборник*, 4. Тр.
ВНИГРИ, вып. 98. М., 1971.
- Чухров Ф. М. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, М., 1955.
- Швай Л. П. Подземные воды Днепровско-Донецкой впадины в связи
с нефтегазоносностью. «Недра», М., 1973.
- Шварцев С. Л. Изв. вузов. Геология и разведка, № 8, 1971.
- Швец В. М. и др. В кн.: Органические вещества подземных вод и их зна-
чение в миграции и концентрации химических элементов. Тр.
ВСЕГИНГЕО, вып. 33. М., 1970.
- Швец В. М., Шилов И. К. В кн.: Вопросы гидрогеохимии. Тр.
ВСЕГИНГЕО, вып. 44. М., 1971.
- Швец В. М. Органические вещества подземных вод (закономерности
распространения, условия формирования, нефтепоисковое значение).
Автореф. докт. дис. М., 1972.
- Шилов И. К. Закономерности распределения и геохимическая связь
органического вещества, йода и брома в подземных водах нефтегазо-
носных бассейнов (на примере Азово-Кубанского и Западно-Туркмен-
ского нефтегазоносных бассейнов). Автореф. канд. дис. М., 1972.
- Шиманович В. М., Махнач А. А. Структурно-химические аспекты
геохимии рассолов Припятской впадины. «Наука и техника», Минск,
1975.
- Шишкина О. В., Павлова Г. А. *Геохимия*, № 6, 1965.
- Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. Геохимия галоген-
ов в морских и океанических осадках и иловых водах. «Наука», М.,
1969.
- Шишкина О. В., Богоявленский А. Н. *Геохимия*, № 5, 1970.
- Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. «Нау-
ка», М., 1972.
- Штогрин О. Д., Тердовидов А. С., Нечипа С. В. Геохімія під-
земних вод Степового Криму та її нафторозшукове значення. «Нау-
кова думка», Київ, 1973.
- Щербаков А. В., Смирнова Г. Н. В кн.: Региональная геотермия
и распространение термальных вод в СССР. «Наука», М., 1967.
- Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. «Наука», М., 1968.
- Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. В кн.: Изу-
чение и использование глубинного тепла Земли. «Наука», М.,
1973.
- Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы тер-
мальных вод. «Наука», М., 1974.

- Щукарев С. А. В кн.: Химия в естественных науках. Изд-во ЛГУ, Л., 1965.
- Щукарев С. А. Неорганическая химия, т. I. «Высшая школа», М., 1970.
- Эль-Кики М. Ф. Изв. вузов, Геология и разведка, № 10, 1964.
- Эсенев М. Э. и др. Закономерности размещения залежей нефти и газа в Юго-Западной Туркмении. «Недра», М., 1970.
- Эфендиев Г. Х., В кн.: Геология Азербайджана. Нерудные полезные ископаемые. Изд-во АН АзССР, Баку, 1957.
- Якуцени В. П. Закономерности формирования залежей гелиеносных газов. Гостоптехиздат, Л., 1963.
- Barkley R. A., Thompson Th. G. Deep Sea Research, 7, № 24, 1960.
- Bathurst R. G. C. Geol. Assoc. London Proc., 81, pt. 3, 1970.
- Bartlett G. A., Greggs R. G. Canadian J. Earth Sci., 7, № 2, pt. 1, 1970.
- Beales F. W. In: Dolomitization and limestone diagenesis. Soc. Econ. Paleont. and Mineral. Spec. Pub. 13, 1965.
- Beck J. Zs. f. Pflanzenernährung, Düngung und Boden-Kunde, 16, 1930.
- Becker V. J., Bennet J. H., Manuel O. K. Chem. Geol., № 9, 1972.
- Bentor Y. K. Chem. Geol., № 4, 1969.
- Bolin B. Internat. J. Air Pollut., 2, № 2, 1959.
- Both H. S., Bidwell R. M. Chem. Rev., 44, 1949.
- Breger I. A. Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, № 4, 1960.
- Brewer P. G., Riley I. P., Culkin F. Nature, 206, № 4991, 1965.
- Case L. C. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 29, № 5, 1945.
- Cauer H. J. f. Landwirtschaft, 77, 251, 1930.
- Cauer H. Balneologie, 5, s. 409, 1938.
- Chatin Ad. C. r. Acad. sci., 30, 352, 1850a.
- Chatin Ad. C. r. Acad. sci., 31, 280, 1850b.
- Chatin Ad. C. r. Acad. sci., 33, 584, 1851.
- Chatin Ad. C. r. Acad. sci., 34, 51, 1852.
- Chatin Ad. C. r. Acad. sci., 82, 128, 1876.
- Clarke F. M., Washington H. S. In: U. S. Dep. Interior Geol. Survey Profess. Paper 127, 1924.
- Closs K. Über das Vorkommen des Iods im Meer und in Meeresorganismen. Oslo, 1931.
- Collins A. G., Egleson G. C. Science, 156, № 3777, 1967.
- Collins A. G. Chem. Geol., № 4, 1969.
- Cordell R. J. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 56, № 10, 1972.
- Cosgrove M. E. Geochim. et Cosmochim. Acta, 34, 1970.
- De Groot K. Sedimentology, 12, № 1—2, 1969.
- Fellenberg Th. Biochim. Z., 152, 116, 1924.
- Filby R. H. Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1965.
- Fisher A. G., Garrison R. E. J. Geol., 75, № 4, 1967.
- Franck E. U. Angew. Chem., 73, № 10, 1961.
- Franck E. U. Endeavour, 27, № 101, 1968.
- Francoise B. Cah. ORSTOM Geol., 4, № 2, 1972.
- Freundler P., Menager V. etc. Bull. Soc. Chim. de France, 37, 1925.

- Geology of Southern California (Ed. R. H. Jahns). San Francisco, 1954.
- Ghelberg N. W. Studii si Cercetari de Endocrinologia. Annual. XIII, 125, 1962.
- Ginsburg R. In: Regional Aspects of Carbonate Deposition (Ed. R. J. le Blanc and J. G. Breeding). Soc. Econ. Paleont. and Mineral. Spec. Pub. 5, 1957.
- Ginsburg R. N., Shinn E. A., Schroeder J. H. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper 115, 1967.
- Glemser O. Angew. Chem., 73, № 24, 1961.
- Goldschmidt V. M. Skrifter Norske Videnskaps-Akademi, Mat.-Naturv. Kl., № 4, 1937, Oslo, 1938.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry (Ed. A. Muir). Oxford. Univ. Press, 1954.
- Gussow W. C. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 38, № 5, 1954.
- Hercus C., Benson W., Carter C. J. of Hygiene, 24, 1925.
- Hiltabrand R. R. Dissert. Abs., № 70—18, 534, 31, № 4, sec. B, 1970.
- Hitchon B., Billings G. K., Klován J. E. Geochim. et Cosmochim. Acta, 35, 1971.
- Hollmann R. Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh., 4, 1962.
- Horn M. K., Adams J. A. S. Geochim. et Cosmochim. Acta, 30, 1966.
- Itano A. T. J. sci. Soil and Nature Japan, 8, 1934.
- Jarvis N. D., Clough E. W., Clark E. D. Publ. Fischer. Univ. Washington, 1, № 6, 1926.
- Johannesson J. K. Nature, 182, 1958.
- Kojima K. Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 1960.
- Krebs W. Sedimentology, 12, № 3—4, 1969.
- Krejci-Graf K., Leipert Th. Z. prakt. geol., H. 8, 1936.
- Krejci-Graf K. Erdöl und Kohle, № 2, 1962.
- Krejci-Graf K. Geophys. Prospecting, 11, 1963.
- Kudel'skiy A. V. Internat. Geol. Review, DC, Am. Geol. Inst., 13, № 3, 1971.
- Lovering T. S. Econ. Geol., 56, № 1, 1961.
- Mabesoone J. M. Geologie en Mijnbouw, 50, № 3, 1971.
- Marotta D., Sica C. Ann. di chim. appl., 23, fac. 6, 1933.
- Mayhew E. J., Heylman E. B. Utah Geol. and Mineral. Survey, Spec. studies 13, 1965.
- Mazzocco P. C. r. Soc. Biol., 1929.
- McCarrison R. etc. Ind. Med. Res., 15, 1927.
- Miller W. J. California through the ages. Los Angeles, 1957.
- Millemán J. D. Science, 153, № 3739, 1966.
- Mitchell J. Soil. sci., 52, 1941.
- Miyake V., Tsunogai S. J. Geophys. Res., 68, № 13, 1963.
- Moisejev A. M. Econ. Geol., 63, № 2, 1968.
- Moret L. C. r. som. Soc. Geol. France, 11 juin, 1935.
- Moret L. Les sources Thermominerales. Paris, 1946.
- Orr J., Leith L. Med. Research. Cons. London, 1929.
- Pierce W. G., Rich E. J. U. S. Geol. Surv. Bull., № 1148, 1962.

- Powers R. W. Am. Assoc. Petrol. Geol., Mem. 1, 1962.
- Pray L. C. Geol. Soc. Amer. Bull., 71, № 12, 1960.
- Price N. B., Calvert S. E. Geochim. et Cosmochim. Acta, 37, № 9, 1973.
- Purser B. H. Sedimentology, 12, № 3—4, 1969.
- Roeber J. Jahrb. des Halleschen Verbandes f. d. Erforsch. d. mitteldeutschen Bodenschätze, N. F., 16, 129, 1938.
- Shaw T. Proc. Roy. Soc., 150, 1959.
- Shinn E. A. Sedimentology, 12, № 1—2, 1969.
- Stocklasa J. Z. Angew. Chem., 40, 1927.
- Sugawara K., Terada K. J. Earth Sci. Nagoya Univ., 5, № 2, 1957.
- Sugawara K. etc. J. Earth Sci. Nagoya Univ., 10, № 1, 1962.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. The Oceans. N. Y., 1942.
- Taylor S. P. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1964.
- Thompson G. etc. J. Sed. Petrology, 38, № 4, 1968.
- Tower Ir. H. L., Brewer H. C. Natural chilean nitrate of soda production and use in agriculture, fertilizer nitrogen — its chemistry and technology. Am. Chem. Soc., 1964.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. Bull. Geol. Soc. Amer., 72, № 2, 1961.
- Van Olphen H. In: Internat. Clay Conf. Proc. Pergamon Press. N. Y., 1, 1963.
- Wasserberg G. J. J. Geol., 65, № 1, 1957.
- Weller J. M. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 43, № 2, 1959.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. Science, 139, № 3558, 1963a.
- White D. E., Hem J. A., Waring J. A. Geol. Surv. Profess. Paper 440-F. Washington, 1963b.
- Zankl H. Sedimentology, 12, № 3—4, 1969.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	3
Предисловие	5
Раздел I	
Йод в биосфере, литосфере и гидросфере	
Глава 1	
Краткий очерк изучения геохимии и гидрогеологии йода	11
Глава 2	
Распространение йода в объектах биосферы, литосферы и гидросферы	18
Йод в организме человека	19
Йод в воздухе	19
Йод в наземной и пресноводной растительности	20
Йод в почвах	20
Йод в речных и неглубоко залегающих пресных грунтовых водах	21
Йод в водах и осадках озер. Иловые растворы	22
Йод в водах океанов и морей	22
Йод в морских растениях	23
Йод в морской фауне	24
Йод в морских осадках, илах и иловых растворах	24
Йод в рассолах внутриконтинентальных эвапоритовых бассейнов	25
Йод в вулканических экзогенных и термальных водах областей современного вулканизма	27
Йод в изверженных горных породах	28
Йод в осадочных породах	29
Йод в каустобиолитах	31
Йод в глубоких подземных водах и рассолах	33
Йод в поровых растворах	33
Глава 3	
О круговороте йода в природе	34
Раздел II	
Йод в подземных водах нефтегазоносных гидрогеологических бассейнов	
Глава 4	
Йод в подземных водах областей мезо-кайнозойской и кайнозойской складчатости	39
Гидрогеологические нефтегазоносные бассейны Сахалина	40
Бассейны Японии	41

Возможно нефтегазоносная область горноскладчатых сооружений Западного Копет-Дага	41
Нефтегазоносный бассейн Западно-Туркменской впадины	60

Глава 5

Йод в подземных водах областей палеозойской складчатости	64
---	----

Гидрогеологический нефтегазоносный мегабассейн Западно-Сибирской плиты	64
Гидрогеологические бассейны Скифско-Туранской плиты	65

Глава 6

Йод в подземных водах областей докембрийской складчатости	69
--	----

Нефтегазоносные гидрогеологические бассейны Русской платформы	70
Нефтегазоносные бассейны Сибирской (Восточно-Сибирской) платформы	86
Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран	88

Раздел III

Гидрогеохимия и гидрогеология йода в связи с нефтегазоносностью и формированием йодных вод

Глава 7

Источники, формы нахождения и миграции йода в земной коре	99
--	----

Глава 8

Гидрогеохимия йода	114
---------------------------	-----

Основные черты гидрогеохимии йода	114
Подземные воды и рассолы с высочайшими содержаниями йода	131

Глава 9

Возможные механизмы концентрирования йода в подземных водах. Формирование йодных вод	133
---	-----

Обогащение подземных вод йодом за счет иловых вод	134
Мобилизация йода пластовыми водами. Концентрирование элемента и формирование йодных вод	136
Мобилизация йода суб- и надкритическими гомогенными газожидкостными смесями. Концентрирование элемента и формирование йодных вод	149
Накопление в подземных водах йода галоидсодержащих компонентов нефти	161
Абиогенный йод	164

Глава 10

Глобальные закономерности распространения йодных вод и рассолов	164
--	-----

Среднее содержание йода в подземных водах и рассолах нефтегазоносных бассейнов	164
Влияние мощности осадочных образований на распределение йода в подземных водах и рассолах	166
Влияние температуры на распределение йода в подземных водах	169
Зависимость содержания йода в подземных водах от возраста гидро-	

геологических бассейнов	175
Зависимость содержания йода в подземных водах от гидрогеологических (гидродинамических) условий бассейнов	177
Провинции йодных вод и рассолов	180
Прогнозирование промышленной йодоносности подземных вод	181

Глава 11

Йод и прогнозирование перспектив нефтегазоносности	184
Выводы	190
Литература	196

Кудельский А. В.

К88 Гидрогеология, гидрогеохимия йода. Мн., «Наука и техника», 1976.

216 с. с ил. (АН БССР. Ин-т геохимии и геофизики).

В книге охарактеризовано распределение йода в природных объектах биосферы, лито- и гидросферы, рассматривается гидрогеология и гидрогеохимия разновозрастных и разнотипных бассейнов распространения подземных йодсодержащих вод и рассолов. Установлены глобальные закономерности распространения йодных вод, разработаны методики региональной оценки промышленной йодоносности подземных вод и использования водорастворенного йода в качестве показателя нефтегазоносности геологических структур.—Список лит.: 196—211 с.

20806—041

К ————— 99—76

М316—76

551.49

АНАТОЛИЙ ВИКТОРОВИЧ КУДЕЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕОЛОГИЯ, ГИДРОГЕОХИМИЯ ВОДА

Редактор Е. Г. Волкинд
Обложка А. П. Сивоконя
Художественный редактор Л. И. Усачев
Технический редактор С. А. Курган
Корректор З. Я. Авербах

Печатается по постановлению РИСО АН БССР. АТ 17060. Сдано в набор 3.II 1976 г. Подписано в печать 14.IV 1976 г. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 1. Печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 12,7. Изд. зак. 176. Тип. зак. 139. Тираж 1000 экз. Цена 1 р. 37 к.

Издательство «Наука и техника». Минск, Ленинский проспект, 68. Типография имени Франциска (Георгия) Скорины издательства «Наука и техника» АН БССР и Госкомитета СМ БССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Минск, Ленинский проспект, 68.

1 p. 87 k. 1

1864