А.В. ЩЕРБАКОВ
Н.Д. КОЗЛОВА
Г.Н. СМИРНОВА

ГАЗЫ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ГЕОТЕРМИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

551.49

А. В. ЩЕРБАКОВ, Н. Д. КОЗЛОВА,
Г. Н. СМИРНОВА

ГАЗЫ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

982

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1974

Институт геологических наук АН Армянской ССР
Республиканская библиотека

УДК 551.491.41

А. В. Щербаков, Н. Д. Козлова, Г. Н. Смирнова, Газы термальных вод.

В книге впервые рассматриваются природные газы термальных вод в зонах различного термогеохимического режима земной коры. Освещаются главнейшие генетические и региональные закономерности распределения газового состава и газонасыщенности термальных вод и рассолов в зависимости от естественноисторических факторов (геолого-структурных, геохимических, термобарических и других).

Табл. 37, илл. 44, библ. 340 назв.

Щ $\frac{20806-0435}{042\,(01)-74}$ 699—74

© Издательство «Наука», 1974 г.

В окружающей природе мы нигде не имеем газа, не связанного с водой, водного раствора, не заключающего газ.

В. И. Вернадский

ВВЕДЕНИЕ

Проблема изучения и картирования природных газов подземной гидросферы [1] имеет огромное значение как для исследования теоретических вопросов (геохимическая эволюция Земли, первичное распределение, миграция и последующее накопление химических элементов и их соединений в различных геохимических зонах земной коры и мантии), так и для создания новых методов поисков месторождений полезных ископаемых, в том числе газовых залежей. С разработкой этой проблемы связаны также и разносторонние исследования в области минеральных вод и рассолов, промышленная и бальнеологическая ценность которых неизбежно определяется специфическим составом и концентрацией присутствующих в водах растворенных и свободных газов. Все это привлекает к ней непосредственное внимание ученых и практиков.

Геохимическое изучение природных газов подземной гидросферы получило широкое развитие в нашей стране в годы Советской власти на базе проводимых поисковых и разведочных работ, а также региональных и лабораторных исследований. Основоположником новой отрасли знаний, получившей впоследствии название газогидрогеохимии, был В. И. Вернадский (1912, 1927, 1936). Он впервые исследовал природные газы атмосферы, гидросферы и литосферы и предложил их классификацию: газы земной поверхности, входящие в состав атмосферы; газы, связанные с высокотемпературными зонами (газы магматических очагов); газы, пронизывающие земную кору (газы тектонических струй). В свою очередь газы тектонических струй были подразделены им на азотные, углекислые, метановые и водородные. В. И. Вернадский отметил также, что в глубоких слоях Земли существует еще один тип газов, которые выходят на земную поверхность в виде водяных паров в гейзерах.

В. И. Вернадский с предельной ясностью показал генетическую связь подземных вод с газами в различных зонах атмогенного, биогенного и термогенного режимов и их значение для большинства геохимических процессов в земной коре. Очень важно положение В. И. Вернадского о том, что природные воды следует рассматривать как газоводные растворы, в которых существует равновесие: вода $\rightleftarrows$ газы, при этом количество и состав газов строго определенны для каждого типа вод.

Большой интерес представляют геохимические работы А. Е. Ферсмана (1934, 1937 и 1939), разработавшего схему миграции рудных элементов в газовых смесях и в надкритических газоводных растворах (флюидах). Много нового и интересного внес он и в понимание гипергенных процессов, связанных с воздействием климатического и биогенного факторов.

Представления В. И. Вернадского получили широкое развитие после выхода в свет работы В. В. Белоусова (1937), создавшего новую генети-

[1] Подземная гидросфера прослеживается во всех частях земной коры и мантии, в которых по термобарическим условиям могут существовать газоводные растворы и дисперсии.

ческую классификацию газов, согласно которой различаются газы биогенного, воздушного, радиоактивного и химического происхождения. Впоследствии эта классификация была дополнена А. Л. Козловым (1950), включившим в нее газы ядерных реакций.

Многие идеи В. И. Вернадского получили развитие в работах А. П. Виноградова (1959, 1967), А. Л. Козлова (1950), В. В. Красинцевой (1948, 1968), Г. Д. Лидина (1938), А. И. Перельмана (1965, 1966), В. П. Савченко (1968), А. А. Саукова (1966), В. А. Соколова (1956, 1971), Н. И. Хитарова (1961, 1967) и других исследователей; в этих работах более углубленно рассмотрены вопросы генезиса и распределения природных газов в земной коре.

Проблеме гидрогеохимии природных газов посвящены работы А. Е. Бабинца (1961), Л. Н. Барабанова и В. Н. Дислера (1968), К. Ф. Богородицкого (1968), М. И. Врублевского (1962), М. И. Зайдельсона (1969), А. С. Зингера (1966), Л. М. Зорькина (1973), В. В. Иванова (1964, 1965), Л. А. Карцева (1969), В. Н. Корценштейна (1960, 1970), А. И. Кравцова (1966), Н. А. Маринова и В. Н. Попова (1963), Ф. А. Макаренко (1949), Ю. В. Мухина (1964, 1970), А. М. Овчинникова (1970), И. Я. Пантелеева (1963), С. И. Смирнова (1970), А. Н. Токарева и А. В. Щербакова (1956), Н. И. Толстихина (1932, 1938), В. Б. Торгововой (1960), А. В. Щербакова (1968), Л. А. Яроцкого (1960, 1963) и других авторов. В работах этих исследователей в большей или меньшей степени рассмотрены особенности распределения и формирования газов подземных вод на примере отдельных областей и районов СССР. В них содержится много ценных сведений и обобщений, по-новому освещающих ряд природных явлений и намечающих конкретные задачи дальнейших исследований.

Под газогидрогеохимией в более широком смысле следует подразумевать науку, изучающую геохимическую историю газов подземной гидросферы, законы их возникновения и первичного распределения, миграции и последующей локализации в земной коре и мантии в различных термобарических и физико-химических условиях.

Одной из основных задач современной гидрогеохимии является совместное изучение и картирование подземных вод и природных газов (растворенных и свободных). Но до настоящего времени картируются преимущественно подземные воды. Несмотря на то, что по геохимии газов земной коры накоплен не менее ценный и обширный фактический материал, региональное и тем более комплексное с глубинными водами картирование природных газов только начинается.

В сущности известна лишь одна попытка схематического районирования газоносных провинций на территории СССР (масштаб 1 : 17 000 000), принадлежащая В. В. Белоусову (1937). Появившиеся в последние годы региональные работы этого плана касаются преимущественно углеводородных газов нефтяных районов, в связи с поисками газовых и нефтяных залежей (Зорькин, 1973; Козлов, 1959; Корценштейн, 1960, 1970; Мухин, 1970, и др.), или газов минеральных и лечебных вод (Иванов, Овчинников и Яроцкий, 1960; Иванов, Барабанов, Плотникова и др., 1969; и др.). К настоящему времени создались предпосылки для составления монографии и ряда карт по природным газам подземной гидросферы СССР как основы для рассмотрения термогеохимических черт газоносности глубинных водных растворов.

При составлении настоящей монографии и газогидрогеохимических карт были изучены многочисленные литературные источники, использованы опубликованные материалы по геохимии газов и подземных вод многих научно-исследовательских институтов и производственных геологических организаций. Учитывались также данные ранее составленных гидрогеохимических карт и карт специального назначения, таких, как Схематическая карта природных минеральных вод СССР (Дзенс-Литов-

ский, Толстихин, 1946); Гидрохимическая карта СССР под редакцией И. К. Зайцева (Объяснительная записка..., 1958); Карта подземных минеральных вод СССР (Иванов, Овчинников, Яроцкий, 1960); Схематическая карта геохимических ландшафтов СССР (Перельман, 1966); Карта минеральных вод под редакцией И. К. Зайцева и Н. И. Толстихина (1967); Карта термальных вод СССР под редакцией Ф. А. Макаренко и Б. Ф. Маврицкого (1968); Геотермическая карта СССР под редакцией Ф. А. Макаренко (1972); Карта минеральных вод СССР (1969) под редакцией В. В. Иванова, Л. Н. Барабанова и Г. Н. Плотниковой и др.

Общим недостатком всех перечисленных гидрохимических карт является то, что на них слабо отражена природная геохимическая обстановка, хотя известно, что именно она в основном определяет процессы миграции химического вещества и условия образования, сохранения и разрушения в земной коре месторождений полезных ископаемых (нефтегазовых, рудных и др.). В. И. Вернадский (1927, 1936) неоднократно подчеркивал исключительную важность изучения газов, растворенных в подземных водах, как среды, в которой происходят многие геохимические процессы. Глубокое знание геохимических свойств подземных растворов, особенностей формирования их ионно-солевого и газового составов, термобарического режима и баланса необходимо для развития всех геологических наук, изучающих различные оболочки Земли.

В нашей стране и за рубежом за последние 10—15 лет гидрогеохимия добилась значительных успехов как в комплексной разработке ряда проблем геологии, так и в познании генетических особенностей различных геохимических зон и оболочек Земли. В настоящее время состав подземных газоводных растворов служит критерием оценки перспектив изучаемых территорий при поисках месторождений многих полезных ископаемых, особенно тех, которые не выходят на земную поверхность и поэтому не обнаруживаются обычными геологическими и в значительной мере геофизическими методами. Внедрение гидрогеохимических методов в практику геологоразведочных работ позволило открыть ряд месторождений меди, свинца, цинка, редких рассеянных элементов, нефти, газа и рассолов, содержащих промышленные концентрации J, Br, B, Sr, Li, Rb, Cs и др.

Однако нельзя не отметить, что, несмотря на очевидные успехи в развитии современной гидрогеохимии, обобщению и научному синтезу данных по газам подземных вод территории СССР уделяется еще мало внимания. Разработка научных основ для гидрогеохимической карты природных газов, как и для геохимических карт, находится еще также в стадии становления. Методы гидрогеохимического картирования до сих пор проработаны неудовлетворительно, и в сущности до настоящего времени мы имеем крайне мало систематически проведенных попыток составить полноценную гидрогеохимическую карту. Только в самое последнее время частично эта задача решена в работах А. В. Щербакова, Ф. А. Макаренко и Г. Н. Смирновой (1966, 1971) и А. В. Щербакова, Н. Д. Козловой, Г. Н. Смирновой (1972). Эти авторы составили и опубликовали три газогидрогеохимические карты с учетом геохимических сред, масштаба 1 : 10 000 000 (Карта зональности газового состава подземных вод в основании платформенного чехла Европейской части СССР, 1966; Схема распределения газов в подземных водах на территории СССР, 1971; Карта газов подземной гидросферы СССР, 1972).

В основу карт, публикуемых в данной работе (см. рис. 21, 24 и 38) положены научные предпосылки и принципы, разработанные А. В. Щербаковым (1962, 1968, 1972). Под картой газов подземной гидросферы понимается специальная газогидрогеохимическая карта, на которой отражены геохимические и термодинамические особенности газового состава подземных вод (окислительно-восстановительная обстановка,

общий ионно-солевой и газовый состав водных растворов, их минерализация, температура и др.).

Карты газов подземной гидросферы составлялись для: 1) обобщения имеющихся данных по геохимии газов подземной гидросферы; 2) отражения геологической истории газоводной оболочки в термогеохимических процессах земной коры; 3) изучения геохимических процессов формирования и изменений вещественного состава горных пород в конкретных, в том числе локальных, условиях различного газоводного и температурного режимов; 4) использования при планировании геологических работ по поискам и разведке природных газов, рассолов и термальных вод промышленного и бальнеологического значения.

На картах впервые показаны:

1. Области глубокого развития воздушно-окислительной обстановки, активного водообмена с развитием низкотемпературных вод, содержащих газы атмосферного происхождения (O_2, N_2, CO_2 и др.)

2. Области развития переходной геохимической обстановки, замедленного водного режима, вод умеренной и повышенной температуры, содержащих растворенные и свободные газы атмосферного (N_2, CO_2) и биохимического (N_2, CO_2, H_2 и др.) происхождения.

3. Области развития нормально восстановительной (стерильной) геохимической обстановки, относительно застойного водного режима, вод повышенной и высокой температуры, содержащих растворенные и свободные газы преимущественно термометаморфического происхождения (CH_4, H_2S, H_2, CO_2 и др.).

Предлагаемая книга представляет собой первое монографическое исследование региональных и генетических закономерностей распределения природных газов в подземной гидросфере СССР в зонах различного термогеохимического режима земной коры. Она рассчитана на широкий круг геологов, геохимиков, гидрогеологов, географов, преподавателей высших учебных заведений и студентов геологических факультетов.

Работа авторов над книгой распределялась следующим образом: «Введение» написано А. В. Щербаковым, раздел «Геохимические зоны земной коры и их газогидрофизические особенности» написан А. В. Щербаковым, раздел «Термогеохимические свойства природных газов и формы их нахождения в земной коре» — А. В. Щербаковым, Н. Д. Козловой при участии Г. Н. Смирновой и В. П. Щербак (Г. Н. Смирнова составила подраздел «Азот», В. П. Щербак — «Двуокись и окись углерода» и «Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон», Г. Н. Смирнова и В. П. Щербак — подраздел «Водород»). Раздел «Гидрогеохимия газов зоны гипергенеза» написан А. В. Щербаковым при участии Г. Н. Смирновой (подраздел «Азотные воды»). Раздел «Гидрогеохимия газов зоны катагенеза» написан Н. Д. Козловой при участии А. В. Щербакова (подраздел «Геохимические особенности газовых растворов»), раздел «Гидрогеохимия газов зоны современного вулканизма»— А. В. Щербаковым. «Заключение» написано А. В. Щербаковым. Кроме того, Г. Н. Смирнова и Н. П. Епишкина активно участвовали в подготовке рукописи к печати. Научное редактирование книги осуществлено А. В. Щербаковым.

Авторы глубоко признательны докторам геол.-минерал. наук В. В. Красинцевой, М. П. Толстому и А. Н. Токареву за ценные указания при просмотре рукописи. Критические замечания авторы просят направлять в Геологический институт Академии наук СССР.

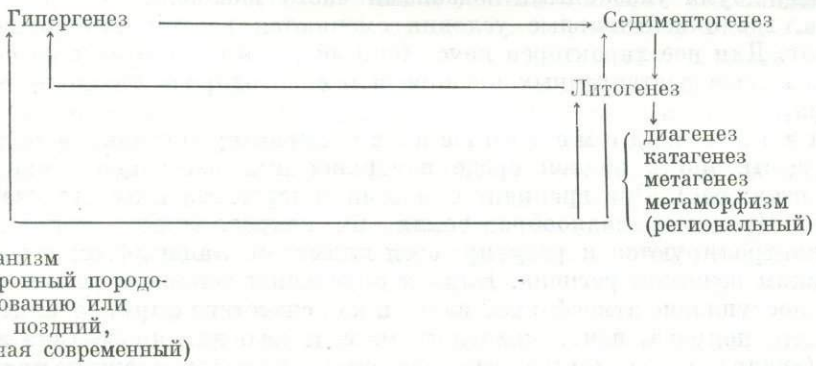
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ ГАЗОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ИХ ГАЗОГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

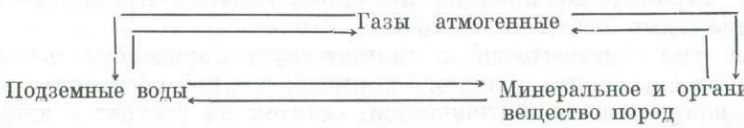
Систематизация и научный анализ данных по геохимии газов подземной гидросферы показывают, что процессы литогенеза, минералообразования и формирования состава подземных газоводных растворов генетически взаимосвязаны. Для определенных геохимических зон земной коры и мантии — гипергенеза, седиментогенеза и литогенеза, а также вулканизма их целесообразно рассматривать совместно. Всем перечисленным зонам соответствуют специфические геохимические условия и минеральные ассоциации. Если в экзогенных условиях решающий фактор — органическое вещество, при участии которого интенсивно протекают биохимические процессы, управляющие ходом большинства химических реакций, то в эндогенных условиях основную роль играют температура и давление.

Положение и взаимосвязь геохимических зон в необратимом цикле эволюции земной коры выражаются следующей схемой (Тимофеев, Щербаков, 1972):



Как видно из схемы, зона гипергенеза граничит со всеми геохимическими зонами и включает всю толщу пород, подвергшуюся и подвергающуюся воздействию атмогенных и биогенных факторов. Она подразделяется на подзоны окисления и резкого восстановления (цементации).

Для подзоны окисления характерны воздушно-окислительная геохимическая обстановка и интенсивный газоводный обмен. Подземные воды этой подзоны, несущие активные атмосферные газы (кислород, углекислоту), являются главным фактором аэробных процессов, выполняя функции окисляющего, выщелачивающего и транспортирующего агентов. Вследствие этого геохимический характер подзоны окисления почти полностью определяется химическим и динамическим равновесиями:



В данной подзоне доминируют протекающие на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами гетерогенные процессы, которые приводят к разрушению, новообразованию и переотложению вещества путем растворения и осаждения, адсорбции и десорбции, обмена поглощенных катионов, биохимических и электрохимических реакций в аэробной среде, свободной (реже напорной) фильтрации природных газоводных растворов в пористых средах и т. д.

В условиях глубокой дренированности и промытости геологических структур подзона окисления часто распространяется на значительные глубины (до 1—1,5 *км*) и, наоборот, при отсутствии дренажа и слабой промытости пород она принимает расплывчатые очертания или исчезает полностью (районы влажного климата на заболоченных территориях).

Подзона резкого восстановления (цементации) характеризуется наличием сульфидных $\Sigma(H_2S + HS^- + S^{2-})$ вод; здесь процессы регенерирования и аккумуляции минерального вещества преобладают над процессами окисления и разрушения. Широкое распространение сероводорода в подземных водах нижней части гипергенной зоны, обладающего в анаэробной среде значительной потенциальной энергией, заставляет считать его наиболее сильным восстановителем. Тяжелые металлы с сероводородом образуют малорастворимые сульфиды. Резко восстановительные процессы, переводящие уран в четырехвалентную форму, ванадий — в трехвалентную, медь — в одновалентную, а серебро и золото — даже в самородное состояние, содействуют концентрации в горных породах всех рудообразующих химических элементов с переменной валентностью. Эта подзона имеет четкие границы в условиях засушливого и умеренного климатов и принимает расплывчатые очертания в районах с влажным климатом.

Между двумя указанными подзонами часто наблюдается переходная подзона, где окислительные условия сменяются восстановительными и наоборот. Для нее характерен неустойчивый режим с переменным содержанием в воде растворенных кислорода и сероводорода (до полного отсутствия).

Для зоны седиментогенеза характерно осадконакопление преимущественно в водной среде поверхностных бассейнов (океанов, морей, озер, рек). Она граничит с зонами гипергенеза и литогенеза (диагенеза). Процессы осадкообразования, их направленность и интенсивность контролируются и регулируются климатом, ландшафтом и геотектоническим режимом региона. Климат определяет тепловой режим ландшафта, поступление атмосферной влаги и как следствие формирование растительного покрова, почв, животного мира и того или иного типа ландшафта (тундра, тайга, лиственные леса, степь, пустыня, влажные тропики и др.).

Выделяются следующие типы седиментогенеза: ледовый, гумидный, аридный и вулканогенно-осадочный (Страхов, 1963). Под ледовым типом седиментогенеза понимается породообразование на участках континентов, покрытых мощными льдами. Перенос материала в этих условиях осуществляется движущимися ледниками. В силу низкого химического потенциала льда скорость реакций в нем резко замедлена (за исключением некоторых биохимических). Поэтому зону твердой воды можно рассматривать как своеобразный экран на пути геохимического перераспределения элементов в земной коре. Для ледниковых осадков характерен несортированный материал, в основном валунные глины, супеси, пески и др. С деятельностью подледниковых или приледниковых вод, имеющих в полярных странах подчиненное значение, связаны преимущественно флювиогляциальные пески и ленточные глины.

Гумидный тип седиментогенеза соответствует породообразованию на суше и в морях в условиях влажного климата; в такой обстановке выпавшие осадки полностью не поглощаются, остаток их стекает в виде рек,

и перенос и переотложение обломочного материала и органического вещества осуществляются в основном текучими водами. В ходе разрушения органических веществ выделяется энергия, поглощенная при фотосинтезе. При этом поверхностные воды обогащаются CO_2, органическими кислотами и приобретают высокую химическую активность и способность разрушать многие породы; продукты их разрушения транспортируются на значительные расстояния.

Аридным типом седиментогенеза называется породообразование на континентах и в морях в засушливом климате, где годовое испарение превышает сумму метеорных осадков. В этих условиях преобладает физическое выветривание горных пород. Небольшая часть веществ, образовавшаяся в результате химического выветривания, концентрируется в континентальных озерах и лагунах, связанных с морем. В таких лагунах и озерах вещество дифференцируется по химическим свойствам осадков (хлориды, сульфаты, карбонаты и др.).

Вулканогенно-осадочный седиментогенез сопровождается образованием осадков на участках наземного и подводного вулканизма. Если первые три типа седиментогенеза зональны, то четвертый вулканогенно-осадочный — азонален.

Верхняя часть области литогенеза — з о н а д и а г е н е з а — тесно связана с эволюцией поверхностных вод морского, лагунного и озерного происхождения, увлекаемых в донные осадки в процессе седиментации. За время диагенеза происходит глубокое изменение химического состава поровых растворов илов вследствие биохимических процессов разложения органического вещества, обменной адсорбции ионов и растворения или выпадения из раствора малорастворимых компонентов.

В современных морских осадках зона диагенеза подразделяется на подзоны окисления, восстановления и локальных преобразований. Подзона окисления характерна для прибрежных участков; здесь ближе к берегу образуются железисто-марганцовые конкреции, дальше — глауконит, фосфориты, в глубоководной полосе — марганцовые конкреции и цеолиты. Мощность этой подзоны до 0,5 *м*. Для подзоны восстановления типично минералообразование в восстановительной среде в более глубоких слоях накопления осадков. Здесь образуются силикаты железа (железистые хлориты), карбонаты железа, магния, кальция и марганца, сульфиды железа и др. Подзоне локальных преобразований свойственны процессы перераспределения аутигенного материала, образование конкреций и др. Нижняя граница зоны диагенеза, по разным оценкам, располагается на глубине от 10—15 до 200—250 *м*.

З о н а к а т а г е н е з а включает верхнюю часть осадочного чехла земной коры, где породы еще не утратили основных черт осадочного образования и не находятся под воздействием атмогенных и биогенных факторов. Основные факторы катагенетического воздействия на газоводные растворы и вмещающие их горные породы — возрастающее вследствие отложения новых слоев осадочных пород давление и, вероятно, в меньшей степени повышение температуры. Зона катагенеза подразделяется на подзоны начального и позднего катагенеза.

Подзона начального катагенеза формируется в условиях прогибания, накопления и уплотнения осадков, что сопровождается выжиманием из пород поровых растворов и уменьшением их пористости. В этой подзоне геохимическая среда, как правило, нормально восстановительная (стерильная), температура и давление повышенные (50—100° С, 200—500 *атм*), водообмен замедленный.

Подзона позднего катагенеза приурочена к опущенным частям плит (глубокие впадины, авлакогены) и краевых прогибов, выполненных осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями; здесь газоводонапорные системы часто перекрыты мощными толщами плотных пород (глины, гипсы, ангидриты и др.), что обеспечивает их естественную герметичность.

Предположительно эта подзона может быть охарактеризована как область высоких температур (100—200° С) и давления (> 500 *атм*), которой свойственны перегретые хлоридные воды и рассолы.

Высокая термичность недр определяется мощным тепловым потоком, идущим с больших глубин. В этих термогеохимических условиях, благодаря высоким температуре и давлению при взаимодействии воды и пород, весьма энергично идут процессы преобразования реагирующего вещественного состава горных пород с выделением газов, переходом в воды отдельных компонентов из отложений и образованием эпигенетических минералов. Яркое проявление термометаморфизма — это зависимость снижения содержания азота и тяжелых углеводородов и возрастания содержания метана и углекислоты от изменения с глубиной термогеохимической обстановки, а также обогащение глубинных перегретых вод и рассолов осадочной толщи углекислотой, сероводородом и водородом.

Зона метагенеза характерна для геосинклинальных областей мобильного накопления осадков, в которых формируются значительные запасы тепловой и химической энергии; это приводит к интенсивному перемещению вещества, газоводных растворов и преобразованию горных пород. Однако глубинность процессов не всегда отражает степень метаморфизма пород, а скорее говорит об объеме и интенсивности взаимодействия горных пород и метаморфизующих агентов (Семененко, 1966). Зона метагенеза граничит с зонами катагенеза и регионального метаморфизма и подразделяется на подзоны начального и позднего метагенеза. В этой зоне начинается основная структурная переработка осадочных пород. Начальные стадии метагенеза с образованием хлорита, цеолитов и подобных минералов обычно протекают на глубинах 7,5—10 *км* при температуре около 200—300° С и давлении 1500—3000 *атм*. В этих же условиях под действием высокой температуры (> 200° С) и каталитического влияния самих пород идут процессы углефикации органического вещества и углеводородов, сопровождающиеся выделением метана, водорода и накоплением углерода. Для подзоны начального метагенеза характерно развитие кварцитовидных песчаников, глинистых сланцев, перекристаллизованных известняков, тощих каменных углей и антрацитов.

Поздний метагенез происходит на глубинах свыше 10 *км* при температуре 300—450° С и давлении 3000 *атм* и более. Положение этой подзоны, по-видимому, совпадает с интервалом распространения верхнего волновода недр Земли. Речь идет о слое пониженной скорости распространения упругих колебаний, обнаруженном Б. Гутенбергом (1963) только в земной коре континентального типа на глубинах 10—20 *км*. В этих условиях основную роль играют физико-химические процессы, протекающие в тех слоях земной коры, где проходят изотермические поверхности критической температуры воды (374,14° С) и ее растворов (425—450° С). Газоводные растворы между этими изотермическими поверхностями находятся в постоянном вертикальном движении. Здесь в системе газоводные растворы ⇄ минеральное и органическое вещество пород наиболее активно протекают такие процессы, как растворение и регенерация вещества, его привнос и вынос (метасоматоз), кристаллизация и перекристаллизация под действием стресса и др. Для подзоны позднего метагенеза характерны кварцито-песчаники и кварциты, аспидные и филлитоподобные сланцы, мраморизованные известняки, антрациты и графитизированные антрациты.

Зона регионального метаморфизма граничит с зоной метагенеза и слоем базальтового расплава, в ней происходит существенное изменение горных пород в глубоких частях осадочной оболочки под воздействием высоких температур (450—700° С) и давлений (3000—50000 *атм*). В этих условиях газоводные растворы приобретают качественно иные свойства, переходя в надкритический флюид, в котором водородные связи разорваны и молекулы свободны. Вода и углекислота представляют наиболее важные составляющие глубинных флюидов; в надкритических

сильно сжатых флюидах растворимость твердых веществ может достигнуть очень больших величин.

Изучение дифракции рентгеновских лучей в водной среде помогло установить (Frank, 1961), что в надкритической области возможно существование ассоциаций, характерных для газа и жидкости. Лишь при температуре выше 650° С (независимо от давления, существующего в земной коре) химически чистая вода может находиться исключительно в газообразном состоянии (Штернберг, 1962). Для высокоминерализованных водных растворов этот предел несколько выше — около 700° С. В подкоровых пространствах сильно перегретые газоводные растворы повсеместно могут достигать плотности твердых тел.

В глубокой зоне осадочной оболочки (зоне регионального метаморфизма) главнейшими процессами являются: изменение свойств газоводных растворов, воздействующих на сдвиг и стабилизацию равновесий; дегидратация и перекристаллизация пород с образованием новых более устойчивых структур и минералов; разложение органического вещества.

В зоне еще более высоких температур (700—1100° С) и давлений (50 000—150 000 *атм*) при отсутствии водородных связей мономерные молекулы воды группируются вокруг отдельных ионов, придавая им значительную летучесть (Щукарев, 1965). Вода, состоящая из мономерных структур, является активным фактором геохимического перераспределения элементов, перенося их в форме гидратов, двойных хлоридов и комплексных соединений (в первую очередь щелочных металлов).

В переходной части земной коры к мантии, вследствие высоких температур (1100—1500° С) и давления (более 100 000 *атм*), мономерные молекулы глубинных вод могут полностью диссоциировать на ионы водорода и гидроксила ($H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$) или распадаться на водород и кислород ($2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$). В этих термодинамических условиях диссоциированные молекулы воды входят в состав гидратов.

Изотерма 1500° С соответствует максимальной температуре базальтового расплава. При температуре свыше 1500° С можно, по-видимому, говорить о диссоциации гидроксила: $OH^- \rightleftarrows O^{2-} + H^+$. Исследования Е. А. Любимовой (1968) показали, что расплавленная зона в мантии Земли должна была сформироваться под действием радиоактивного распада 2—3 млрд. лет назад на глубине от 150 до 600 *км* в зависимости от исходных термических параметров (коэффициенты теплопроводности, генерация тепла, тепловой поток и др.). Дальнейшая эволюция этого расплавленного слоя составляла одно из важнейших событий термической истории Земли.

Согласно математической модели зонного плавления Земли, рассчитанной А. Н. Тихоновым (Тихонов и др., 1969), расплавленные зоны возникали в верхнем 500-километровом слое литосферы многократно, до 13—20 раз, с периодом в 170—100 млн. лет. Один из примеров расчета приведен на рис. 1 (возраст Земли как планеты составляет 4,5—5 млрд. лет). Как видим, первые зачатки расплавов формировались на глубине около 400 *км*, и затем по мере развития циклов расплавления и затвердевания магматические зоны перемещались вверх. Контролирующим фактором зонного плавления в этот период развития Земли должен был быть коэффициент теплопереноса внутри расплавленного слоя. Вещество при расплавлении становится более подвижным и теплопередача происходит гораздо интенсивнее, чем в твердых нижних и верхних слоях, не подвергшихся расплавлению. Физическое состояние слоя расплава характеризуется следующими особенностями: верхняя его граница все время подплавляется за счет избытка тепла, транспортируемого с нижней границы, где происходит небольшое дополнительное выделение его в результате фазового перехода, связанного с кристаллизацией. Обе границы, верхняя подплавляющаяся и нижняя кристаллизующаяся, начинают перемещаться вверх. Таким образом, возникает механизм многократного выноса вверх расплавленной магмы. Надо полагать, что с подобными многократными

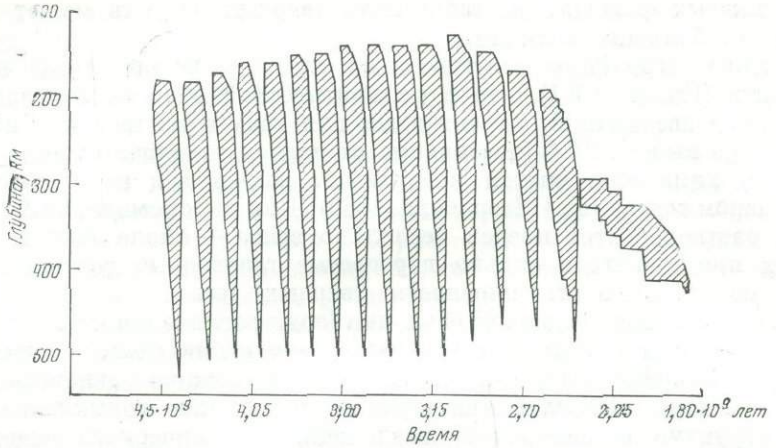


Рис. 1. Циклы проплавления верхней мантии Земли по математической модели А. Н. Тихонова, Е. Н. Любимовой, В. К. Власова (1969)

зонными плавлениями связаны тектоно-магматические процессы и современный вулканизм. Расплавленные массы, поднявшиеся с глубины, прогревают материковую земную кору и вызывают в ней различные физико-химические процессы, в том числе и такие, которые связаны с появлением ряда рудных месторождений и парагенетических минеральных ассоциаций.

До появления работы А. Н. Тихонова, Е. А. Любимовой, В. К. Власова (1969) одним из труднейших вопросов в изучении тепловой истории Земли являлась невозможность объяснения периодичности тектоно-магматических циклов, так хорошо известных в геологии. Длительность основных циклов преобразования земной коры составляет, по определению А. И. Тугаринова и Г. В. Войкевича (1966 г.), от 50 до 200 млн. лет. Наиболее древние циклы были, возможно, еще длиннее. Математическая модель А. Н. Тихонова, Е. Н. Любимовой и В. К. Власова хорошо отражает эти основные моменты, несмотря на ряд упрощений, выявленных корректностью постановки математического решения на ЭВМ.

Современная глубина слоя расплава, под которым подразумевается так называемое частичное расплавление, совпадает примерно с глубинами слоя пониженных скоростей сейсмических волн (волновода). Глубина залегания и толщина волновода в разных местах различны и зависят от размещения крупнейших тектонических элементов земной коры. Так, по данным В. В. Белоусова (1966), кровля волновода под океанами залегает на глубине примерно 50 *км*, а подошва — на глубине около 400 *км*, тогда как под материками глубина кровли не выше 100, а подошвы 200—250 *км*. Это еще одно свидетельство в пользу сходства рассматриваемой математической модели (близости глубин) к реальным размерам верхней мантии Земли. Вещество в области волноводного слоя находится в особом размягченном состоянии аморфного характера. В этом слое резко снижается вязкость земной коры и осуществляется так называемая изостатическая компенсация, т. е. уравновешивание нагрузки на земную кору (горы, морские бассейны и т. д.).

Расчеты показывают, что примерно на границе ядра Земли при температуре 3500—4000° С и давлении свыше 1 000 000 *атм* вода будет диссоциирована полностью. Следовательно, подземная гидросфера глубоко пронизывает кору и мантию Земли.

По геофизическим данным, базальный слой земной коры характеризуется плохими фильтрационными свойствами и по существу выполняет роль глобального водоупора. Тогда для интенсивной фильтрации потоков

легколетучих газоводных растворов из верхней мантии в слои земной коры и на ее поверхность необходимо найти другие пути.

К таким путям в первую очередь следует отнести глобальные структурные разломы и швы (Пейве, 1961; Яншин, 1965, и др.), опоясывающие земную кору и контролирующие распределение магматизма, металлогении, вулканизма и разгрузки термальных газоводных растворов. Ярким примером роли глубинного флюида в процессах литогенеза является термогеохимическое преобразование горных пород, в частности образование серпентинитов, возникающих при воздействии перегретых газоводных растворов на ультраосновные породы типа оливинитов. Проявления глубинной разгрузки газоводных растворов в виде фумарол и гейзеров характерны для районов современного вулканизма (Камчатка, Курильские острова, Аляска, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.).

Современный вулканизм приурочен к областям интенсивной тектоники и метаморфизации горных пород. Почти все действующие вулканы расположены у берегов морей или на островах и сосредотачиваются вблизи тектонических разломов, пересекающих молодые горные системы. Вулканическая деятельность сопровождается выделением водяного пара и различных газов из жерл побочных кратеров и многочисленных трещин. Среди газов преобладают CO_2, CO, H_2S, SO_2, B, H_2, As, HF, HCl и т. п. Температура парогидротермальных выделений доходит до 700° С; они состоят главным образом из паров воды (от 60 до 99,9% общего объема выделений), соляной кислоты, хлоридов калия, натрия, аммония и др.

Для областей современного вулканизма весьма характерна активная проработка вулканогенно-осадочных и осадочных пород парогидротермами, способствующая развитию различных минеральных ассоциаций метасоматических пород и рудных концентраций. Источником металлов являются эндогенные газоводные эманации, а также породы, из которых металлы переходят в раствор на кислой стадии их разложения (Набоко, 1963).

Анализ эмпирически установленных фактов позволяет утвердительно говорить о существовании в земной коре единой газоводной оболочки, связанной на протяжении всей геологической истории в питании и вещественном обмене как с подкоровыми пространствами Земли, так и с инфильтрационными и наземными водами, а также с осадками атмосферы. Глобальное единство ее в равной мере обеспечивается взаимной растворимостью вод и газов и повсеместным их существованием и распределением в литосфере в растворах и дисперсных смесях.

Идеально безводные газы и безгазовые воды составляют в земной коре лишь исключения. Это относится и к замкнутым газожидким, жидким и газовым включениям в горных породах и минералах, отражающим палеоусловия газоводной среды глубоких недр Земли. Свободные скопления газов и крупные газовые залежи, возникшие в земной коре, есть результат вытеснения вод из поровых пространств повсеместно обводненных вмещающих пород. При этом с водами они сохраняют не менее тесную связь, образуя переходные зоны.

Даже краткий обзор современных представлений о природных газах подземной гидросферы, их эволюции в различных зонах термодинамического и геохимического режима земной коры и мантии показывает сложность данной проблемы, охватывающей большой круг вопросов и требующей применения наиболее современных методов исследований. В настоящее время это новое направление в гидрогеохимии все больше развивается и привлекает к себе внимание широкого круга ученых и практиков.

Вскрыть объективно существующие закономерности распределения газоводных растворов (флюидов) в земной коре и мантии и объяснить их генезис можно только на основе обобщения и научного осмысления

эмпирических фактов, получения новых лабораторных данных. При этом необходимо рассмотреть вопросы формирования газового состава подземной гидросферы в зависимости от вещественного состава горных пород и термометаморфических и геохимических процессов в различных геологоструктурных условиях. Исследования должны быть комплексными, основанными на тесной связи со смежными дисциплинами литолого-фациального, минералогического и физико-химического профилей. Именно только такие исследования могут дать обоснованные критерии для познания процессов образования и последующей химической эволюции природных газов в различных термических и геохимических условиях и зонах Земли.

ТЕРМОГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В соответствии с основным законом геохимии, утверждающим принцип всеобщего рассеяния всех химических элементов в земном веществе, газообразные природные элементы и их соединения распространены во всех геохимических зонах и оболочках Земли. Особое место занимает подземная гидросфера, прослеживающаяся в земной коре и мантии, в пределах которой в тех или иных соотношениях встречаются природные газы с различными геохимической историей и активностью.

Неодинаковая история и роль этих газов в отдельных зонах земной коры и мантии обусловлена как свойствами самих газов и особенностями их растворения, сорбции и миграции в разных термобарических условиях, так и составом вмещающих их пород и водных растворов.

Активность газов проявляется в их различной реакционной способности, обусловленной той или иной прочностью химических связей. Одной из главных характеристик, определяющих особенности строения и химическую активность газообразных соединений, состоящих из двух и более атомов, является энергия диссоциации или энергия разрыва связи, т. е. энергия, выделяющаяся при разрушении молекулы. Энергия разрыва связи всегда положительна, энергия образования связи по величине та же, но имеет обратный знак. Энергия разрыва связи часто представляет собой минимальную энергию молекулы, находящейся в наинизшем энергетическом состоянии.

Наиболее распространенные природные газы по химической активности в нормальных термобарических условиях можно условно разбить на следующие три группы: 1) химически активные газы: окислители — O_3, F_2, HF, NO_2, Cl_2, HCl, N_2O, SO_3, CO_2, SO_2 и восстановители — H_2S, H_2, NH_3, NO, CO; 2) химически мало активные газы: N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}; 3) химически нейтральные газы: Ar, He, Ne, Kr, Xe. Кроме того, в природе известны газы радиоактивной эманации радия — радон (Rn^{222}), тория — торон (Tn, или Rn^{220}), актиния — актинон (An) и др. Рассмотрим кратко их особенности.

ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГАЗЫ

Химически активные газы при термобарических условиях, близких к нормальным (25° С, или 298,15° К) характеризуются относительно низкими значениями энергии разрыва связи. Приведенная в табл. 1 характеристика свойств этой группы газов показывает, что аномально малые значения величин энергии разрыва связи (25,1 — 57,9 *ккал/моль*) наблюдаются у O_3 и F_2, что говорит об их высокой реакционной способности. Средние значения (92—119 *ккал/моль*) свойственны большинству активных газов: H_2S, H_2, HCl, NH_3, NO_2, N_2O, SO_3 и O_2. Максимальные величины энергии разрыва связи (127—151 *ккал/моль*) отмечаются у CO_2, SO_2, NO.

Таблица 1

Свойства химически активных газов

Газ	Теплота образования из элементов ΔH^0_{298} *, ккал/моль (Т 298° К, или 25° С)	Ядерное расстояние, Å	Длина молекулярного диполя, Å	Дипольный момент D	Энергия разрыва связи, ккал/моль	Энергия ионизации		Сродство молекулы к электрону		Электроотрицательность, ккал/г-атом	Температура, °С		Критические	
						эв **	ккал/г-атом	эв	ккал/г-атом		плавления	кипения	Т, °С	Р, атм
Фтор атомарный, F	—	—	—	—	—	17,4	415	3,58	83	510	—	—	—	—
Фтор, F_2	0	1,42	—	—	38,0	15,8	365	—	—	—	—220	—188	—101	55
Хлор атомарный, Cl	—	—	—	—	—	13,0	300	3,81	88	388	—	—	—	—
Хлор, Cl_2	—	2,0	—	—	57,9	11,4	265	$\leqslant$1,7	$\leqslant$39	304	—100,5	—33,9	144	76,1
Фтористый водород, HF	—64,2	0,92		1,91	—	15,7	364	—	—	—	—83,3	19,4	—	—
Хлористый водород, HCl	—22,1	1,28	0,22	1,04	—	12,8	297	3,82	88	384	—	—84,8	51,4	81,6
Кислород атомарный, O	—	—	—	—	—	13,6	314	1,47	33,9	348	—	—	—	—
Озон, O_3	+34,5	—	—	0,53	25,1	>11,7	>270	2,9	66,7	336	—193	—111,9	—12	54,6
Кислород, O_2	0	1,21	0	—	119,1	12,2	286	0,87	20	306	—218,8	—182,9	—118,8	—
Закись азота, N_2O	+19,5	—	—	—	40	12,7	294	—	—	—	—102,4	—89,5	36,5	71,6
Двуокись азота, NO_2	+8,1	—	—	—	73,2	9,8	226	1,6	37,4	263	—11,3	21,5	—	—
Серный ангидрид, SO_3	—91,9	1,43	0	—	83	—	—	—	—	—	—16,8	+46	218,3	83,8
Сернистый ангидрид, SO_2	—70,9	1,43	—	1,61	130,6	12,3	285	2,8	64,7	349	—75,3	—10	157,3	77,8
Двуокусь углерода, CO_2	—94,1	—	0	—	127,2	13,8	319	3,8	87,8	406	—56,6	—78,4	31	72,9
Сероводород, H_2S	—4,8	1,34	0,19	0,93	92	10,4	242	—	—	321	—85,5	—60,3	100,4	88,9
Водород атомарный, H	—	—	—	—	—	13,6	304	0,7	17	—	—	—	—	—
Водород, H_2	0	0,74	0		104,2	15,4	356	0,7	16,8	373	—259,2	—252,7	—239,9	12,8
Окись азота, NO	+21,6	1,15	—	—	151	9,2	205	0	—	—	—163,5	—152,3	—	—
Аммиак, NH_3	—11,0	1,0	0,32	1,43	105,4	10,3	239	—	—	—	—77,9	—33,4	132,4	11,5
Окись углерода, CO	—26,4	1,13	—	0,12	256,9	14,0	323	—	—	—	—205	—191,5	—140,2	34,6

* ΔH^0_{298} со знаком минус — выделение теплоты при экзотермических процессах, со знаком плюс — поглощение теплоты при эндотермических процессах.

** 1 эв (электроновольт) = 23,1 ккал/г-атом.

Химически активные газы, молекулы которых имеют наименее прочные связи, способны к неинициированным реакциям, в особенности к реакциям присоединения. Наиболее активные газы реакционно способны уже при обычных температуре и давлении. Самый активный из газов F_2 может вступать даже в неинициированные реакции с мало активным газом N_2 и в инициированные — с тяжелыми инертными газами Kr, Xe и радиоактивным радоном. Поэтому в свободном состоянии наиболее химически активные газы, по-видимому, должны встречаться только на больших глубинах при высоких температуре и давлении, вероятно, в *верхней мантии*.

Существенным источником химически активных газов, выносимых из подкоровых оболочек Земли, является активная вулканическая деятельность (вынос Cl_2, HF, HCl, H_2, SO_3, SO_2, NO_2, CO_2, CO, PH_3, SiH_4, AsH_3, B_2H_6 и др.).

Для газов, близких между собой по химическому свойству, характерны изменения их в зависимости от теплоты образования из простых веществ. Газы, при образовании которых выделяется больше теплоты — более устойчивы. Газы, образующиеся с поглощением тепла, неустойчивы и легко разлагаются при повышении температуры. Они постепенно окисляются кислородом воздуха и в газообразном состоянии, и даже при обычных температурах, особенно в растворе, неустойчивы. Самые эндотермичные газы O_3, NO_2, NO, N_2O.

Все активные газы являются или окислителями или восстановителями. Самые сильные окислители — галогены (F, Cl, F_2, Cl_2) и кислород (O, O_2), характеризующиеся наибольшим сродством молекулы к электрону. Их атомы, имеющие на внешнем уровне семь и шесть электронов, могут принимать соответственно один и два электрона. Озон, будучи сильным окислителем, может выступать и как восстановитель, но лишь в присутствии еще более сильного окислителя (H_2O_2). Сильными окислителями являются также газообразные соединения, содержащие атомы неметаллов, которые находятся в положительной степени окисления (SO_3 и др.).

Сильными восстановительными свойствами обладают как нейтральные атомы и молекулы водорода (H, H_2), так и сложные газообразные молекулы сероводорода (H_2S) и аммиака (NH_3), в составе которых атомы неметалла находятся в отрицательной степени окисления (S^{-2}, N^{-3}). Сероводород и аммиак могут быть только восстановителями, поскольку на их внешнем уровне находятся все восемь электронов. Водород, как правило, являющийся восстановителем, при очень высоких температурах в присутствии щелочных металлов может проявлять себя как окислитель, образуя неустойчивые гидриды:

$$H_2^0 + Ca^0 = Ca^{+2}H_2^{-1}.$$

В таких, например, газах, как NO_2, NO, N_2O, SO_2, где азот и сера находятся в промежуточных степенях окисления (N^{+4}, N^{+2}, N^{+1}, S^{+4}), могут проявляться и восстановительные и окислительные свойства, в зависимости от характера среды, катализатора, реакционной способности компонентов, с которыми они реагируют, и термобарических условий реакций. Так, сернистый ангидрид (SO_2) при наличии сильных восстановителей *проявляет окислительные свойства, участвуя в реакциях*, протекающих с понижением валентности серы:

$$SO_2 + 2H_2S \leftrightarrows 2H_2O + 3S;$$

$$SO_2 + 2CO \leftrightarrows 2CO_2 + S.$$

Последняя реакция протекает быстро лишь при высокой температуре (500° С). Сернистый ангидрид может быть также и восстановителем в присутствии сильного окислителя, участвуя в реакциях, связанных с повышением валентности серы:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

Большое значение в окислительно-восстановительных реакциях имеют катализаторы, особенно важно каталитическое действие воды. Так, H_2S, SO_2 и HF без воды не вступают в реакции при обычных условиях.

Окислительно-восстановительные свойства газов в значительной степени характеризуются энергией их ионизации, т. е. тем наименьшим количеством энергии, которое необходимо затратить им на отрыв одного наиболее слабо связанного электрона от каждого атома в молекуле газа, находящегося в невозбужденном состоянии, или на его присоединение. Первый потенциал ионизации, являющийся прежде всего мерой металличности элементов, наибольший у самого активного газа фтора (F — 415, F_2 — 365 *ккал/г-атом*).[2] Наиболее близка к значениям энергии ионизации газообразных галогенов энергия ионизации молекулярного водорода.

Окислительно-восстановительные свойства газов в большой степени зависят от энергии, выделяемой при присоединении избыточного электрона к соответствующему нейтральному атому или при отнятии электрона от отрицательного иона. Максимальным сродством молекулы к электрону обладают газообразные F и Cl. С увеличением атомного веса в главных подгруппах периодической системы сродство молекулы к электрону уменьшается. Фтор (как самый сильный окислитель) обладает наибольшей способностью присоединять электрон, т. е. наибольшей электроотрицательностью, представляющей собой сумму энергии ионизации и сродства молекулы к электрону.

982

Фтор и хлор

Фтор и хлор принадлежат к VII группе периодической системы Менделеева, к подгруппе галогенов. В свободном состоянии при нормальных условиях фтор и хлор могут находиться лишь в виде двухатомных молекул F_2 и Cl_2.

Ф т о р — газ бледно-желтого цвета, с резким характерным запахом, похожим на смесь запахов хлора и озона. Он реагирует с большинством газов, в том числе с азотом и даже с тяжелыми благородными газами. С кислородом фтор реагирует в электрическом разряде, образуя при низких температурах фториды кислорода O_2F_2, O_3F_2, O_3F_4 и т. д. Реакции с кислородом — единственно известный эндотермический процесс в химии фтора. Этот газ непосредственно реагирует с криптоном и ксеноном, образуя XeF_2, XeF_4, XeF_6, KrF_4, KrF_2.

Реакции фтора с галогенами экзотермичны, они приводят к образованию межгалогенных соединений. Бром и йод воспламеняются в атмосфере фтора при обычной температуре. В нормальных условиях фтор реагирует с серой и водородом, при этом взаимодействие фтора с серой протекает с выделением тепла ($\Delta H^0_{298} = -64{,}7$ *ккал/моль*), реакция с водородом протекает с воспламенением: $^1/_2H_2 + {}^1/_2F_2 = HF$.

В земной коре фтор встречается в соединениях, где он находится в виде аниона F^-, связанного с различными металлами, водородом и органическими веществами. Высокая активность фтора приводит к его воспламенению даже с парами воды. Среднее содержание этого элемента в земной коре 0,03%. Основная его масса распылена по различным горным породам. Из отдельных форм его скопления наиболее важен минерал флюорит CaF_2, который содержит 51,33% фтора. При взаимодействии флюорита с серной кислотой при повышенной температуре (130° С) выделяется фтор.

Широко распространенным во всех изверженных породах апатиту и слюдам принадлежит основная роль носителей фтора. Чистый фторапатит содержит 3,77% фтора, в слюдах его содержания колеблются примерно от 0,4 до 1,96%. В солях фтор присутствует главным образом в ангидрите, с которым он осаждается при выпаривании.

Ярославского Политехнического Института Библиотека

Содержание фтора в почвах колеблется от 0,001 до 0,7%. Он извлекается из почв при разрушении фторсодержащих пород и минералов. Вымыванию его способствуют щелочные почвенные воды. В морской воде содержится 1,4 *мг/л* фтора. В речных водах установлены содержания фтора от 0,035 до 12 *мг/л* (р. Юкава, Япония). Для грунтовых вод, омывающих фосфоритовые месторождения, содержание фтора составляет 0,5—4 *мг/л*. Особенно богаты фтором термальные воды областей вулканической деятельности (32,1—55,4 *мг/л*, Япония).

Х л о р — зеленый газ, обладающий резким специфическим запахом, представляет собой смесь стабильных изотопов Cl^{35} (75,53%) и Cl^{37} (24,47%). Из искусственных радиоактивных изотопов важнейшие Cl^{34}, Cl^{36} и Cl^{38} с периодом полураспада соответственно 32,4 *мин*, $3{,}8 \cdot 10^5$ лет и 37,29 *мин*.

Вследствие высокой реакционной способности хлор в свободном состоянии встречается только в вулканических газах и атмосфере, где его содержание не превышает 0,001 *мг/л*. Он хорошо растворим в воде. Свободный хлор образуется при окислении газообразного хлористого водорода кислородом воздуха: $4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$. Экспериментально подтверждено выделение газообразного хлора при облучении водных растворов хлоридов с концентрацией более 3 *моль/л*.

В вулканических эксгаляциях хлор, в силу своей активности, обычно встречается в виде соединений с углеродом, аммиаком и другими компонентами, образуя газообразные CCl_4, NH_4Cl, ClF, ClF_3 и пр. Наименее устойчивы соединения хлора с фтором, особенно ClF_3, благодаря чрезвычайно высокой реакционной способности. Среднее содержание хлора в земной коре 0,09%, он находится почти исключительно в виде аниона Cl^-, связанного с различными металлами.

Хлор накапливается в породах как составная часть некоторых минералов (содалит, эвдиалит, скаполит) или в виде аморфной примеси, замещая гидроксил в кристаллической решетке апатита, амфиболов и слюд, а также в составе жидких включений в кварце и других минералах. Среднее содержание хлора, связанного в твердой фазе осадочных пород (глины, сланцы), составляет $1{,}5 \cdot 10^{-2}\,‰$. Содержание хлора в почвах различного состава варьирует и максимально составляет $n \cdot 10^{-2}\%$. Для подземных вод галогенных образований среднее содержание хлора варьирует в пределах от 113 до 230,5 *г/л*.

Среднее содержание хлора в реках, по Кларку, составляет 5,8 *мг/л*, а максимальное (Алекин, 1966), характерное для рек СССР, 8,4 *мг/л*. Среднее содержание хлора в воде морей, по определению различных исследователей, колеблется от 3,8 (Аральское море) до 19,35 *г/л* (Гренландское море).

Фтористый водород и хлористый водород

Ф т о р и с т ы й в о д о р о д (HF) — бесцветный газ, обладающий ярко выраженной кислотностью. Его молекула высокополярна, имеет прочные водородные связи. HF смешивается с водой в любом соотношении с выделением значительного количества тепла. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов легко образуют с HF галогеноводород и соответствующий фторид металла. Фториды щелочных металлов растворимы в HF и K_2O.

Х л о р и с т ы й в о д о р о д (HCl) при обычных условиях бесцветный газ со специфическим острым запахом. Он хорошо растворяется в воде, выделяя тепло и образуя соляную кислоту: $\Delta H^0_{298} = -40{,}023$ *ккал/моль*; во влажном воздухе дымит.

Диссоциация сухого хлористоводородного газа в ощутимых количествах происходит при очень высокой температуре. Нернст приводит следующие значения константы диссоциации K_c при различной температуре.

T, °C	K_c	T, °C	K_c
290	$2{,}55 \cdot 10^{-13}$	1000	$1{,}34 \cdot 10^{-1}$
500	$1{,}92 \cdot 10^{-6}$	1500	$6{,}10 \cdot 10$
700	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$	2000	$4{,}2 \cdot 10$
900	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	2500	$1{,}3 \cdot 10^{2}$

Таким образом, заметная термическая диссоциация хлористого водорода происходит начиная с 2000° С. Совершенно чистый сухой хлористый водород химически неактивен, но соляная кислота весьма активна. Она растворяет, с выделением водорода, металлы, имеющие отрицательный нормальный потенциал, переводит многие окислы и гидроокиси металлов в хлориды и выделяет свободные кислоты из многих солей. Содержание хлористого водорода в высокотемпературных активных газах различных вулканов колеблется от следов до 84% (Мексика, Парикутин). В атмосфере хлористый водород находится в газовой фазе, однако фактических данных о его содержании мало.

Водород

Водород — химический элемент I группы периодической системы Менделеева. Молекулярный водород (H_2) — газ без запаха, цвета и вкуса. При обычных условиях молекулярный водород — сравнительно мало активный газ, он непосредственно соединяется лишь с наиболее активными из неметаллов (с фтором, а на свету с хлором). Вытесняет металлы из солей, окислов уже при обычной температуре. Более прочные окислы водород восстанавливает при повышенной температуре и в присутствии катализаторов, так же как и многие органические соединения, причем присоединяется к ненасыщенным и ароматическим углеводородам.

При высокой температуре молекулы водорода диссоциируют по схеме:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 104\ ккал.$$

При понижении температуры атомы водорода вновь соединяются в молекулы с выделением большого количества тепла. Атомарный водород H^+, возникающий в момент выделения, обладает гораздо большей активностью, чем молекулярный. Он несет один элементарный положительный заряд, равный $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ кулона. Масса его равна $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*.

Водород состоит из двух стабильных изотопов: легкого водорода, или протия H^1 (99,98%, массовое число 1) и тяжелого водорода H^2, или дейтерия D (0,02%, массовое число 2). Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. В ядре протия одна положительно заряженная частичка — протон; ядро дейтерия (дейтрон) состоит из одного протона и одного нейтрона. Известен также радиоактивный изотоп водорода H^3 — тритий Т, в ядре которого один протон и два нейтрона. Он имеет период полураспада 12,46 лет.

В обычном водороде соотношение атомов D : H примерно равно 1 : 6800. Дейтерий может быть получен из тяжелой воды или из окиси дейтерия D_2O. Вследствие большого различия масс ядер протий и дейтерий сильно отличаются по физическим и химическим свойствам, гораздо больше, чем изотопы других элементов, имеющих близкие массы ядер и потому обладающих практически одинаковыми химическими свойствами и весьма мало отличающихся по физическим свойствам. При высоких температурах термическая диссоциация молекул D_2 приблизительно вдвое меньше, чем молекул H_2. Различные свойства водорода и дейтерия в настоящее время используются для изучения механизма химических реакций и биохимических процессов.

Водород повсеместно образуется на Земле в результате целого ряда процессов. Источником водорода могут быть радиационно-химические реакции. Действие частиц, испускаемых распадающимися ядрами радио-

активных элементов, на воду или ее пары сопровождается выделением водорода:

$$2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + H_2.$$

Несмотря на то, что концентрация радиоактивных элементов невелика, общее количество образовавшегося таким образом водорода значительно. Образование радиогенного водорода происходит повсеместно и в осадочных, и в изверженных породах, при этом количество его пропорционально времени существования пород.

Экспериментально установлено, что водород могут образовывать бактерии осадочных пород. При благоприятных условиях (наличие кислых вод и определенных рудных компонентов) в результате ряда химических и электрохимических реакций этот газ может возникать в литосфере.

При высокой температуре образованию водорода способствуют процессы термометаморфизма органического вещества. В больших количествах водород получается вследствие термокаталитического разложения воды. Возникновение водорода при этих реакциях будет происходить при высокой температуре в результате взаимодействия воды с железом или его соединениями:

$$2FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + H_2;$$
$$3FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2.$$

Существенную роль в реакциях образования водорода играют железистые минералы:

$$3FeSiO_4 + H_2O \rightleftarrows 3FeSiO_3 + Fe_3O_4 + H_2;$$
$$FeS + FeSiO_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe_2SiO_4 + SO_2 + 3H_2;$$
$$3FeSiO_3 + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 3SiO_2 + H_2;$$
$$FeS + SiO_2 + 3H_2O \rightleftarrows FeSiO_3 + SO_2 + 3H_2.$$

Подобное образование водорода может происходить в магмах при высокой температуре. Кроме того, в земной коре непрерывно происходят процессы, ведущие к окислению водорода. Он может быть окислен молекулярным кислородом, при участии водородоокисляющих бактерий. В анаэробных условиях возможно его окисление кислородом сульфатов и углекислоты, с одновременным образованием метана и сероводорода.

Свободный водород, так же как и гелий — наиболее распространенный элемент во Вселенной. Вследствие своей химической активности водород в земной коре, а также в поверхностной и подземной гидросферах и биосфере чаще находится в связанном состоянии, входя в состав пород минералов, органических веществ, воды и т. д. Высвобождаясь из соединений, водород или мгновенно вступает в новые реакции, или, что случается реже, мигрирует к поверхности Земли, уходя в атмосферу и далее в мировое пространство. В составе литосферы в связанном состоянии находятся 0,15 весовых или 3,0 атомных процентов водорода. Среднее содержание его в земной коре по Кларку (Clark, 1924) 0,88 вес.%; по А. П. Виноградову (1961) — 1,0 вес.%. Вода содержит водорода 11,19 вес. %.

Несмотря на химическую активность водорода и большой восстановительный потенциал, некоторая его доля находится в свободном состоянии, окклюдирована минералами, растворена в подземных водах, нефти и др.

Очень часто водород встречается в составе газов, извлеченных из изверженных и метаморфических пород путем нагревания или тонкого измельчения образцов пород в вакууме по методу М. М. Элинсон. Второй метод более точен, так как тонкое измельчение частиц породы обеспечивает выделение газов из самых мелких закрытых пор, а отсутствие нагрева исключает образование газов в результате химических реакций. С помощью

этого метода водород был обнаружен в газовых включениях магматических пород Кызыл-Кольского медноколчеданного месторождения (Тянь-Шань). Гранитпорфиры и кварц содержали до 6—11 $см^3$ на 1 $кг$ породы.

Водород был обнаружен и в изверженных породах Северного Кавказа. Его среднее содержание составило: в гранитах около 4 $см^3/кг$, в кварцевых порфирах около 8, в кварцевых альбитофирах около 36 $см^3/кг$ (Соколов, 1966). В газах магматических пород щелочного типа Среднетатарского щелочного массива Енисейского кряжа водород был определен в количестве 1,7—37%. В гранитах и кварцитах некоторых районов Кавказа в газах содержится до 40—50% H_2, а на вольфрамово-молибденовом месторождении Тырныауз до 87% (Гуревич, Кац, 1960). В скважине в дунитовом массиве (район Нижнего Тагила) с глубины 600 $м$ получен газ, на 79,4% состоящий из H_2.

В осадочных породах водород встречается в свободном состоянии, в растворенном (в водах), сорбированном и окклюдированном состоянии (в породах).

Водород обнаружен в газах многих угольных бассейнов: в Норильском районе до 30%, в Караганде и Донбассе до 40% (Высоцкий, 1954), Кузбассе (Барзасский район) до 87%, причем наибольшие концентрации водорода отмечаются не в самих углях, а во вмещающих породах.

Водород — газ, характерный для месторождений калийных солей, особенно для пластов карналлита и сильвинита. Так, содержание водорода в газах, выделяющихся из скважин и шпуров Соликамского месторождения, иногда достигало 30—50% (Савченко, 1958). По данным З. Н. Несмеловой (1961), все пустоты соляных пород Березниковского месторождения заполнены газом, находящимся под давлением в несколько десятков атмосфер. В составе этого газа находится 8,7% водорода, а в микровключениях содержание водорода составляет 25,5%. В газовых включениях солей Страссфуртского месторождения содержание водорода доходило до 93% (Erdman, 1967). Иногда водород присутствует в газах грязевых вулканов (до 15%).

Водород — часто встречающийся, но не обязательный компонент вулканических эксгаляций. Он обнаружен в газах лавовых озер, в фумаролах, сольфатарах, в термальных источниках. Содержание водорода в вулканических эксгаляциях колеблется в широких пределах, достигая в ряде случаев 90 объемн.%.

В значительных количествах свободный водород отмечается в газах фумарол. Следует отметить, что характер эманаций любой конкретной фумаролы изменяется в зависимости от времени, прошедшего с момента извержения вулкана. Так, например, по данным К. Ногучи (Noguchi, 1935), в составе фумарольных газов горы Асама перед сильным извержением и после него (апрель 1934 г.) наблюдалось резкое увеличение содержания водорода. Установлено, что содержание водорода в газах фумарол тем больше, чем выше их температура. Эта тенденция объясняется химическим равновесием в фумарольных газах. Газы с температурой выше 400° С содержат в среднем около 11% водорода, с температурой от 100 до 400° около 0,9%.

Но водород не является обязательным компонентом этих газов. Примером могут служить фумарольные газы Японии, с температурой 90—400° С и выше, которые вообще не содержат водорода. В составе свободно выделяющихся газов термальных вод вулкана Эбеко содержание водорода в ряде случаев составляло 0,05—0,56%. Водород в количестве 0,1% был обнаружен в термальных источниках на Гавайских островах, в количестве 2—3% зафиксирован в газах горячих глубинных вод района Вайракей (Новая Зеландия). Иногда водород в больших количествах встречается в термальных водах, образуя водородно-углекислые струи. Так, в газах Намафьялла (Исландия) содержание водорода достигало 54%.

В специфической обстановке — резко восстановительная среда, закрытость недр, соответствующие термобарические условия — водород может сохраниться в растворенном состоянии в подземных водах осадочных отложений. Зафиксировано его наличие в глубоких генерирующих зонах подземной гидросферы. На поступление водорода из глубин указывают высокие концентрации его в газах, растворенных в водах юрских отложений Предкавказья (Прасковейская площадь, 16—21,3% H_2).

В водах морей и океанов водород, очевидно, находится в равновесии с атмосферным водородом. Можно предполагать, что частично H_2 образуется в толще морской воды вследствие химических и биохимических реакций. С поверхности океана быстрее испаряются молекулы воды с легким водородом и сбрасываются в виде дождя и снега в прибрежных областях. Таким образом, поверхностные воды более обогащены дейтерием по сравнению с глубинными.

Водород, как и N_2, O_2, Не и ряд других газов, относится к так называемым атмофильным элементам, широко распространенным в атмосфере. Он входит в примеси атмосферного воздуха. Предполагают, что в состав первичной атмосферы Земли он входил преимущественно в связанном состоянии, в виде паров воды, NH_3, H_2S, HCl, HF. Далее в процессе геохимической эволюции атмосферы и близкого к поверхности земного вещества он высвобождается из соединений, в силу своей летучести, частично теряясь в мировом пространстве. В современной атмосфере содержится $5 \cdot 10^{-5}$ объемных процентов H_2. Такое содержание, по всей вероятности, свойственно всей тропосфере, т. е. приземному слою атмосферы (8—12 *км*), где благодаря значительной разнице температуры (градиент = 0,5 *град* на 100 *м*) возникает непрерывная конвекция, приводящая к смешиванию воздуха. Смешивание происходит столь интенсивно, что химический состав воздуха остается гомогенным. На больших высотах молекулы водорода диссоциированы, или переведены в состояние ионов. Предполагают, что концентрация атомов с высотой уменьшается.

В атмосферу H_2 поступает в значительной мере из вулканических газов и также из слоев Земли, где он является продуктом распада химических и биохимических соединений и радиоактивных процессов. В верхних частях атмосферы в результате ядерных реакций, вызванных действием космических лучей, постепенно образуется тритий.

Одновременно с поступлением водорода в атмосферу происходит его постоянная потеря в космическое пространство, его диссипация. При этом H^1 диссипирует быстрее, чем D^2. Это подтверждается отношением H^1/D^2 в атмосфере, равным 4500 (для Земли нормальное отношение 6800).

Сероводород

Сероводород (H_2S) — простейшее соединение серы с водородом; при обычных условиях — бесцветный газ, с характерным резким запахом. Входящая в состав сероводорода сера состоит из четырех стабильных изотопов: S^{32}, S^{33} (0,76%), S^{34} и S^{36} (0,014%). Обычный сероводород состоит преимущественно из протия H^1 (99,98%) и двух изотопных разновидностей серы S^{32} (95,0%) и S^{34} (4,22%). При нормальной температуре сероводород устойчив. Термическая диссоциация его начинается при температуре выше 400° С, а при 1690° С он полностью диссоциирует на H_2 и S.

Сероводород — сильный восстановитель, в воздухе он постепенно окисляется до свободной серы. Еще легче H_2S окисляется в водном растворе, соприкасаясь с воздухом.

Сероводород воздействует на большинство металлов (особенно активно при повышении температуры или в присутствии воды), образуя соответствующие сульфиды. Сухой сероводород не реагирует с такими металлами, как Hg, Ag, Cu, но в присутствии воздуха и влаги реакция протекает

быстро. Сероводород образуется в результате разнообразных химических процессов. Основную роль в его образовании, по-видимому, играют следующие химические реакции:

$$FeS + SiO_2 + H_2O \rightleftarrows FeSiO_3 + H_2S;$$
$$FeS + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2S;$$
$$S + H_2 \rightleftarrows H_2S.$$

Возможность восстановления серы водородом при температуре около 200° С подтвердили экспериментальные исследования Н. И. Хитарова и С. Д. Малинина (1969 г.) Эта реакция легко обратима и выше 350° С сдвигается в сторону разложения H_2S. Лишь в присутствии катализаторов и при температуре выше 500° С реакция идет с преимущественным выделением H_2S : $S_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2S$. Одним из основных процессов образования сероводорода является химическое восстановление сульфатов метаном при температуре около 500° С, экспериментально подтвержденное Сакаи (Щербаков, 1968):

$$CaSO_4 + CH_4 = CaCO_3 + H_2O + H_2S;$$
$$Na_2SO_4 + CH_4 = Na_2CO_3 + H_2O + H_2S.$$

Экспериментами С. М. Григорьева (1954) было доказано, что при аналогичной реакции в замкнутой системе (в автоклаве) сероводород получается при температуре 100—150° С и давлении до 100 *атм*. Мигрируя вместе с магмой и попадая в толщу осадочных пород, сероводород окисляется, образуя сульфиды, самородную серу и др.

Помимо хемогенного сероводорода, в осадочных породах широко распространен биогенный сероводород, возникающий в результате восстановления сульфатов с одновременным анаэробным бактериальным окислением углеводородов, белковых и иных органических веществ. При восстановлении сульфатов бактериями наблюдается обогащение сероводорода легким изотопом серы S^{32} (Джекобс, Рассел, Уилсон, 1964). В то же время при окислении «ювенильной» серы происходит обогащение сульфатов тяжелым изотопом S^{34}. В природе наблюдаются большие колебания соотношений изотопов серы (рис. 2). Среднее значение соотношения S^{32}/S^{34} в земной коре близко к соотношению изотопов в сере, извлеченной из троилитовой фазы метеоритов, составляющему 22,31.

Оптимальными условиями для активной жизнедеятельности бактерий, по данным разных исследователей, считаются температура от 0—20 до 75—85° С, давление не выше 300—400 *атм*. Экспериментальные исследования показали, что в пресных и соленых водах так же, как и в слабых рассолах, с минерализацией до 50—60 *г/л*, развитие микрофауны протекает более энергично, чем в сильно минерализованных водах. Однако существуют и солеустойчивые виды микрофауны, способные развиваться в крепких рассолах (300 *г/л*).

По данным С. И. Кузнецова, М. В. Иванова и Н. Н. Ляликовой (1962), восстановление сульфатов идет активно в тех случаях, когда pH среды колеблется от 6 до 10, по мнению М. В. Иванова (1961), pH может снижаться до 4.

В силу химической активности сероводород в земной коре находится преимущественно в связанном состоянии. Основная часть всей связанной серы сульфидная, лишь $^1/_4$—$^1/_6$ часть общего ее количества составляют сульфаты. Отмечается значительный дефицит серы в земной коре по сравнению с веществом метеоритов, где ее содержание составляет 1,8 вес.%.

В свободном виде в земной коре H_2S встречается в некоторых каменноугольных, нефтяных и газовых месторождениях, а также в пластовых водах с восстановительной обстановкой, приуроченных преимущественно к карбонатным и гипсо-ангидритовым отложениям.

В месторождениях углеводородных газов концентрации сероводорода обычно изменяются от долей до нескольких процентов, в ряде случаев

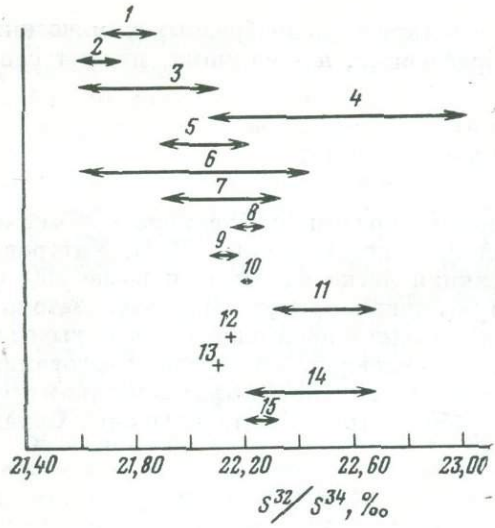


Рис. 2. Колебания отношения S^{32}/S^{34} в природе (по К. Ранкама, 1956)

1 — сульфаты, растворенные в морской воде;
2 — сульфаты, растворенные в водах газовых скважин;
3 — осажденные сульфатные минералы;
4 — осажденные сульфидные минералы;
5 — сульфидные минералы (кроме пирита);
6 — пирит;
7 — природная сера осадочного происхождения;
8 — природная вулканическая сера;
9 — сульфидные минералы изверженного происхождения;
10 — метеоритная сера (троилит);
11 — природная биогенная сера;
12 — каменный уголь;
13 — нефть;
14 — биогенный сероводород;
15 — цистин

достигая 15—17% (Лак, Франция; Восточный Кроссфильд, Западная Канада; Южный Техас и Алабама, США; Саман-Тепе, Узбекистан, и др.).

В пластовых водах концентрации сероводорода также невысоки, обычно от долей до нескольких процентов, несмотря на то, что растворимость его в воде значительна. Высокое содержание H_2S (560 *мг/л*) наблюдается в водах курорта Талги (Дагестан). Наиболее известные в нашей стране сероводородные воды Приуралья (Краснокамск, Усть-Качка, Ишимбаево и др.) содержат сероводород в количестве более 1000 *мг/л*. Сероводород характерен для высокотемпературных (100—800° С) фумарол вулканических областей. В фумаролах вулканов Манза (Япония) и Этна (о. Сицилия) при температуре $>$ 400° С он содержится в количествах соответственно 71,6 и 4,9%.

В океанах и морях сероводород обычно появляется на больших глубинах. Однако в некоторых застойных глубоководных бассейнах (Черное море, Аравийский залив, заливы Персидского моря и др.) уже на незначительных глубинах присутствуют сероводород и продукты его диссоциации. Так, в Черном море в результате редукции сульфатов десульфирующими бактериями на глубине 150 *м* содержание H_2S достигает 0,15 *мг/л*, а на глубине 200 *м* — 7 *мг/л*. На границе слоя воды, аэрируемого кислородом, и слоя, содержащего H_2S, развиваются тионовые бактерии, окисляющие S и H_2S до SO_2 и SO_4^{2-}.

По данным А. П. Виноградова (1967), изотопное соотношение S^{32}/S^{34} в сульфатах океана равно 21,76‰, т. е. на 2‰ меньше, чем в метеоритах. Утяжеление серы сульфатов происходит в результате изотопного обмена, направленного в сторону обогащения окисленных форм серы тяжелым изотопом S^{34}. Это обогащение SO_4^{2-} морской воды тяжелым изотопом серы (S^{34}) поддерживается процессами восстановления сульфатов микробиологическим путем, причем преимущественно восстанавливается легкая сера (S^{32}), в сульфатах, которые, переходя в сероводород, накапливаются в виде сульфидов тяжелых металлов в донных отложениях морей.

Основным источником сероводорода и сернистого ангидрида в океане служат вулканические эксгаляции, поступающие из верхней мантии, где содержание $H_2S + SO_2$ составляет $12 \cdot 10^{16}$ *т* (или 15% всех газов мантии), в то время как в осадочных породах содержится только 0,3% H_2S и SO_2, в верхней зоне магматических пород — 2,0%, или $2 \cdot 10^{12}$ *т*, в нижней зоне магматических пород — 3,0%, или $8 \cdot 10^{12}$ *т*.

В атмосфере H_2S присутствует в виде микропримеси к остальным газам, вместе с окислами серы и благородными газами, составляя 0,003%. Пре-

дельно допустимой концентрацией сероводорода в воздухе в районах промышленных предприятий считается 0,01 *мг/л*. Содержание H_2S в воздухе в количестве 0,1% быстро вызывает тяжелые заболевания.

Основным источником сероводорода в современной атмосфере служат вулканические эксгаляции и промышленные предприятия; при этом возникают сложные равновесия разных форм серы: H_2S, SO_2, SO_3 и др. Сероводород легко окисляется кислородом воздуха с образованием серы или SO_2 и H_2O. При концентрации H_2S в воздухе в количестве более 4,5% реакция образования SO_2 протекает со взрывом.

Аммиак

Аммиак (NH_3) — бесцветный газ с удушливым запахом и резким вкусом. Реакция его образования:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

протекает с ощутимой скоростью лишь при температуре 400° С и высоком давлении в присутствии катализаторов, однако даже при Р 800 *атм* реакция не может дойти до конца. Водородные соединения азота образуют четыре ряда, напоминающие гомологические ряды углеводородов. В этих соединениях скелетом является цепь из атомов азота, два электрона которых остаются неразделенными. Полярность связи N—H вызывает весьма сильное взаимодействие между молекулами аммиака.

При обычных условиях аммиак устойчив. Диссоциация его в газовой фазе на водород и азот начинается при температуре выше 1200—1300° С, в присутствии же катализаторов температура дассоциации его снижается до 300—400° С.

В глубоких зонах земной коры аммиак выделяется при термическом разложении органического вещества. Он образуется также (от 7,81 до 22,84%) при сильном нагревании (до 600—1200° С) каменного угля, содержащего 71,6% органического азота; связанный азот, на который приходится бóльшая часть всего азота породы, находится главным образом в виде иона NH_4^+, входящего в состав силикатной решетки при замещении иона K^+. Содержание связанного азота в гранитах и базальтах составляет 25—30 *г/т*.

Аммиак образуется в почвах и болотных газах при воздействии на соединения азота аэробных и анаэробных бактерий. Предполагается, что денитрификация может интенсивно протекать даже при достаточно высоких температурах (65—70° С) и минерализации вод (> 180 *г/л*).

При высокой температуре в отличие от азота аммиак вступает во взаимодействие с галогеноводородами, образуя аммонийные соли NH_4F, NH_4Cl, NH_4Br и NH_4J (устойчивость солей аммония возрастает с увеличением силы кислот). Поэтому в газах вулканических эксгаляций аммиак входит в состав галогенов, из которых наиболее часто встречается NH_4Cl.

В пластовых водах аммиак содержится в виде иона аммония NH_4^+ (в районах нефтяных месторождений до 100—200 *мг/л*, изредка больше). В океанах аммиак появляется на значительных глубинах. Исследования верхних слоев глубоководных осадков в Тихом океане в районе Южной Калифорнии, на глубине от 0 до 2,0 *м* ниже дна, показали, что основным компонентом газов, помимо CO_2, является аммиак (NH_3 до 82 *мл/л*). В одном из нефтеносных бассейнов (Санта-Барбара, Венесуэла) на глубине 3,7 *м* ниже морского дна содержание аммиака достигало 36—38%, или 197 *мл/л*, тогда как содержание газообразного азота составляло всего лишь 10—13 *мл/л* (Соколов, 1971). В очень небольших количествах аммиак присутствует в воздухе, образуясь при разложении азотсодержащих органических веществ и попадая в атмосферу в результате газообмена с поверхностью Земли.

Кислород

Кислород (O), элемент VI группы периодической системы, его порядковый номер 8, атомный вес 15,9994. Природный кислород состоит из смеси трех стабильных изотопов O^{16} (99,759%), O^{17} (0,037%) и O^{18} (0,204%). В ядре атома O^{16} находятся восемь протонов и восемь нейтронов. Ядра атомов O^{17} и O^{18} состоят из восьми протонов и соответственно девяти и десяти нейтронов. В свободном состоянии при обычных условиях кислород — двухатомный газ без цвета и запаха. При резком изменении давления и температуры у O_2 наблюдаются значительные отклонения от законов идеальных газов. При высоком давлении кислород может образовывать незначительное количество молекул O_4, а под действием ультрафиолетового излучения или электрических разрядов образуются молекулы озона O_3.

Энергия диссоциации O_2, по экспериментальным данным, очень велика и составляет 118 *ккал/моль*, вместо 50 *ккал/моль*, необходимых для разрыва ординарной связи O—O. Это несоответствие объясняется тем, что два непарных электрона в молекуле O_2 упрочняют связь между атомами кислорода.

Этот особый вид связи трактуется в настоящее время как трехэлектронная связь. Прототипом ее может служить известный в спектроскопии молекулярный ион гелия, энергия связи которого составляет 55 *ккал/моль*. На основании этих представлений молекула O_2 может быть приближенно описана формулой $:O\overset{\cdot\cdot}{=}O:$ с одной ординарной и двумя трехэлектронными связями. Необычно то, что ненасыщенная структура представляет собой основное состояние молекулы кислорода, а насыщенная структура O=O— энергетически менее выгодна и встречается лишь в одном из возбужденных его состояний. Термическая диссоциация молекулярного кислорода становится заметной лишь при температуре около 1500° C, когда для 1 *атм* парциальное давление атомарного кислорода составляет десятые доли миллиметров ртутного столба. Лишь при 5000° C и нормальном давлении наблюдается почти полная его диссоциация.

Относительная непрочность молекулы кислорода, по сравнению со многими другими газами (азотом, метаном и др.), является причиной его чрезвычайной активности и окисления кислородом многих веществ. Кислород соединяется со всеми химическими элементами, кроме инертных газов, причем с большинством элементов он взаимодействует непосредственно, за исключением галогенов, золота и платины.

Кислород — сильный окислитель. Скорость окисления кислородом зависит от природы окисляемого вещества и сильно увеличивается, как и скорость других химических реакций, при повышении температуры и в присутствии катализаторов. В природе особенно важным катализатором является вода. Характерной особенностью подавляющего большинства реакций с кислородом является их экзотермичность.

Окисление кислородом питательных веществ в клетках служит источником энергии живых организмов. Кислород энергично окисляет органические соединения, особенно ненасыщенные углеводороды с двойной и тройной связями, например фенолы, и взаимодействует с аморфным углеродом, образуя CO_2. С алмазом и графитом кислород взаимодействует только при 700—800° C. Кислород активно окисляет почти все металлы, особенно при наличии хотя бы следов влаги. Влажный металлический калий воспламеняется при обычных термобарических условиях; пламя окиси углерода, горящей во влажном кислороде, при внесении в атмосферу сухого кислорода тотчас же гаснет.

С некоторыми элементами, играющими очень большую роль в газогидрогеохимии, такими как водород и сера, кислород реагирует крайне медленно. Реакция с серой в отсутствие катализаторов становится заметной только при температуре 360° C. Водород окисляется кислородом

при комнатной температуре лишь в присутствии катализаторов, при этом H_2 *воспламеняется.*

Кислород — наиболее распространенный элемент на Земле. Свободный кислород повсеместно образуется в результате радиационно-химических или биохимических процессов; при очень высокой температуре к образованию кислорода могут привести процессы термометаморфизма органического вещества и термокаталитического разложения воды. Вследствие своей химической активности, однако, молекулярный кислород быстро вступает в различные реакции, поэтому главная масса кислорода находится в связанном состоянии. Кислород входит в состав всех веществ, из которых построены живые организмы; он является главной составной частью воды (в морской воде 85,87 вес.%), песков (53%),

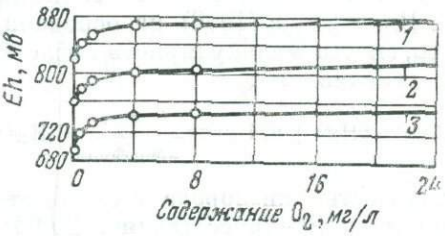


Рис. 3. Значения Eh, обусловленные реакцией $2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$, при содержании O_2, обычном для природных вод

Значения pH: *1* — 6; *2* — 7; *3* — 8

окислов металлов, окислов некоторых металлоидов и т. д. В земной коре его кларк, по Б. Мейсону, равен 466 000 *г/т*. Средняя распространенность кислорода в литосфере, мощностью до 16 *км*, составляет, по А. П. Виноградову, 58 атомн., или 47,2 вес.%.

В океанические воды кислород поступает преимущественно путем диффузии из атмосферы. Содержание растворенного кислорода в океанической воде сравнительно мало изменяется в течение года и колеблется от 2 до 10 *мг/л*. Кроме того, в поверхностном слое океана на глубинах до 100 *м* кислород образуется в результате фотосинтезирующей деятельности планктона, поглощающего лишь около 2% энергии солнечного света. В областях океана с большой продуктивностью планктона верхний активный его слой перенасыщен кислородом, избыток которого возвращается в атмосферу.

Газообразный кислород попадает в почву и пластовые воды, так же как и в поверхностные, главным образом из воздуха, но в силу своей химической активности довольно быстро связывается углеродом органического вещества, серой, сульфидами и другими минеральными восстановителями и поэтому встречается лишь в зоне аэрации и активного водообмена, о чем подробно будет сказано ниже.

При окислении растворенным кислородом органических веществ расходуется преимущественно его легкий изотоп O^{16}. Окисление органических остатков в почве, т. е. в самых поверхностных слоях Земли, происходит главным образом при участии аэробных бактерий. С глубиной общая концентрация бактерий резко снижается. Содержание кислорода в воздухе почв составляет 16—20% (Соколов, 1971).

Количество кислорода в подземных водах осадочных пород определяет их окислительно-восстановительный потенциал (рис. 3). В большинстве случаев Eh кислородных вод находится выше 0,1, т. е. выше линии Eh = 0,50—0,06 pH. В воде кислород даже в небольших количествах способен окислять все растворенные вещества, обладающие переменной валентностью, органические вещества, сероводород и др.

Теоретически кислород может присутствовать даже в высокотермальных водах, так как при очень высоких температурах происходит заметная термическая диссоциация воды с поглощением большого количества тепла. Так, при P = 1 *атм* и T = 25°C требуется 68,3174 *ккал/моль* для того, что-

бы разложение воды на составные элементы протекало с заметной скоростью:

$$H_2O \rightleftarrows {}^1/_2O_2 + H_2 - 68{,}31 \text{ ккал}.$$

При температуре выше 550° С и нормальном давлении эта реакция происходит со взрывом. При температуре 700° С, соответствующей наивысшему метаморфизму пород, константа равновесия воды при ее термической диссоциации K_p составляет 10^{-12}, а с увеличением температуры до 1300° С, соответствующей существованию магматического расплава, K_p увеличивается до $2 \cdot 10^{-6}$ (Гаррелс, 1962).

В свободном состоянии кислород находится главным образом в атмосфере Земли. Это атмофильный газ, образующийся в основном в результате фотосинтеза, который представляет собой окислительно-восстановительные реакции, осуществляющиеся в зеленом листе при участии хлорофилла за счет энергии солнечных лучей. При этом, как показал А. П. Виноградов (1959) на основании анализа изотопного состава элементов, синтез молекулярного кислорода идет за счет разложения воды, а не углекислоты:

$$6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ ккал} \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{\text{свет}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Количество кислорода в сухом атмосферном воздухе постоянно и у поверхности Земли составляет 20,93% по объему или 23,15% по весу, всего $1{,}5 \cdot 10^{15}$ *т*. Убыль его в атмосфере в результате процессов окисления, горения, гниения и дыхания возмещается выделением растениями при фотосинтезе в количестве 10^{11} $м^3$ в год. Кроме того, имеет место фотохимическое разложение водяного пара в верхних слоях атмосферы, что, вероятно, играло важную роль в образовании атмосферного кислорода до возникновения жизни на Земле. Концентрация кислорода, как и других воздушных газов, постепенно убывает до высоты 1100—1400 *км*.

У земной поверхности почти весь кислород находится в виде двухатомного газа, лишь с незначительной примесью молекул озона (10^{-5}—10^{-6}%). Начиная с высоты около 40 *км* увеличивается содержание атомарного кислорода, выше 120—150 *км* молекулярный кислород практически полностью диссоциирован.

Озон

Озон в обычных условиях — резко пахнущий газ, голубого цвета, обладающий сильным окислительным действием. При увеличении давления он становится синим, в жидком состоянии — сине-фиолетовым. Во всех агрегатных состояниях озон способен взрываться при ударе. В природе озон образуется главным образом при грозовых разрядах и окислении некоторых органических веществ (древесные смолы, морские водоросли и др.). Озон сравнительно легко самопроизвольно переходит в кислород, отдавая один атом кислорода, при этом подобное превращение сопровождается значительным выделением энергии. Поэтому он является сильным окислителем. Так, под действием озона почти все металлы (кроме Au, Pt и Ir) переходят в окислы, сернистые соединения окисляются в сернокислые, аммиак — в азотистую и азотную кислоты и т. д. Опыты А. А. Саукова (1966) показали, что киноварь в присутствии озона легко окисляется и переходит в сульфат ртути.

Озон хорошо разлагает галогеноводороды (кроме HF) и некоторые их соли, переводит низшие окислы в высшие. Однако в реакции с перекисью водорода озон выступает как восстановитель:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2.$$

При действии на некоторые неорганические и органические соединения озон образует озониды.

Серный ангидрид и сернистый ангидрид

Серный ангидрид (SO_3) — бесцветный газ; плотность его при нормальном давлении и температуре 40°С равняется 2,77, в парах серный ангидрид мономолекулярен. Его термическая диссоциация начинается около 450° С и при 1200° С становится практически полной. Уже при обычных условиях этот газ очень неустойчив, вступает в реакцию с парами воды, образуя «туман» — взвешенные в воздухе капельки серной кислоты. Реакция с водой экзотермична, поэтому SO_3 «дымит» на воздухе. Будучи сильным окислителем, серный ангидрид окисляет серу, восстанавливаясь до SO_2 или тиосульфата (S_2O_3). Последний в обычных условиях представлен в виде голубых чешуек, тотчас же разлагаемых водой.

Фосфор при соприкосновении с SO_3 воспламеняется, из йодистого калия выделяется свободный йод и т. д. В то же время трехокись серы является кислотным ангидридом и при взаимодействии с водой дает серную кислоту; образование последней из серного ангидрида и воды протекает чрезвычайно энергично и с большим выделением тепла:

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 21 \text{ ккал.}$$

Сернистый ангидрид (SO_2) при обычных условиях — бесцветный газ с характерным резким запахом. Термически он очень устойчив, заметная диссоциация его на S и O_2 или SO и O происходит лишь около 2800° С.

Будучи соединением четырехвалентной серы, SO_2 может как восстанавливаться до низших валентных состояний серы, так и окисляться с образованием шестивалентной серы. Уже при нормальных термобарических условиях, при наличии паров воды сернистый ангидрид взаимодействует с H_2 с образованием серы. При взаимодействии с водородом или аммиаком при наличии паров воды соответственно выделяются сера или кислоты; в присутствии воды образуются сульфит или бисульфит аммония. Будучи сильным восстановителем в водных растворах, SO_2 реагирует с органическими соединениями. В то время как молекулярный водород при обычной температуре с сернистым газом не взаимодействует, атомарный водород восстанавливает SO_2 до H_2S. Сернистый газ при взаимодействии с сильными окислителями (O_3, H_2O_2, NO_2 и N_2O) окисляется до SO_3.

Сернистый и серный ангидрид характерны для высокотемпературных эксгаляций вулканических областей. На Гавайских островах Тихого океана в газах лавовых озер вулканов Килауэа и Мауна-Лоа, при Т 1100° С содержится 27,8% SO_2 и 10,9% SO_3 (Shepherd, 1921), в фумаролах вулкана Иво-Сама (Япония) при Т 740° С установлено 44,3% SO_2 (Iwasaki and oth., 1962), в лаве вулкана Геклы (Исландия) при Т 600° С обнаружено до 78% SO_2. Поступающий в атмосферу из вулканических эксгаляций сернистый ангидрид окисляется кислородом воздуха с образованием серного ангидрида под действием ультрафиолетового излучения или электрического разряда, а также в присутствии катализаторов.

Двуокись, закись и окись азота

Двуокись азота (NO_2) представляет собой при обычных условиях бурый газ, легко сгущающийся в жидкость, кипящую при +22°С. Будучи охлаждена до —11°, жидкость эта застывает в бесцветную кристаллическую массу.

Двуокись азота является чрезвычайно сильным окислителем. Уголь, сера и фосфор легко сгорают в ней. Водородом NO_2 восстанавливается в присутствии катализатора (например, Pt) с образованием аммиака и воды.

Легко протекающая при обычных условиях реакция соединения NO с кислородом воздуха ведет к образованию NO_2 по уравнению:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 26 \text{ ккал.}$$

Благодаря этому возникающая в атмосфере при грозовых разрядах окись азота тотчас переходит в двуокись, которая и увлекается дождем на землю.

Закись азота (N_2O) представляет собой бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. При нагревании N_2O сравнительно легко разлагается по реакции:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 39 \text{ ккал.}$$

Поэтому при повышении температуры она функционирует как довольно сильный окислитель. Закись азота называют «веселящим» газом, так как при его вдыхании наблюдается характерное состояние опьянения.

Окись азота (NO) представляет собой бесцветный газ. Свой кислород окись азота при повышении температуры отдает лишь с трудом. Наиболее характерны для нее реакции присоединения. Так, при взаимодействии с хлором она дает хлористый нитрозил (NOCl), представляющий собой желтый газ. Непосредственно соединяется NO и с кислородом. Известен также ряд комплексных соединений, содержащих NO во внутренней сфере.

Двуокись и окись углерода

Двуокись углерода (углекислый газ — CO_2) представляет собой бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом. Входящие в состав этого газа элементы встречаются на Земле в нескольких изотопных разновидностях. Природный углерод в основном представлен двумя стабильными изотопами: C^{12} (98,89%) и C^{13} (1,108%) и радиоактивным изотопом C^{14} (β-излучателем) с полупериодом распада в 5600 лет. Углекислый газ на Земле является смесью всех изотопных разновидностей с явным преобладанием C^{12} и O^{16}.

В свободном и растворенном состоянии этот газ участвует в самых разнообразных химических и биохимических реакциях, протекающих с выделением и поглощением CO_2. Такая особая роль углекислого газа определяется во многом его физико-химическими особенностями. Углекислый газ — это конечный продукт окисления углерода. Он образуется при всех биохимических процессах, связанных с разложением углеродсодержащих органических веществ, являясь конечным продуктом преобразования угля и рассеянного в осадочных породах органического вещества под действием высоких температуры и давления. Термически углекислота устойчива и лишь при очень высоких температурах диссоциирует на окись углерода и кислород, с количеством диссоциированных молекул около 2% при Т 2000° С и 50% при Т 2900° С. Полная диссоциация происходит при 5000° С. Диссоциация ускоряется под действием ультрафиолетовых лучей, высокого давления и электроразряда.

В обычных условиях углекислый газ образуется из органических соединений. При 200°С в присутствии катализаторов, например окиси меди, реагирует с водородом, образовывая метан. При очень высоких температурах, порядка 400—450° С, углекислота взаимодействует с углем, аммиаком, сероуглеродом. В растворенном состоянии углекислый газ химически активен. Он может давать ряд соединений с различными элементами. В связи с этим в земной коре находится большое количество связанного углекислого газа, который при благоприятных условиях может снова перейти в газообразное состояние. Большое количество его связано в виде карбонатов, которые (главным образом карбонаты кальция и магния) составляют около 5% всех осадочных пород.

При высоких температуре и давлении углекислота вновь возрождается как при динамо- и термометаморфизме карбонатных и магматических пород, так и при декарбоксилировании жирных кислот, углей и других органических веществ. По данным Н. И. Хитарова (1961), выделение CO_2 при нагревании карбонатных пород в присутствии воды происходит уже при 200° С.

Углекислый газ выделяется также при прокаливании гранитов и базальтов при Т 700—1100° С, отвечающей условиям глубинных частей земной коры (Chamberlin, 1908). Было установлено, что основная масса CO_2 выделяется при нагревании пород до 400° С, а затем количество выделяющегося газа довольно резко уменьшается. Опыты Бергиуса (Соколов, 1971) по искусственной углефикации торфа показали, что выделяющийся при нагревании торфа и превращении его в бурый уголь газ состоял преимущественно из углекислоты (81%). При дальнейшем нагревании бурого угля при давлении до 6000 *атм* выделялось около 8—11% CO_2. Дальнейший метаморфизм угля сопровождался образованием главным образом метана.

Процессы, сопровождающиеся выделением углекислого газа из осадочных пород, могут происходить и в зоне гипергенеза при воздействии кислых рудничных вод на карбонатные породы:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2.$$

Мощным генератором углекислого газа является почва. Ежегодно в ней образуется $13{,}5 \cdot 10^{10}$ *т* CO_2. Основным источником поступления углекислого газа в почву являются всевозможные биохимические процессы, сопровождающиеся аэробным бактериальным окислением органических веществ: белков, углеводов, частично гуминовых и углистых компонентов. Эта углекислота обогащена тяжелым изотопом углерода. Фоновое содержание CO_2 в почвенном и подпочвенном воздухе обычно не превышает нескольких процентов. Но если исключить воздушные компоненты, то содержание CO_2 составит 99%.

Углекислый газ является составной частью болотного газа, образующегося в условиях высокой влажности при обилии органического вещества и слабой аэрируемости болотного грунта. По В. А. Соколову (1971), среднее содержание CO_2 в этих газах составляет 4—6%. В газах каменноугольных месторождений CO_2 содержится в среднем в количестве 2%. В газопроявлениях грязевых вулканов углекислый газ является в основном сопутствующим газом. Содержание его в большинстве случаев не превышает 10—15% (Старобинец, 1966; Соколов, 1971). Встречаются грязевые вулканы и с большим содержанием углекислого газа (19—92%). Такие вулканы известны в западной части Краснодарского края (в Таманском районе), в Крыму (на Керченском полуострове), на Южном Сахалине и др. Характерно, что резкое увеличение углекислоты в газах некоторых грязевых вулканов связано с усилением тектонических подвижек во время крупных землетрясений, например Крымского в 1927 г.

Углекислый газ является непременным компонентом всех вулканических эксгаляций.

Высокотемпературные фумарольные газы (выше 400° С) содержат в среднем около 52%, а газы с температурой от 100 до 400° С — около 77% углекислоты. Газы фумарол и термальных источников при температуре 100° С и ниже в основном состоят из CO_2. Это хорошо видно на примере газов Камчатки, Курильских островов, Японии (Набоко, 1959).

В гидросольфатарах (если исключить водяные пары) основным компонентом также является углекислый газ, на долю которого приходится от 77 до 98% (рис. 4.) Углекислота вулканических газов, как правило, обогащена тяжелым изотопом углерода C^{13} (Галимов, 1968).

Роль CO_2, растворенного в морях и океанах, в общем балансе газов Земли весьма значительна. Количество углекислого газа, находящегося

в свободном состоянии и в виде ионов угольной кислоты, в Мировом океане составляет в среднем 50 *см*³/*л*, или 50—64·10⁻¹⁸ *г* (Виноградов, 1967; Галимов, 1968). В природных океанических водах он является основным компонентом растворенных газов. В верхних слоях морских и океанических вод в зависимости от температуры в одном литре морской воды содержится 0,15—0,3 *см*³ углекислого газа воздушного происхождения (Соколов, 1966). Содержание CO_2 на глубине возрастает до 60—80 *см*³ на 1 *л* воды. В равновесии с атмосферой в морях и океанах находится до $1{,}4 \cdot 10^{20}$ *т* углекислоты ($CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$), т. е. в 60 раз больше, чем в атмосфере.

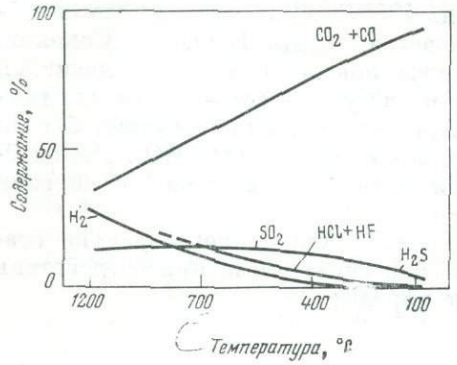


Рис. 4. *Изменение состава вулканических газов в зависимости от температуры* (по В. А. Соколову, 1971)

В составе приземных слоев сухого атмосферного воздуха Земли углекислота содержится в виде незначительной примеси (0,033%), являясь преимущественно продуктом процессов фотосинтеза и обмена веществ в организмах. Между углекислым газом гидросферы и атмосферы происходит непрерывный изотопный обмен, сопровождающийся обогащением углекислого газа гидросферы (CO_2, HCO_3^-; CO_3^{2-}) тяжелым изотопом C^{13} (Галимов, 1968). Если изотопное отношение C^{12}/C^{13} ($\delta C^{13}\,‰$) в атмосфере составляет 6,6%, то в океане оно около 2‰, вследствие того, что скорость фотосинтезирующего поглощения CO_2^{12} выше, чем CO_2^{13}. В качестве стандарта принят изотопный состав морских известняков. Атмосферная углекислота обогащается, кроме того, изотопом C^{14} за счет космического потока нейтронов. Время пребывания C^{14} в атмосфере 2·10 лет (Виноградов, 1967).

Окись углерода (CO) представляет собой бесцветный, чрезвычайно ядовитый и не имеющий запаха газ. Окись углерода является хорошим восстановителем, при нагревании легко восстанавливает многие окислы до металлов и по своим восстановительным свойствам очень похожа на молекулярный водород, при этом активность ее при обычных условиях выше, чем у последнего. Сравнительную активность CO и H_2 как восстановителей можно оценить путем изучения обратимой реакции (Некрасов, 1965):

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

равновесное состояние которой при высоких температурах устанавливается довольно быстро. Для константы равновесия этой реакции были получены следующие значения:

K	T, °C	K	T, °C
0,60	700	1,7	1000
0,90	800	2,6	1200
1,0	830	1,45	1400

При 830° C в равновесной смеси находятся равные количества CO и H_2. При этой температуре, следовательно, сродство обоих газов к кислороду одинаково. Ниже 830° C более сильным восстановителем является CO, выше 830° C — H_2.

Окись углерода образуется в земной коре повсеместно при термометаморфизме органических веществ. Образование ее (по схеме: $2C + O_2 = 2CO$), имеет место в тех случаях, когда сгорание углерода идет при

недостатке кислорода. При высоких температурах окись углерода образуется также в результате взаимодействия углекислого газа с раскаленным углем или сероуглеродом по схеме:

$CO_2 + C + 37$ *ккал* $\rightleftarrows 2CO$,

$CO_2 + CS_2 \rightleftarrows 2CO + S_2$.

ХИМИЧЕСКИ МАЛОАКТИВНЫЕ ГАЗЫ

Химически малоактивные газы — азот, метан и его газообразные гомологи — при обычных термодинамических условиях инертны. Однако при повышенных температуре и давлении они становятся реакционно способными, участвуя в реакциях присоединения (азот) или замещения и полимеризации (газообразные углеводороды). Так, например, азот при высоких температуре (более 400° С) и давлении (более 300 *атм*), отвечающих нижним частям осадочных толщ, в присутствии катализаторов образует с водородом аммиак, молекула которого напоминает гомологический ряд углеводородов. Метан и его газообразные гомологи при повышенных температуре и давлении способны к реакциям замещения галогенами и могут окисляться сильными окислителями.

Термическая и химическая устойчивость этих газов связаны с особенностями строения молекул, энергия диссоциации которых довольно значительна (табл. 2). Энергия диссоциации молекулы азота, имеющей

Таблица 2

Свойства химически малоактивных газов

Газ	Теплота образования из элементов ΔH^0_{298}, *ккал/моль*	Ядерное расстояние, Å	Энергия диссоциации, *ккал/моль* (Т 298, 15° К)	Энергия ионизации		Температура, °С		Критические	
				эв	*ккал/атом*	плавления	кипения	Т, °С	Р, *атм*
Азот, N_2	0	1,09	225,96	14,6	337	—209,8	—195,8	—147,1	33,5
Метан, CH_4	—17,88	1,09	103	12,9	300	—182,5	—116,7	—82,5	45,5
Этан, C_2H_6	—20,23	1,55	98,2	11,6	269	—183,6	—88,6	35	49
n-пропан, C_3H_8	—24,82	—	95	11,2	259	—189,9	—42,6	42	96,8
n-бутан, C_4H_{10}	—29,81	—	94	—	—	—135	+0,5	152	34,5
i-бутан, C_4H_{10}	—31,45	—	93 (400° К)	—	—	—145	—10,2	133,7	36,5

ковалентную тройную связь, одна из которых наиболее прочная (сигма-связь), очень велика — около 226 *ккал/моль*. Азот становится реакционноспособным лишь в атомарном состоянии. Для разрушения его молекулы необходимо затратить энергию 225,96 *ккал/моль*. Поэтому азот реакционноспособен лишь при повышенных температурах или под влиянием радиогенных процессов. Атомарный азот присоединяет электроны активнее фосфора и серы, образуя нитриды металлов, аммиак и др.

Молекулы газообразных углеводородов [1], в которых все углеводородные связи насыщены, не способны более присоединять водород. Это связано с тем, что энергия образования связи С—Н (у метана 103 *ккал/моль*) значительно выше энергии образования связи С—С (у CH_4 81 *ккал/моль*) (А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, 1969). Наиболее инертны из углеводородов метан и этан.

В природе возможны реакции радиационно-химического преобразования N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}. Отличительной их чертой является преобладание окисления инъецируемого α-излучением над всеми другими процессами.

[1] Метан, этан, *n*-пропан, бутан, неопентан.

Азот

Азот — элемент V группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 7, атомный вес 14,008. При обычных условиях азот —газ без цвета и запаха. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов; легкого N^{14} — 99,63% и тяжелого N^{15} — 0,37%. Атомный радиус азота 0,71 Å.

В соединениях азот может иметь переменную валентность от —3 до +5; однако в основном состоянии атом азота имеет три неспаренных электрона, которые и определяют его истинную валентность. Молекула азота двухатомная $N_2(N{\equiv}N)$. Свободный азот является газом, химически инертным, при обычных условиях он реагирует только с литием. Термическая диссоциация N_2 становится заметной лишь при очень высокой температуре. Так, при T 3000° K и нормальном давлении диссоциированы всего 0,1% молекул азота, тогда как у H_2 и O_2 в этих условиях диссоциировано уже 10% молекул.

Очень редко азот образует молекулу N_3 (триазон или нитрозон), а также N_6. Большая прочность молекулярного азота (N_2) является причиной сравнительно малой его активности, так как энергия активации реакций с его участием довольно велика.

В земной коре общее содержание азота составляет $1{,}10^{-2}$ вес.%. С его участием образуются три основных типа минералов, содержащих комплексные ионы: NO_3^-, NH_4^+, CNS^-. Эти минералы с течением времени разрушаются, поэтому они встречаются только в молодых (современных) отложениях (чилийская селитра — $NaNO_3$, индийская селитра — KNO_3).

Азот участвует в сложнейшем процессе круговорота вещества в природе. В жизнедеятельности биосферы, охватывающей нижнюю часть тропосферы, всю гидросферу и тонкий наружный слой литосферы (с гидросферой), решающую роль играют 11 элементов, составляющие 99,69% ее массы. В их числе ведущим наряду с углеродом и кислородом является азот. Так как в составе белковых тел содержится до 17% азота, он имеет очень большое значение в жизнедеятельности животных и растений.

Распространенность и химическая жизнь азота в земной коре, а также и в других приповерхностных сферах изучена еще крайне недостаточно. Содержание азота в газах, образующихся при прокаливании магматических пород, невелико (3—4%). В этих породах, наряду с молекулярным, имеется также азот, прочно связанный с минералами горных пород. Для выделения этого азота необходимо разрушение силикатной решетки, что достигается воздействием на породы парафосфорной и ортофосфорной кислот при нагревании.

В нефти содержание азота обычно изменяется от 0,1 до 0,6%. В газовых месторождениях содержится больше азота, а в некоторых он становится преобладающим компонентом. Так, по данным Е. И. Синявского и Г. Ф. Бусела (1967), в газовых залежах отложений верхнего палеозоя в Татарии и Удмуртии содержание азота достигает 92,6—99,8%, а на Янковской и Ташлинской площадях Оренбургской области до 90—99%. Следует отметить, что промышленные запасы азота в нефтегазовых и угольных месторождениях составляют лишь незначительную часть от рассеянных газов осадочных пород ($0{,}2{\cdot}10^{11}$ *m*; Соколов, 1971).

Благодаря большой прочности и относительной химической нейтральности молекулы азота он повсеместно распространен (растворен) в различных пропорциях в подземных водах, но абсолютное его содержание в них, вследствие малой растворимости, невелико и в целом меньше, чем его содержание в нефтях. Так, в подземных водах девонских отложений Татарии азота содержится в 30 раз меньше, чем в нефтяных залежах (Соколов, 1971).

Азот — главный элемент тропосферы, составляющий в ней 75,6% по весу или 78,09% по объему. В атмосфере Земли наибольшая часть

азота содержится в свободном состоянии (около $4 \cdot 10^{15}$ *т*). Состав тропосферы (без водяных паров), по А. А. Саукову (1966), следующий (вес.%): N_2 — 75,51; O_2 — 23,01; Ar — 1,28; CO_2 — $4 \cdot 10^{-2}$; Ne — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$; Kr — $3 \cdot 10^{-4}$; He — $7 \cdot 10^{-5}$; Xe — $4 \cdot 10^{-5}$. В тропосфере азот в сумме с кислородом и аргоном составляют 99,8% ее массы.

Присутствие в атмосфере азота и кислорода известно только на Земле, и эти элементы следует рассматривать как вторичные продукты, возникшие *в процессе жизнедеятельности организмов. Можно предполагать*, что первичная атмосфера Земли состояла из таких веществ, как метан и аммиак.

Данные последних лет подтверждают, что главными компонентами атмосферы на всех уровнях являются азот и кислород с той лишь разницей, что на больших высотах их молекулы диссоциированы или переведены в состояние ионов. Диссоциация азота начинается на высоте около 200 *км*, полная его диссоциация, вероятно, имеет место выше 300 *км*. На высоте от 50 до 150 *км* возможно образование молекул NO (10^{-6} — 10^{-8}%). В поверхностные и подземные воды азот поступает как из атмосферы, путем диффузии, так и при разложении растительных и животных организмов.

Метан и его гомологи

Метан (CH_2) и его гомологи — этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) и пентан (C_5H_{12}) представляют собой бесцветные газы. В обычных условиях метан и его гомологи химически инертны. Взаимодействие CH_4 с хлором и бромом осуществляется лишь при нагревании. Однако под действием α-излучения уже при нормальных условиях идет процесс окисления CH_4 до его полного преобразования в воду и углекислый газ по схеме:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

При отсутствии радиоактивных излучений газообразные углеводороды могут быть окислены молекулярным кислородом лишь при предпламенных температурах, по типу разветвляющихся цепных реакций. Такое окисление приводит к полному сгоранию всех алканов с образованием CO_2 и воды. Температуры воспламенения метана 695—742° С, остальных газов — значительно ниже.

*При очень высокой температуре низшие углеводороды становятся не*устойчивыми и разлагаются водой и углекислотой, с образованием углерода, водорода, окиси и двуокиси углерода. Конверсия метана различными окислителями при наличии катализаторов при 700—800° С может быть описана следующими уравнениями:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 - 49{,}3 \text{ ккал};$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2 - 59{,}1 \text{ ккал};$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 9{,}8 \text{ ккал}.$$

При температуре, превышающей указанные величины, происходит полный распад газов на углерод (сажа, кокс) и водород. В присутствии алюмосиликатов *термический распад протекает при более низких температурах*.

При высоких температурах происходит разрыв связи С—С. С увеличением числа атомов углерода газы становятся термически менее устойчивыми ввиду более вероятной случайной кумуляции энергии в какомлибо пункте углеводородной цепи. Метан подвергается термическому распаду при температуре выше 1400° С, превращаясь в ацетилен и H_2 по схеме: $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$; стандартная теплота образования — $\Delta H = +95$ *ккал*. Бактериальному окислению метан в анаэробных условиях практически *не подвергается*.

Как показали экспериментальные исследования С. М. Григорьева (1954), в автоклаве происходит восстановление сернокислых солей метаном до сероводорода при температурах 100—150° и давлении до 100 *атм*. Реакция идет по схеме:

$$CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O;$$
$$Na_2SO_4 + CH_4 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + H_2S.$$

В условиях относительно высоких температур в верхних зонах магматического расплава образование метана может происходить в результате реакций синтеза из CO_2, CO, H_2O, H_2 и т. д.:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O;$$
$$CO_2 + CO + 7H_2 \rightleftarrows 2CH_4 + 3H_2O;$$
$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O;$$
$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4.$$

В земной коре углеводородные газы, кроме того, повсеместно образуются на всех стадиях преобразования органического вещества. Среднее содержание органического углерода ($C_{орг}$) в осадочных породах, по Н. Б. Вассоевичу (1968), составляет 0,5—0,6%, в глинах 0,8%.

Рассеянное органическое вещество пород имеет преимущественно гумусовый или сапропелево-гумусовый характер. Содержание в осадочных отложениях растворимого органического углерода (битума), представляющего собой сумму хлороформенного и спиртобензольного экстрактов, колеблется от 0,001 до 0,08%, редко достигая 0,2%.

При метаморфизме гуминовых, углистых компонентов и неуглеводородного рассеянного органического вещества (керогена) образуется метан. Жирные кислоты (олеиновая, стеариновая и др.), аминокислоты, терпены и другие органические соединения, относящиеся к группе липидов, являются источником образования как углеводородных газов (C_1—C_5), так и летучих жидких углеводородов легких керосиново-бензиновых фракций нефти (C_6—C_{12}), а также тяжелых масляных фракций (C_{13}—C_{17}) и твердых углеводородов.

При высоких температурах к образованию углеводородных газов могут привести процессы гидрогенизации органических веществ под воздействием водорода. Появляющаяся при этом окись углерода восстанавливается с одновременным присоединением водорода (А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, 1969).

Экспериментальные исследования показывают, что, помимо температуры, существенное влияние на образование углеводородов оказывает давление (Тихомолова, 1970). Так, если при 50° С и нормальном давлении не удается обнаружить образование углеводородов из жирных кислот, то при увеличении давления до 350 *атм* происходит генерация как легких, так и тяжелых углеводородов. В очень незначительной степени углеводородные газы могут возникать в результате радиационно-химических реакций.

Экспериментально установлено, что газообразные углеводороды в осадочных породах могут также образовываться в результате воздействия сапрофитных и других бактерий на наименее стабильные компоненты органического вещества (белки, углеводы, клетчатку и т. д.) при почти полном сохранении более устойчивых липоидных битуминозных компонентов. Механизм биохимического образования метана заключается в синтезе его из CO_2 и H_2, без параллельного образования тяжелых углеводородов. Возможность течения биогенных процессов ограничивается лишь верхними слоями осадочных образований.

Углеводородные газы, в силу своей химической инертности и термической устойчивости, широко распространены в земной коре, в атмосфере Земли и во Вселенной. В изверженных и метаморфических породах углеводородные газы встречаются главным образом в окклюдированном и

свободном состояниях, но они еще слабо изучены. Имеющиеся данные показывают, что в изверженных породах углеводородные газы в большинстве случаев содержатся в межминеральных поровых каналах и в полостях внутри породообразующих минералов размером от тысячных до десятитысячных долей миллиметра. Количество углеводородов колеблется обычно от 1 до 100—140 *см*³/*кг*, при этом на долю метана в составе газов приходится до 30—99%, а тяжелых углеводородов, преимущественно этана,— от следов до 5%. По данным С. В. Икорского (1967), И. А. Петерсилье (Петерсилье и др., 1967) и других авторов, наибольшие содержания метана (60—135 *см*³/*кг*) характерны для йолит-уртитового щелочного комплекса пород и главным образом для минералов, кристаллизовавшихся на ранних этапах формирования пегматитов (нефелина, эвдиалита, эвколита и энигматита).

Кроме того, углеводородные газы в изверженных и метаморфических породах обнаруживаются в свободном состоянии. В рассеянном виде присутствуют лишь следы углеводородов ввиду крайне незначительной пористости и проницаемости магматических пород. Суффлярные газовые выделения изредка вскрываются горными выработками и неглубокими скважинами на Скандинавском, Канадском, Балтийском щитах, в кимберлитовых трубках алмазных месторождений Сибири и т. д. Дебиты газа при этом иногда очень высокие. Так, в одном из рудников района Витватерсранд в ЮАР количество газа, выделяющегося в год, составляет $1{,}3 \cdot 10^7$ *м*³. Проявления углеводородных газов, приуроченные к локальным трещиноватым зонам Балтийского щита, наблюдались на некоторых участках его в течение 2—7 лет, а затем затухали.

Углеводородные газы наиболее характерны для осадочных пород, где они присутствуют в свободном виде, занимая все незаполненные флюидами пустоты, в растворенном состоянии (в водах и нефти) и в сорбированном и окклюдированном состоянии (в породах).

Количество образовавшихся рассеянных углеводородных газов в осадочных породах очень велико ($1 \cdot 10^{14}$ *т*) и превосходит более чем в 100 раз геологические промышленные запасы газа ($4 \cdot 10^{11}$—$7 \cdot 10^{11}$ *т*) и нефти ($6 \cdot 10^{11}$—$7 \cdot 10^{11}$ *т*).

Исследование содержания углеводородных газов, образующихся биохимическим путем в современных относительно мелководных морских осадках на глубине до 1,0 *м* ниже дна, показало, что основным и по существу единственным газообразным углеводородом в них является метан (0,03—80 *см*³/*л*; Малышек и др., 1962). Тяжелые гомологи в этих условиях встречаются крайне редко и в ничтожных количествах. В биохимических газах соотношение содержания метана и его гомологов примерно равно 100 : 1. Количество образовавшегося и оставшегося в современных осадках метана невелико и не превышает $10 \cdot 10^{10}$ *т* (Соколов, 1971).

Метан является одной из основных составных частей болотного газа, выделяющегося в результате анаэробных процессов гниения, преимущественно гуминовых веществ из торфяников и болотных илов на ранних стадиях преобразования углистого вещества. В процессе обуглероживания гуминового органического материала торфа и превращения его в бурый уголь происходит отщепление во вмещающие породы, преимущественно CO, CO_2 и H_2O. В подчиненных количествах при этом образуются метан, аммиак, сероводород и пр. В газе, образующемся при искусственной углефикации торфа, метан содержится в количестве от 2,2%, на стадии образования бурого угля, до 70—80%, при образовании продукта, близкого по составу к антрациту.

Экспериментальные исследования П. С. Маковецкого (1964) показали, что при термическом (290° С) разложении бурых углей, в составе которых много гуминовых веществ, помимо преобладающей углекислоты, образуются углеводородные газы, состоящие на 15—17% из CH_4 (1—2% C_2H_6; 1—2% C_2H_4 и 3—4% C_3—C_5).

Метан является главной составной частью рудничных газов, образующихся при метаморфизме углей. Если исходить из средней величины газонасыщенности каменных углей — 20 $м^3$ на тонну и промышленных запасов каменного угля — $7 \cdot 10^{12}$ $т$, то общее количество газа, содержащегося в угле, составит 10^{14} $м^3$.

В свободных газовых скоплениях каменноугольных шахт углеводородные газы представлены преимущественно метаном, в среднем на 95—98%. В свободных газах угольных пластов Донбасса, по данным Б. М. Косенко и М. Л. Левенштейна и др. (1968), помимо метана, присутствуют этан (до 8,5%), а также пропан и бутан (до 5%).

В составе углеводородных газов газовых залежей обычно доминирует метан, составляя в среднем 90—98%. При этом в крупных газовых залежах наблюдается увеличение содержания тяжелых углеводородов, от 2—3% в газах мезо-кайнозойских отложений до 15% в отложениях триаса, перми, карбона и девона. Большинство крупнейших газовых скоплений с малым содержанием тяжелых углеводородов (0,1—3%) находится в интервале глубин от 500 до 1800 $м$. Газы газовых залежей, состоящие преимущественно из метана и содержащие до 50 $г/м^3$ тяжелых углеводородов, носят название сухих.

В тех или иных количествах газообразные углеводороды растворены в нефти (от 1 до 1000 $м^3$ на одну тонну). При значительном содержании газов в соответствующих термодинамических условиях они могут выделиться из нефти с образованием газовой шапки.

Большая часть попутных нефтяных газов относится к так называемым жирным газам, содержащим, помимо метана, значительные количества его газообразных гомологов, в некоторых случаях превышающих количество метана. Это связано с преимущественным рассеиванием метана в результате миграции, а также с высокой растворимостью тяжелых углеводородов (C_2—C_4) в нефти. Помимо газообразных углеводородов (C_1—C_4), в природных нефтяных газах всегда присутствуют пары легких жидких углеводородов (C_5—C_{16}). Метан и его тяжелые гомологи широко распространены в насыщающих осадочные породы водах. Количество растворенных углеводородов в несколько раз превышает запасы газов в газовых залежах.

Метан является также главной составной частью газов грязевых вулканов, где его содержание, как правило, составляет 80—99%, а содержание тяжелых газообразных углеводородов (C_2—C_5) обычно не превышает 0,01—0,1%, в редких случаях достигая 1—3%. Отношение метана к сумме тяжелых углеводородов весьма высокое, подобное тому, которое наблюдается в газовых залежах на малых глубинах. Газопроявления грязевых вулканов связаны с глубоко залегающими осадочными породами (8—10 $км$ и более).

В вулканических газах содержание метана не превышает в среднем десятых долей процента, тяжелые углеводороды отсутствуют. Лишь в отдельных случаях, когда фумарольные газы и газы термальных источников приходят в контакт с осадочными породами, содержание метана достигает нескольких процентов. В углекислых газах фумарол и термальных источников Новой Зеландии содержится (если исключить пары воды) 0,52% метана. В составе газов, выделяющихся из жидкой лавы вулкана Этна, метан составляет 1,0%.

Метан может накапливаться в океанах в количестве 10^{-1} —10^{-5}%. Подобные малые концентрации углеводородных газов, обусловленные равновесием между их образованием и рассеиванием, отмечаются в самых верхних слоях глубоководных океанических илов.

В атмосфере Земли, в близких к земной поверхности слоях сухого воздуха, углеводородные газы присутствуют в виде следов ($5 \cdot 10^{-5}$ — — $6 \cdot 10^{-6}$% CH_4 и 10^{-6} — 10^{-7}% C_2H_6 — C_4H_{10}). Предполагается, что в первичной земной атмосфере, до появления органической жизни, метан

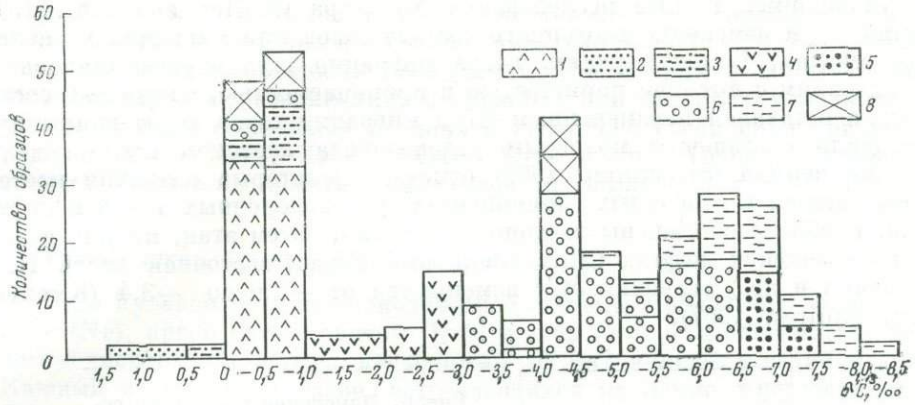


Рис. 5. Гистограмма рядов распределения изотопов углерода в природных газах различного генезиса

Двуокись углерода *1—3*:
1 — газы, связанные с магматическими процессами; *2* — газы нефтегазовых месторождений; *3* — поверхностные газы
Углеводороды *4—7*:
4 — газы, связанные с магматическими процессами; *5* — газы нефтегазовых месторождений Италии и Японии; *6* — газы месторождений Советского Союза; *7* — поверхностные газы
Знаком *8* отмечены данные Н. Д. Козловой и А. В. Щербакова

был преобладающим газом. В атмосферу углеводородные газы поступают из верхней мантии с вулканическими эксгаляциями, а также при дегазации пород земной коры. Одновременно с поступлением низших углеводородов в атмосферу происходит окисление значительной их части до CO_2.

Особый интерес представляет изотопный состав углерода и водорода в углеводородном газе, поскольку изотопы дают новый вид информации о характере условий, в которых происходят синтез отдельных компонентов газовых смесей и их миграция.

Результаты статистической обработки большого количества данных о составе стабильных изотопов углерода в углеводородных и углекислых газах нефтяных и газовых месторождений, в вулканических эксгаляциях и поверхностных газопроявлениях, а также нефтях приведены на рис. 5. Данные анализов изотопного состава углерода представлены в процентных значениях величин δC^{13} $^0/_{00}$, показывающих разницу между изотопным составом исследуемого образца и Чикагского стандарта—морского известняка ($\delta C^{13} = 0{,}00^0/_{00}$),

$$\delta C^{13} = \frac{C^{13}/C^{12}\text{ образца} - C^{13}/C^{12}\text{ стандарта}}{C^{13}/C^{12}\text{ стандарта}} \cdot 100.$$

Значения δC^{13} со знаком плюс свидетельствуют об обогащении углерода изотопом C^{13}, а со знаком минус — изотопом C^{12}.

Болотный метан, по данным Сильвермана (Silverman, 1969), обогащен легким изотопом углерода. Значения δC^{13} в болотном метане изменяются от —5 до —8 (рис. 6).

Изотопный состав углерода углеводородного газа нефтегазоносных отложений зависит от глубины залегания последних. Среднее значение δC^{13} уменьшается от —6,38 на глубинах менее 500 *м* до —4,06 —2,92 на глубинах более 500 *м* (Галимов, 1968). Обогащение метана легким изотопом в верхних слоях отложений связано как с более высоким содержанием углерода C^{12} в газах биохимического происхождения, так и с дифференциацией углеводородов с различным содержанием легких и тяжелых изотопов при их миграции. Дифференциация объясняется большой скоростью миграции молекул углеводородных газов, содержащих C^{12}.

Экспериментальные исследования Мюллера (Muller and oth., 1964) установили изменение изотопного состава газов при миграции в различных средах. В тех случаях, когда миграция газа осуществлялась по отложениям с высокой пористостью и проницаемостью, изотопный состав метана оставался неизмененным. При миграции газов через глины происходило обогащение молекулы углеводорода изотопом C^{13}.

Сильверман (Silverman, 1969) отмечает некоторые различия изотопного состава в отдельных компонентах углеводородных газов и нефти. Так, наиболее обогащены изотопом C^{13} метан, затем этан, пропан и т. д. В палеозойских нефтях США (Западный Техас, восточная часть Нью-Мексико и др.) значения δC^{13} изменяются от —2,6 до —3,4 (Kvenvolden, Squires, 1967).

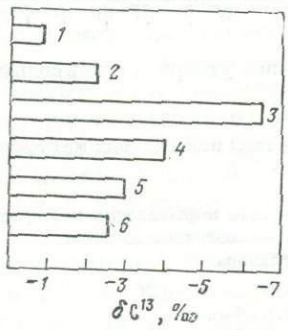


Рис. 6. Изменение изотопного состава углерода различных углеродсодержащих веществ, по В. А. Соколову (1971)

1 — CO_2 атмосферы;
2 — органическое вещество растений;
3 — метан биохимический;
4 — углеводородный природный газ;
5 — нефти;
6 — углерод и битумы магматических пород

Углерод в углеводородных газах нефтегазовых месторождений обогащен тяжелым изотопом в значительно меньшей степени, чем углерод в углекислом газе эндогенного происхождения. В термальных источниках Новой Зеландии δC^{13} в CO_2 изменяется от —0,3 до —0,91, а в CH_4 от —2,6 до —2,73. При изучении изотопного состава углерода магматических пород установлено, что среднее значение δC^{13} равно — 2,27. Исследования битумов магматических пород (Галимов, 1968) показали, что значения δC^{13} колеблются от —2,67 до —3,36, а средняя величина δC^{13} составляет — 2,98.

ХИМИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

К химически нейтральным газам условно относят одноатомные благородные газы. Способность большинства из них вступать в химическое взаимодействие с атомами других элементов очень ограниченна. В обычных условиях эти газы проявляют нулевую степень окисления, так как их возбуждение сопряжено с переходом электрона на новый электронный слой. Особенно инертны He, Ne и Ar, энергия ионизации которых наиболь-

Таблица 3

Свойства химически нейтральных газов

Газ	Ядерное расстояние, А	Энергия ионизации		Сродство к электрону		Температура, °С		Критические	
		эв	*ккал/г-атом*	*эв*	*ккал/г-атом*	плавления	кипения	Т, °С	Р, *атм*
Гелий, He	1,22	24,58	567	0,19	4,38	—	—288,9	—267,9	2,2
Неон, Ne	1,6	21,56	498	0,57	13,16	—248,6	—246,1	—228,7	26,9
Аргон, Ar	1,91	15,76	364	—	—	—189,4	—185,9	—122,4	48,0
Криптон, Kr	2,01	13,99	323	—	—	—157,2	—153,2	—63,8	54,2
Ксенон, Xe	2,2	12,13	280	—	—	—111,9	—108,8	+16,6	58,2

шая (364—567 *ккал/г-атом*). Наиболее тяжелые благородные газы Kr и Xe, энергия ионизации которых значительно ниже (до 280 *ккал/г-атом*), способны к инициированным реакциям присоединения и образуют сравнительно прочные соединения, возможные при обычных условиях. Известны десятки соединений ксенона и несколько соединений криптона и радона (XeF_2, XeF_4, $XeOF_2$, XeO_3, KrF_2 и др.). Основные параметры свойств химически нейтральных газов представлены в табл. 3.

Гелий, неон, аргон, криптон и ксенон

Газы нулевой группы периодической системы Менделеева: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe) — одноатомны и химически инертны. Наиболее изученными из них являются гелий и аргон. Каждый из инертных газов, встречающихся на Земле, представляет собой смесь изотопов. Гелий состоит из двух изотопов с массовыми числами 3 и 4. Подавляющая часть гелия представлена его тяжелым изотопом He^4. Он постоянно образуется при радиоактивном α-распаде ядер тяжелых элементов ряда урана, тория, актиния, а также в незначительной мере (2—3%) актиноурана, легкого изотопа самария Sm^{147} и др. Общий ход превращений этих элементов следующий:

$U^{238} \rightarrow Pb^{206} + 8$ α-частиц ($8He^4$).

$U^{235} \rightarrow Pb^{207} + 7$ α-частиц ($7He^4$)

$U^{232} \rightarrow Pb^{208} + 6$ α-частиц ($6He^4$).

α-частица, состоящая из двух протонов и двух нейтронов, проходя через какое-либо вещество, постепенно теряет скорость, захватывая два электрона и превращаясь в ядро атома гелия. К накоплению ядер He^4 во Вселенной приводит, кроме того, основная термоядерная реакция, служащая источником солнечной и звездной энергии. He^3 является дочерним элементом по отношению к тритию H^3, образующемуся в природных газах при некоторых ядерных реакциях, например $D + D = He^3 + n$.

Помимо этого, He^3 образуется за счет реакций нейтронов с радиоактивным литием, а также в атмосфере при нейтронно-космическом облучении азота N^{14}:

$$N^{14} + n \rightarrow C^{12} + T; \quad T \rightarrow \beta^- + He^3,$$

Свидетельством возникновения He^3 из литиевых минералов являются окклюдированные сподуменами газы с повышенным содержанием легкого изотопа гелия. Возможно, что гелий, присутствующий на Земле, в некоторой мере может быть и первичным, т. е. захваченным веществом Земли при формировании планеты. В незначительных количествах он может и сейчас поступать из космоса вместе с космической пылью и метеоритами.

Инертный газ неон имеет три изотопа: Ne^{20}, Ne^{21}, Ne^{22}, соотношение которых в атмосфере соответственно 0,9:0,002:0,09. Происхождение изотопов неона в настоящее время не ясно. Исследователи отмечают более высокое по сравнению с атмосферой содержание Ne^{21} и Ne^{22} по отношению к Ne^{20} в некоторых радиоактивных минералах. По Везериллу (Ранкама, 1956 г.), возникновение избыточного количества Ne^{21} в урановых и ториевых минералах объясняется ядерными реакциями α-частиц с тяжелым изотопом кислорода O^{18}.

Тремя изотопами представлен и аргон (Ar^{36}, Ar^{38}, Ar^{40}). Установлено, что *тяжелый изотоп аргона имеет радиоактивное происхождение* и образуется из изотопа K^{40}, в результате орбитального захвата электрона ядром. Несмотря на то что период полураспада радиоактивного калия велик и распадается при этом только 11,6% всего калия, условия для

генерации в осадочной толще аргона благоприятны, так как K^{40} широко распространен в литосфере. Происхождение двух других изотопов Ar^{36} и Ar^{38} менее ясно. Возможно, они являются первичными, но частично могут возникать и в результате ядерных процессов. Так, Ar^{36} может иногда накапливаться в минералах при α-распаде изотопа Cl^{36} и при бомбардировке частицами изотопа серы. Изотоп Ar^{36} может образовываться за счет ядерных реакций Cl^{35} при взаимодействии α-частиц и нейтронов спонтанного деления. Возможно также поступление на Землю Ar^{36} и Ar^{38} вместе с метеоритами и космической пылью.

Шесть изотопов имеет криптон (Kr^{78}, Kr^{80}, Kr^{82}, Kr^{83}, Kr^{84}, Kr^{86}). Три тяжелых изотопа криптона (Kr^{83}, Kr^{84}, Kr^{86}) можно рассматривать как продукты самопроизвольного и нейтронного расщепления урана и тория. Образование легкого изотопа Kr^{80} связывается с β-распадом Br^{80}.

Ксенон имеет девять изотопов (Xe^{124}, Xe^{126}, Xe^{128}, Xe^{129}, Xe^{130}, Xe^{131}, Xe^{132}, Xe^{134}, Xe^{136}), из которых наиболее распространены Xe^{129} (26,44%), Xe^{131} (21,18%) и Xe^{132} (26,89%). Для многих из них выявлена возможность радиогенного происхождения. Xe^{129} образуется при β-распаде J^{129}, Xe^{128} и Xe^{130} образуются при распаде теллура. В результате процессов спонтанного и нейтронного деления урана (U^{235} и U^{238}) могут образоваться Xe^{129}, Xe^{131}, Xe^{132}, Xe^{134} и Xe^{136}. Однако происхождение основных масс криптона и ксенона на Земле в настоящее время неясно. Подсчеты, выполненные В. Г. Хлопиным и Э. К. Герлингом (1948), свидетельствуют о том, что роль процессов естественного деления в накоплении криптона и ксенона незначительна. Таким путем может образоваться не более 0,3% криптона и 30% ксенона.

Инертные газы в естественных условиях никогда не встречаются в виде самостоятельных скоплений. Их геохимия тесно связана с водами, нефтью и газовыми залежами. Вместе с ними свободные и растворенные инертные газы участвуют в процессах миграции и накопления. Накопление инертных газов в литосфере происходит в основном за счет генерации их из радиоактивных элементов в кристаллическом фундаменте с последующей миграцией в осадочные породы. Лучше всего эти процессы изучены для гелия и аргона.

В изверженных породах количество гелия редко достигает 10^{-4} *см*^{3}/*г*. Исключение составил один из образцов берилла, содержавший 0,1 *см*^{3}/*г* гелия (Якуцени, 1968). В некоторых урановых и ториевых минералах содержание гелия достигает 10—29 *см*^{3}/*см*^{3}.

Гелий легче теряется крупнокристаллическими породами, древними по возрасту, находящимися в неблагоприятных для его сохранности физико-химических условиях. Так, граниты легко теряют генерируемый ими гелий, базальты — значительно труднее. Наибольшая гелиепродуктивность среди изверженных пород приходится на граниты. Что касается неона, то, по приблизительным подсчетам, в изверженных породах его окклюдировано в настоящее время около $2{,}9 \cdot 10^9$ *см*^{3}/*г*.

Аргон в изверженных породах накапливается в значительно бóльших количествах, чем в осадочных. Так, отношение Ar^{40} / He в изверженных породах составляет 0,141—0,666, а в осадочных отложениях оно меньше 0,1. Криптон и ксенон накапливаются в изверженных породах в небольших количествах, главным образом в урансодержащих минералах. Инертные газы повсеместно образуются также в осадочной толще в результате радиоактивного распада.

По гелиепродуктивности осадочные породы в целом можно приравнять к средним по составу изверженным породам. Наибольшая удельная гелиепродуктивность приходится на глины. Средние дебиты поступления гелия в поровое пространство из осадочных пород, согласно данным А. Л. Козлова (1950), составляют $5{,}08 \cdot 10^{-9}$ — $13{,}6 \cdot 10^{-7}$ *см*^{3}/*л* в год.

Гелием часто бывают обогащены газовые месторождения, встречающиеся в осадочных породах. Особенно благоприятными районами

являются участки, где, наряду с наличием углеводородных залежей, существуют такие условия, как древний возраст отложений, большая закрытость недр, наличие высокорадиоактивных толщ, близость кристаллического фундамента. В относительно молодых осадочных породах, залегающих ближе к земной поверхности, количество образующегося гелия меньше, чем в древних. Поэтому, если в палеозойских отложениях содержится 10^{-1} — 10^{-2} % He, то в кайнозойских отложениях —10^{-2}—10^{-3} %. Для одновозрастных отложений содержание гелия растет с глубиной. Гелиеносными могут оказаться газовые залежи любого химического состава — углеводородные, углекислые, азотные. Но наиболее часто высокие процентные концентрации гелия характерны для азотных газовых скоплений, а также для углеводородных, с повышенным содержанием азота. Некоторый параллелизм между содержанием азота и гелия может быть обусловлен двумя основными причинами: химической инертностью гелия и азота в осадочных породах и дифференциацией газов при их миграции.

Гелий, поступающий в поровые пространства пород, растворяется в находящихся там флюидах — водах, нефтях, газах. Растворимость гелия в различных подземных флюидах неодинакова. В нефти она примерно в 5—7 раз выше, чем в воде, а в газе практически неограниченна. Концентрация гелия в пластовых водах платформенных территорий СССР меняется в широких пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ до 23 *мл/л*. При этом содержание гелия, захваченного водами из воздуха, ничтожно (не более $47 \cdot 10^{-6}$ *мл/л*). В связи с низкой упругостью гелий не способен формировать собственные газовые скопления в недрах.

Гелиеносность свободных газов изучена лучше, чем газов, растворенных в пластовых условиях в нефтях и водах. Средние величины концентраций гелия, наиболее часто встречаемых в флюидах, составляют: для пластовых вод — 0,6 *мл/л*, для нефти — около 7 *мл/л*, для газа из отложений мезозоя — 35 *мл/л*, для газа из отложений палеозоя — 200 *мл/л* (Якуцени, 1968).

Гелий всегда присутствует в составе газов, выделяемых грязевыми вулканами. Общее его содержание в этих газах обычно не превышает тысячных, реже сотых долей процента. Как правило, гелиеносность газов, выделяемых грязевыми вулканами, соответствует гелиеносности газов отложений, к которым приурочены грязевые вулканы: для третичных отложений — тысячные доли процента, для мезозойских — до 0,03%.

В природных газах осадочной толщи, газах грязевых и эруптивных вулканов отношение изотопов гелия He^3: He^4 изменяется в широком интервале, от 10^{-10} до 10^{-5} (Каменский, Якуцени, Мамырин и др., 1971). При этом более низкие отношения He^3 : He^4 характерны для газов древних платформ, более высокие — свойственны молодым отложениям эпигерцинских платформ и особенно областей глубокого прогибания.

Потенциальные возможности образования аргона в осадочных породах находятся в тесной зависимости от их состава. Особенно резко возрастает содержание Ar^{40} в мощных толщах галогенных осадков, так как содержание в них K^{40} может достигать 52,5% (в сильвине). В отличие от гелия аргон значительно лучше удерживается в твердых минералах, так как при превращении калия атом аргона получает значительно меньший по силе импульс, чем α-частица.

Содержание аргона в газовых залежах и подземных водах осадочных пород более постоянно, чем содержание гелия, но тоже меняется в широких пределах. В подземных водах содержание аргона составляет 0,005—35 *см³/л*. Максимальная концентрация аргона в свободно выделяющихся природных газах, выходящих вместе с водой, не превышает 1,1%, а в газах, растворенных в подземных водах,— повышается до 2,7%.

Максимальные концентрации аргона воздушного происхождения в природных водах не превышают его растворимости в поверхностных прес-

ных водах при температуре 0° С, т. е. 0,487 *мл/л* ($v_{Ar} = \alpha_{Ar} \cdot P_{Ar} = 0{,}0524 \cdot 0{,}093 = 0{,}000487$ *л/л* = 0,487 *мл/л*). Содержание радиогенного аргона в растворенных в пластовых водах газах отложений перми, карбона, девона и рифея Русской платформы возрастает с увеличением возраста водовмещающих пород от 0 до 0,059 объемн.%, а количество Ar^{40} по отношению к общему аргону — от 0 до 45,5%. Отношение Ar^{40}/He в проанализированных водах колеблется от 0,0012 до 0,109, что указывает на образование радиогенного аргона, в основном в осадочных породах. Исключение составляет анализ газов из скв. 341 (Султангулово, Оренбургская область), где в водах нижнего девона отношение $Ar^{40}/He = 0{,}15$, близко к его значению в изверженных породах.

Поскольку данные об изотопном составе аргона единичны, при определении возраста подземных вод исходят из предпосылки, что весь аргон в них воздушного происхождения, в результате чего обычно получают завышенные значения возраста, определяемого по формулам В. П. Савченко и А. Л. Козлова.

Криптон и ксенон в осадочных породах накапливаются в небольших количествах, главным образом в урансодержащих минералах. Гелий и аргон в осадочных породах встречаются обычно в объемах, несколько меньших, чем в воздухе.

Очень мало данных о содержании неона, криптона и ксенона в осадочных породах. Скорость образования Ne в верхних слоях литосферы, по расчетам Везерилла, составляет примерно 10^{-20} *см³/г* в год. В некоторых природных газах содержится $32 \cdot 10$—$284 \cdot 10^{-7}$% Ne, $5 \cdot 10^{-7}$—$41 \cdot 10^{-7}$% Kr, т. е. значительно меньше, чем в атмосферном воздухе.

В отличие от глубоких сфер Земли диффузия инертных газов в осадочной оболочке земной коры осуществляется преимущественно не сквозь твердые породы, а сквозь флюиды, насыщающие их.

Данные о содержании химически нейтральных компонентов в вулканических газах крайне ограниченны. Некоторый фактический материал накоплен по фумарольным газам, более доступным аналитическим исследованиям. В основном это данные о содержании гелия и аргона. П. Петров (Петров и др., 1963 г.) отмечает сравнительно низкое содержание гелия (0,003—0,004%) в углекислых газах, выходящих в районе потухшего вулкана Котух (Болгария). Для многих термальных источников вулканических областей отмечается аномально высокое отношение изотопов He^3/He^4, что указывает на глубинное происхождение гелия. Содержание аргона в вулканических фумаролах Японии (Iwasaki and oth., 1962) составляло 0,07—0,9%, при содержании азота 60—70%. Аргон и гелий в вулканических эксгаляциях встречаются в виде примесей. Аргон в основном имеет воздушное происхождение. По другим данным (Szeleni, 1941) в фумаролах Японии содержится 0,001—0,003% He.

В воды океана инертные газы могут поступать из глубоких частей земной коры по дну океанических впадин. Океан обеспечивает постоянное подвижное равновесие растворенных в его водах газов с атмосферой. Согласно данным Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), в одном литре морской воды растворено $(1{,}2$—$1{,}8) \cdot 10^{-4}$ *мл* гелия и неона и $(2$—$4) \cdot 10^{-1}$ *мл/л* аргона. До глубины 3000 *м* воды океана равномерно насыщены гелием и неоном, причем их средняя суммарная концентрация составляет около $(1{,}6$—$1{,}7) \cdot 10^{-4}$ *мл/л*. Можно предположить, что в глубоководных впадинах, где давление достигает 800—1000 *атм*, содержание инертных газов значительно выше, так как растворимость их с увеличением давления возрастает. Для гелия при таком давлении растворимость увеличивается примерно в 20 раз.

Самым распространенным среди инертных газов атмосферы является аргон, который, как и другие инертные газы, поступает сюда преимущественно при дегазации пород литосферы. Количество Ar в воздухе составляет 0,9325 объемн.%. Среди его трех изотопов, присутствующих

в атмосфере, наиболее распространен Ar^{40} — 99,6%, Ar^{36} и Ar^{38} в атмосферном аргоне составляют соответственно 0,337 и 0,063%. Воздушное отношение Ar^{36}/Ar^{38} равно 5,35. Вторым, по количественному содержанию в атмосфере, является инертный газ неон (0,018 объемн.%). Распространенность изотопов неона в атмосферном воздухе следующая: Ne^{20} — 90,22%, Ne^{21} — 0,26%, Ne^{22} — 8,82%.

Содержание гелия в атмосферном воздухе невелико — всего 0,000524 объемн.%, так как одновременно с поступлением гелия в атмосферу из земной коры происходит его постоянная диссипация в космическое пространство. Возможность утечки He^3 из атмосферы в 100 раз больше, чем He^4. Воздушный гелий состоит на 99,999% из изотопа He^4. Стандартом для атмосферного воздуха, по различным данным, принято отношение $He^3/He^4 = 10 \cdot 10^{-7} - 13 \cdot 10^{-7}$%. В космосе гелий является основным компонентом (7%) наряду с водородом. На Солнце содержание He, по данным ряда исследователей, составляет от 6—7 до 24—25%, в атмосфере Юпитера — от 22 до 60%.

Криптон и ксенон — это самые редкие газы в атмосфере. В составе воздуха содержится всего лишь 0,0001 объемн.% криптона и 0,000009 объемн.% ксенона.

ГАЗЫ РАДИОАКТИВНОЙ ЭМАНАЦИИ РАДИЯ, ТОРИЯ И АКТИНИЯ

Из большого количества известных в настоящее время радиоактивных эманаций в природных водах обнаружены далеко не все; одни эманации не найдены потому, что они присутствуют в водах в очень малых количествах, не обнаруживаемых применяемыми методами измерений, другие — потому, что для них вообще еще не разработаны методы определения.

Наиболее значительно содержание в водах радиоактивных эманаций радия — радона (Rn^{222}), тория — торона (Th, или Rn^{220}) и актиния — актинона (An).

Мы остановимся лишь на содержании в природных водах радиоактивных эманаций радия (Rn^{222}), как наиболее изученных и имеющих очень важное значение в жизни человека.

Радон

Радон, радиоактивный элемент нулевой группы периодической системы, порядковый номер 86. В природе известно 19 изотопов радона с массовыми числами 204 и 206—224. Три наиболее распространенных изотопа радона — собственно радон (Rn^{222}), торон (Th, или Rn^{220}) и актинон (An) являются короткоживущими членами трех радиоактивных рядов: радия (Ra^{226}), тория (Th) и актиния (Ac). Периоды полураспада у Rn^{222} — 3,8229 дня, у Rn^{220}—54,5 *сек*. В равновесии с 1 *г* Ra^{226} находится 0,66 $мм^3$ Rn.

При нормальных условиях радон — это газ, состоящий из одноатомных молекул; плотность его 9,73 *г/л*. При охлаждении радон легко конденсируется в бесцветную жидкость. Свойства радона приведены ниже:

Энергия ионизации, *эв*	Температура, °С		
	плавления	кипения	критическая
10,74	—71	—62	104,4

Радон присутствует в небольших количествах повсеместно: в воздухе, поверхностных и подземных водах, в породах литосферы. В атмосфере

концентрация радона составляет 10^{-18} %, или, по данным А. П. Виноградова (1967), $1 \cdot 10^{-15}$ *кюри/л* (около одного атома в 1 $см^3$ воздуха). В 1 $м^3$ воздуха при нормальных условиях содержится $7 \cdot 10^{-6}$ *г* Rn.

В океанической воде находится обычно 0,03 *миллимикрокюри* радона. Количество его увеличивается как на поверхности океана за счет приносимого радона с суши, так и в придонных слоях океана за счет выщелачивания солей радия. Характерно, что в илах и океанических глинах содержится $(0{,}34—270) \cdot 10^{-10}$ Ra, тогда как в океанической и морской водах содержание радия не превышает $450 \cdot 10^{-14}$% (Виноградов, 1967).

В земной коре Rn содержится в количестве $6 \cdot 10^{-12}$ вес.%. Распространенность радона в литосфере мощностью 16 *км* (без океана и атмосферы), по А. П. Виноградову, составляет $7 \cdot 10^{-16}$ вес.%, или $5 \cdot 10^{-17}$ атомных %. Радон повсеместно присутствует в тех или иных количествах в подземных водах.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Фильтрация, диффузия и сорбция газов

Природные газы не только создают основной фон геохимической среды подземных вод, но играют существенную роль в их динамике и режиме, обусловливая конвективный перенос тепла и очаговую (избирательную) концентрацию в земной коре многих химических элементов, особенно с переменной валентностью. Известно, что в зависимости от геохимических и термобарических условий все природные газы приходят в соприкосновение с породами (сорбируются ими), или с подземными растворами, насыщающими литосферу. Газоводные растворы представляют собой или однофазную или двухфазную систему. В последнем случае газ остается свободным, не растворенным в воде (после полного насыщения ее газом при данных температуре и давлении). Между газами сорбированными и спонтанными (свободными), а также газами, растворенными в водах, устанавливается подвижное равновесие.

Нарушение равновесия газоводной смеси под воздействием физических и физико-химических факторов приводит к миграции газов. Под миграцией понимается любое перемещение газов как по порам и трещинам (свободная миграция — фильтрация), так и через толщу слабо проницаемых пород в результате проникновения молекул газа внутри твердого и жидкого вещества (диффузионная миграция). Отделение от твердой фазы и конвективный перенос газоводных растворов в различных оболочках Земли осуществляется в значительной мере благодаря двухфазной системе, при которой проявляются силы поверхностного натяжения на границе воды и газа и силы изотермического расширения газов. Энергия, получаемая при изотермическом расширении газа, расходуется на фильтрационное перемещение газоводных растворов в зоны пониженных давлений.

Ф и л ь т р а ц и я. Физическая сущность фильтрации заключается в том, что движение сплошной массы газа происходит вследствие перепада давлений, при наличии поровых каналов относительно большой величины (ширина канала должна быть не меньше длины свободного пробега молекул газа). Следует учитывать также, что фильтрация возможна в породах, поры которых не заполнены нацело водой. Фильтрация газов зависит не только от величины перепада давлений, но также и от вязкости газа и свойств порового пространства пород, в котором происходит передвижение.

Фильтрация газов подчиняется закону Дарси:

$$Q = \frac{K \cdot S\,(P_1^2 - P_2^2)}{2\mu h},$$

где Q — количество фильтрующегося газа, точнее, объемная скорость одномерной фильтрации газа при нормальном давлении, *см*^{3}/*сек*; K — коэффициент Дарси (коэффициент проницаемости); S — площадь сечения, *см*^{2}; P_1 — давление газа на входе в пористую среду, *атм*; P_2 — давление газа на выходе из пористой среды, *атм*, μ — вязкость газа, *спз*; h — длина пути фильтрующегося газа, *см*.

Уравнение Дарси, приведенное выше, справедливо для ламинарного движения газа при установившемся газовом потоке. Однако в недрах имеет место двухмерная и трехмерная фильтрация газов. В этих случаях длина пути фильтрующегося газа в формуле Дарси будет второй и третьей степени.

Фильтрация газа в литосфере осуществляется в условиях, когда часть пористой среды занята жидкостью (водой, нефтью), т. е. имеет место фильтрация двухфазной или многофазной жидкости, осложняемая всегда явлениями всплывания газа в жидкости, особенно интенсивно проявляющимися в трещиноватых зонах. Миграция всплывания, по В. А. Соколову, или струйная миграция, по В. П. Савченко (1968), имеет сложный пульсирующий характер. В пористой среде всплывание газа затруднено, так как поверхностное натяжение пленок создает колоссальное сопротивление, требующее очень большого давления для того, чтобы заставить двигаться всю систему пузырьков газа (явление Жамена).

Так как фильтрация газа — интенсивный миграционный процесс, обусловливающий перенос значительных количеств газа за сравнительно короткое время благодаря перепаду давлений, поэтому в случае выравнивания давлений газов фильтрация прекращается, и изменение состава газов будет происходить только за счет диффузии.

Д и ф ф у з и я. Диффузия газов представляет собой движение электрически нейтральных частиц (молекул газа) через какую-либо среду, обусловленное градиентом концентраций данного газа и происходящее по направлению этого градиента. Диффузия ведет к выравниванию концентраций.

Диффузия подчиняется первому закону Фика, выражаемому уравнением:

$$\mathrm{d}Q = -D \cdot \mathrm{d}\,S \frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{d}h} \cdot \mathrm{d}t,$$

где Q — количество газа, диффундирующее за время t; S — площадь, через которую происходит диффузия; D — коэффициент диффузии (в *см*^{2}/*сек*), измеряемый количеством газа, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте $C/h = 1$. Знак минус в уравнении Фика показывает, что если концентрация падает с возрастанием h (расстояния), то $\mathrm{d}Q < 0$.

Числовая величина коэффициента диффузии зависит от фазового состояния и природы диффузионной среды, природы и концентрации диффундирующего вещества, природы и концентрации других присутствующих в системе веществ, температуры и давления. Коэффициент диффузии обратно пропорционален общему давлению газа, поскольку уменьшается длина свободного пути молекул газа. Поэтому в разреженных газах диффузия происходит быстрее, чем в сжатых.

При повышении температуры коэффициент диффузии увеличивается в связи с ростом кинетической энергии молекул газа. Так, при увеличении температуры от 20 до 177° С коэффициент диффузии углекислоты в многокомпонентной газовой системе (воздухе) увеличивается почти в два раза, а при дальнейшем повышении температуры до 1500° С возрастает почти в 10 раз.

В природных условиях могут происходить различные виды диффузии газов: в однокомпонентной (самодиффузия), в двухкомпонентной (взаимодиффузия) и в многокомпонентной средах. Величина коэффи-

Таблица 4

Коэффициенты диффузии газов (D) при нормальных давлениях в разных средах, $см^2/сек$

Газ	D при 0° С, по В. А. Соколову (1956)		D при 18—25° С, по С. И. Смирнову (1971)	D при 25° С, по В. Г. Фастовскому (Фастовский и др., 1964)
	вода	воздух	вода	газ, однокомпонентная среда
He	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—	1,7
H_2	—	0,61	$3{,}36 \cdot 10^{-5}$	1,3
Ne	—	—	—	0,5
O_2	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,17	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	—
Ar	—	—	—	0,2
N_2	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	—	$2{,}02 \cdot 10^{-5}$	0,2
CO_2	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,14	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$	0,1

циента диффузии зависит от фазового состояния системы. Коэффициенты диффузии в газах имеют порядок величин $n \cdot (10^{-1}—10^{-2})$ $см^2/сек$, во флюидах, а также во влажных горных породах $n \cdot (10^{-5}—10^{-6})$ $см^2/сек$, в сухих горных породах (некоторых аргиллитах, кварцевых песчаниках и известняках) $n \cdot (10^{-7}—10^{-9})$ $см^2/сек$ и менее (Соколов, 1971).

Среди природных газов наибольшей диффузионной способностью обладают гелий и водород, в связи с тем, что их атомы наименьшие по размеру и весу (радиус иона водорода 1,54 Å). Наименьшие коэффициенты диффузии свойственны углеводородным газам.

В. А. Соколов (1971) приводит следующие данные

	D (при 20° С), $см^2/сек$ (в воде)
CH_4	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
C_3H_8	$0{,}97 \cdot 10^{-5}$
n—C_4H_{10}	$0{,}89 \cdot 10^{-5}$

В табл. 4 приведены экспериментальные значения коэффициентов диффузии наиболее распространенных газов в газах (однокомпонентной среде и воздухе) и в воде. Высокие значения коэффициентов диффузии газов в газах обусловлены незначительным взаимодействием молекул газа (в нормальных условиях каждая молекула сталкивается с другими молекулами около 10^9 раз в секунду) и высокой интенсивностью теплового движения.

В условиях земной коры продвижение газов по крупным зияющим тектоническим нарушениям, трещинам оперения и порам из глубоких недр Земли в верхние зоны земной коры происходит при участии сложного комплекса различных факторов: тектонических движений, нагрузки вышележащих пород, зонного плавления, присутствия свободных газов и т. д.

Диффузия газов, насыщающих литосферу, происходит в соответствии с приведенными в табл. 4 коэффициентами лишь на локальных участках, а именно по трещинам и крупным капиллярным и сверхкапиллярным порам. В толщах пород с субкапиллярными порами, диаметром порядка 10^{-5} $см$ и менее, коэффициенты диффузии значительно меньше. Интенсивность диффузионного потока зависит от произведения коэффициента диффузии D на коэффициент сорбции β.

Исходя из первого закона Фика, можно в упрощенном виде охарактеризовать количество газа Q, диффундирующее через площадь S, сле-

дующей формулой:

$$Q = \frac{D \cdot S \cdot \beta \cdot (P_1 - P_2)}{h},$$

где h — толщина влажного водоупорного глинистого слоя; P_1 и P_2 — давления газа соответственно в ниже- и вышележащих водопроницаемых пластах, *атм*.

Сорбция. Во всех случаях, когда газ соприкасается с горными породами, имеет место его сорбция, возникающая в результате проявления молекулярных сил притяжения между молекулами газа и поверхностью адсорбента. Сорбция газа подчиняется закону Лангмюра:

$$Q = \frac{a \cdot b \cdot P}{1 + bP},$$

где Q — количество сорбированного газа, *мг* на 1 *г* твердого адсорбента; P — давление газа, *атм*; a и b — константы.

При малых давлениях величина сорбции газа почти пропорциональна давлению. Предполагается, что газ, сорбированный поверхностью твердого тела, образует слой толщиной всего в одну молекулу. Когда поверхность частицы полностью покрывается мономолекулярным слоем газа, дальнейшая адсорбция дополнительных его количеств происходит в результате диффузии сорбированного газа в глубь породы. Состояние насыщения породы сорбируемым газом наступает при относительно высоких давлениях. Процесс адсорбции является обратимым, т. е. при снижении давления свободного газа, находящегося в контакте с горной породой, будет происходить его десорбция. Сорбция газов горными породами еще сравнительно мало изучена. Минеральная часть горных пород обладает низкой сорбционной способностью. Несколько выше она у органического вещества и каменного угля. Влажные горные породы хуже сорбируют газы, чем сухие, вследствие образующейся пленки воды на поверхности твердой частицы.

По имеющимся данным, углеводороды и углекислота обладают лучшей сорбционной способностью, чем азот и водород. Сорбция этих газов песчаниками, глинами и аргиллитами при температуре 20—22° С и давлении, близком к нормальному, изменяется в широких пределах (табл. 5). Сорбция водорода, углеводородов и углекислоты каменным углем при тех же термобарических условиях значительно выше (0,18—15 *см³/г* и более).

Таблица 5

Коэффициенты сорбции газов (β) горными породами при 20—22° С (Соколов, 1956)

Газ	Песчаники		Глины (аргиллиты)		Каменный уголь, Кузбасс
	P, *мм* рт. ст.	β, *см³/г*	*P*, *мм* рт. ст.	β, *см³/г*	β, *см³/г* при *P* = 760 *мм* рт. ст.
C_3H_8	791,5	1,15	690,4	1,643	—
C_2H_6	732,9	0,6	725,1	1,01	—
CO_2	—	—	—	—	10—15
CH_4	685,8	0,029	762	0,071 (0,03)	2,5—4,5
N_2	760	0,006	760	— (0,003)	—
H_2	839,2	0,011		—	0,18—0,28

Зная коэффициенты сорбции и диффузии, можно рассчитать, как указывалось выше, величину диффузионного потока, идущего из водоносного или газоносного пластов через водоупорные породы. Расчеты показывают, что интенсивность этого потока невелика. Если принять коэф-

фициент сорбции равным 0,02, а коэффициент диффузии $1 \cdot 10^{-7}$ *см*^{2}/*сек*, то стационарный диффузионный поток метана через однородную толщу пород при давлении, равном гидростатическому, через площадь в 1 *м*^{2} будет небольшим и за геологическое время, например за 100 млн. лет, составит всего 63 *м*^{3}. С такой величиной потока связана возможность длительного сохранения газовых залежей в древних толщах пород.

Выполненные Л. М. Зорькиным (1973) расчеты для Западной Сибири показывают, что в результате диффузии из глин мигрирует около 65—75% общего объема образовавшихся газов; совместно с поровыми водами отжимается более 10% газов, а в свободном состоянии (прорыв газа, струйная миграция) 20—25%.

Растворение, газонасыщение и формы нахождения растворенных газов

Основным видом латеральной миграции газов, помимо миграции в свободном виде, является их миграция в составе газоводных растворов. Количество газов, перенесенных с пластовыми водами, определяется их растворимостью, общим объемом пластовых вод и скоростью их перемещения.

Растворимость газов в водных растворах весьма различна. В смеси газов некоторые газовые компоненты растворяются согласно закону Генри, пропорционально давлению и коэффициенту растворимости:

$$Q = \alpha \cdot P,$$

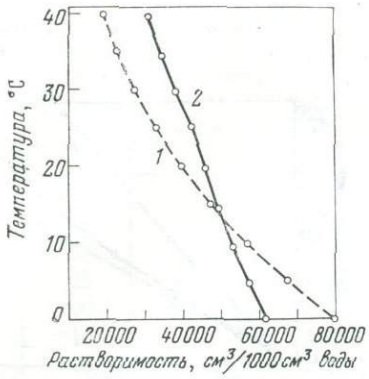
где Q — количество газа, растворяющееся в единице объема; P — его парциальное давление в газовой фазе; α — коэффициент растворимости газа (коэффициент Генри).

При более сложном составе растворенных газов и высоком давлении насыщения существует более сложная зависимость. Линейная зависимость

Таблица 6

Коэффициенты растворимости газов в дистиллированной воде при нормальном давлении (760 *мм* рт. ст.)

Газ	Коэффициенты растворимости (*мл*/*мл* H_2O)		Газ	Коэффициенты растворимости (*мл*/*мл* H_2O)	
	0° С	20° С		0° С	20° С
Химически активный			Химически мало активный		
HCl	512,07	—	C_2H_6	0,093	0,047
SO_2	79,79	—	C_3H_8	—	0,037
NH_3	61,451	45,001	C_4H_{10}	—	0,036
Cl_2	4,672	2,3	CH_4	0,055	0,035
H_2S	4,37	2,91	iC_4H_{10}	—	0,025
CO_2	1,713	0,878	N_2	0,023	0,016
N_2O	0,675	—	Химически нейтральный		
CO	0,035	0,021	Xe	0,218	0,11
O_2	0,049	0,031	Kr	0,11	0,063
H_2	0,021	0,018	Ar	0,056	0,034
O_3	0,018	0,009	Ne	0,012	0,01
			He	0,007	0,007
			Радиоактивный; эманация радия, Rn	0,508	0,245



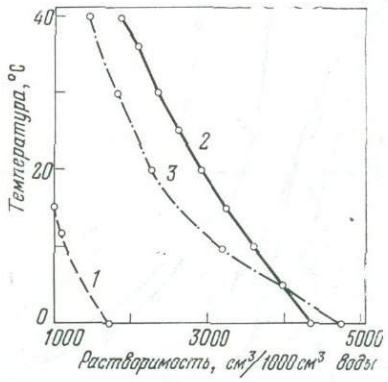


Рис. 7. Влияние температуры на растворимость сернистого ангидрида (*1*) и аммиака (*2*); по данным справочников

Здесь и далее на рис. 8, 9—растворимость газов при температуре 0°С и давлении 760 *мм* рт. ст.

Рис. 8. Влияние температуры на растворимость углекислоты (*1*), сероводорода (*2*) и хлора (*3*); по данным справочников

увеличения растворимости от давления сохраняется для различных газов лишь до определенных значений давления: для CH_4 до 10—50 *атм*, для CO_2 до 50, для N_2 до 1000 и т. д.

Растворимость в водных растворах полярных газов не подчиняется закону Генри вследствие их гидролиза или гидратации.

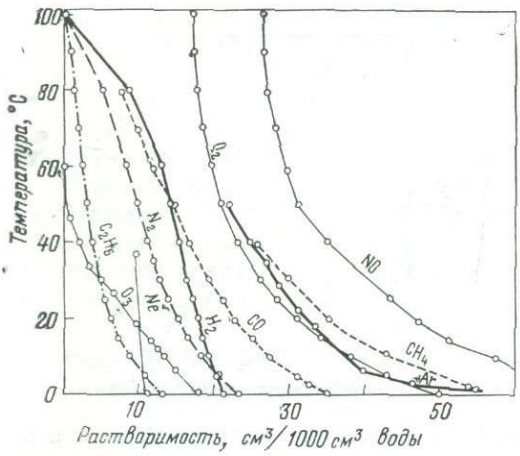
Газы, имеющие полярные связи, в целом значительно лучше растворимы в воде, чем неполярные. Молекулы полярных газов характеризуются электрической асимметрией. Неполярными являются все ковалентные двухатомные газы (H_2, N_2, O_2 и др.), а также некоторые трехатомные газы, имеющие симметричное строение, в которых электронные пары принадлежат в равной степени всем атомам, т. е. молекулы, дипольный момент которых равен нулю (дипольный момент $\mu = \bar{e} \cdot l$, где $\bar{e}$ — заряд электрона, l — расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов, *см*; μ, выраженное в дебаях, равняется 10^{-18} ед. СГСЭ·*см*.

В табл. 6 приведены коэффициенты растворимости активных, слабо активных и нейтральных газов в дистиллированной воде.

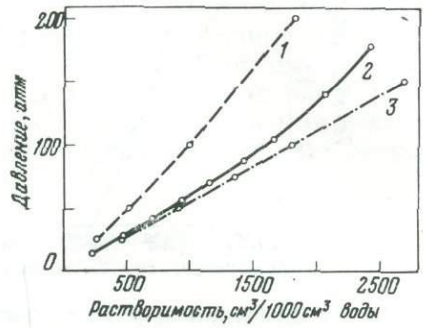
Растворимость при нуле активных сильно полярных газов: хлористого водорода, сернистого ангидрида, аммиака, сероводорода, а также предположительно полярных хлора и углекислоты, способных к частичному гидролизу, изменяется в широких пределах, от 1713 (CO_2) до 512070 *мл/л* (HCl) (рис. 7, 8). Фтористый водород, дипольный момент которого (1,91*D*) больше, чем у воды (1,84*D*), смешивается с водой в любых отношениях.

Растворимость в дистиллированной воде неполярных и слабо полярных активных газов (O_2, H_2, CO, O_3), а также неполярных слабо активных углеводородов и азота и химически нейтральных газов при нормальных термобарических условиях очень мала и изменяется незначительно, от 7,3 до 218 *мл/л* (рис. 9). Растворимость газов в подземных водах, насыщающих толщу пород, зависит от давления и температуры раствора, количества и состава растворенных солей и газов.

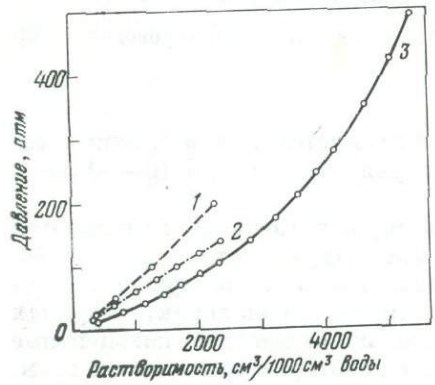
Коэффициент растворимости газов в значительной степени зависит от температуры, с повышением которой он уменьшается. Так, например, растворимость водорода в воде с изменением температуры от 0 до 20° С изменяется от 21,4 до 18 *мл/л*, а растворимость углекислоты с повышением температуры до 26° С уменьшается от 1713 до 738 *мл/л* (см. рис. 9). По мере увеличения давления растворимость газа резко возрастает. Так, растворимость водорода с повышением давления от 25 до 1000 *атм* уве-



9



10



11

Рис. 9. Влияние температуры на растворимость газов (по данным справочников)

Рис. 10. Влияние давления на растворимость газов (по данным справочников)

Растворимость газов при 25° С (const):
1 —азот; *2* — метан; *3* — водород

Рис. 11. Влияние давления на растворимость газов (по данным справочников)

Растворимость газов при 100 °С (const):
1 — азот; *2* — водород; *3* — метан

личивается от 436 до 15 200 *мл/л* (рис. 10, 11), а растворимость углекислоты с увеличением давления до 30 *атм* возрастает до 33 650 *мл/л*.

При увеличении давления и нормальной температуре некоторые газы становятся жидкостями. Так, этан сгущается в жидкость при давлении 46 *атм* (при 4° С).

Достаточно большое давление и повышенная температура могут вызывать так называемые ретроградные явления, заключающиеся в том, что газы сами становятся растворителями жидкостей и даже твердых веществ. При снижении давления из сжатого газа выпадает газоконденсат, состоящий из жидких углеводородов. Растворяющее действие сжатых газов ограниченно.

Понижение давления способствует переходу многих газов в твердое состояние. При давлении от 5 до 30 *атм* в интервале температуры от 0 до 15° С образуется твердый кристаллогидрат этана. В аналогичных температурных условиях метан образует кристаллогидрат при более высоком давлении (25—45 *атм*). Углекислота с водой образует твердый гидрат $CO_2 \cdot 8H_2O$ при охлаждении до —5° С и давлении 15—22 *атм* (Намиот, Бондарева, 1963). Сероводород образует кристаллогидрат при температурах от 0 до 29° С и давлении от 1 до 5 *атм*. Для образования кристаллогидрата у неполярного газа — азота — требуются очень высокие давления (170—250 *атм*).

Растворимость газов в водных растворах солей меньше, чем в дистиллированной воде. Поскольку в пластовых водах основными компонентами, обусловливающими их общую минерализацию, являются хлориды натрия и кальция, то и растворимость газов опытным путем изучалась преи-

Таблица 7

Характеристика растворимости газов в растворах
Данные В. В. Красинцевой и др. (1956), В. А. Соколова (1956) и В. Н. Корценштейна (1963)

Газ	Температура, °С	Давление, *атм*	Коэффициент растворимости	Растворитель	Минерализация, *г/л*
CO_2	0	1	1,713		—
	26	1	0,738		—
	25	50	27,23	Дистиллированная вода	—
	100	50	10,18		—
	10	1	1,038	Раствор NaCl	>30
	26	1	0,651		>30
N_2	0	1	0,023		—
	25	10	0,14		—
	25	25	0,35		—
	25	100	1,40	Дистиллированная вода	—
	169	300	3,83		—
	20	1	0,0133		~30
	15	3	0,0065		~175
	18	25	0,0058	Раствор NaCl	~175
	14	3	0,0021		~321
	10	25	0,0035	Раствор $CaCl_2$	~333
CH_4	0	1	0,055	Дистиллированная вода	—
	104,44	281,2	3,36		—
	19	25	0,025		~30
	20	50	0,024		~30
	18	25	0,01	Раствор NaCl	~175
	20	50	0,004		200
	80	50	0,003		То же
	80	100	0,005		»
	80	300	0,012		»
	80	300	0,0008		300
	10	50	0,0058	Раствор $CaCl_2$	~333

мущественно в растворах этих солей при разных температурах и давлении насыщения. В табл. 7 отражены коэффициенты растворимости углекислоты, азота и углеводородов, полученные для растворов хлористого натрия и хлористого кальция с общей минерализацией от 30 до 300 *г/л*. Как видно из таблицы, коэффициенты растворимости углекислоты в хлоридных натриевых водах с минерализацией около 30 *г/кг* на 15% ниже, чем в дистиллированной воде (рис. 12). Растворимость азота в хлоридных натриевых и кальциевых рассолах (примерно 321—333 *г/л*) при увеличении давления до 3 *атм* уменьшается почти в 10 раз, а при возрастании давления до 25 *атм* в растворах с минерализацией 175—333 *г/л* уменьшается почти в 100 раз по сравнению с растворимостью в дистиллированной воде (рис. 13). Растворимость метана в хлоридных натриевых и кальциевых рассолах (175—333 *г/л*) при возрастании давления до 25—50 *атм* составляет всего лишь 1—3% от величины растворимости в дистиллированной воде. При увеличении давления до 50—300 *атм* в растворах с минерализацией 200—300 *г/л* растворимость метана уменьшается по сравнению с растворимостью в дистиллированной воде примерно в 100 раз (рис. 14).

Растворимость газообразного хлора сильно уменьшается с повышением концентрации NaCl в водном растворе. Растворимость хлора в соляной кислоте с повышением концентрации последней сначала снижается, а

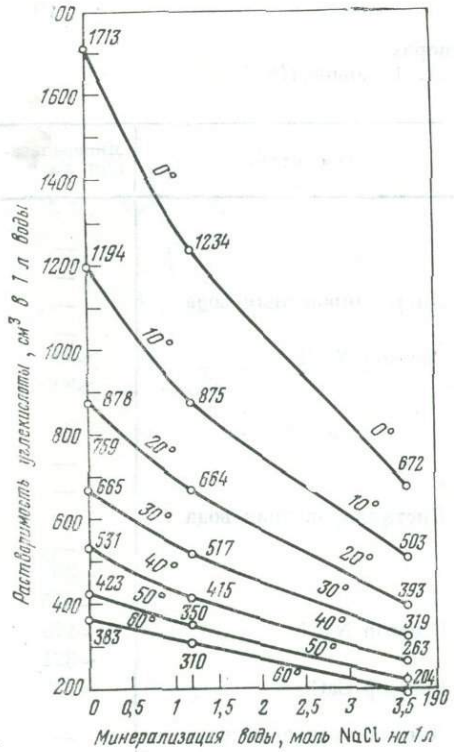


Рис. 12. Зависимость растворимости углекислого газа от минерализации воды при температуре от 0 до 60° С и давлении 760 *мм* рт.ст. (*по данным экспериментальных исследований*)

затем повышается и при содержании HCl более 4 моль в 100 *г* H_2O становится выше, чем в чистой воде.

Анализ имеющихся данных показывает, что в хлоридных кальциевых растворах растворимость метана, этана и азота меньше по сравнению с растворимостью в хлоридных натриевых растворах. Разница растворимости этих газов в области малых минерализаций (до 30 *г/л*) незначительная, а при минерализации около 175 *г/л* достигает 50%. При наличии в растворе нескольких солей, особенно при повышенном давлении, их высаливающее действие может усилиться. Растворимость углеводородных газов в высокоминерализованных природных подземных водах с увеличением температуры снижается, достигая минимальных значений для метана в области 80—90° С (*рис.* 15), этана 60—80° С, пропана 40—60° С и бутана минус 30°С — минус 40° С.

Газонасыщение. Важной характеристикой газоводных растворов является величина газовой составляющей; она необходима для выяснения многих особенностей водонапорной системы, в том числе скорости генерации газов. Количество растворенных газов, кроме того, является исходной величиной для расчета их упругостей (давлений насыщения). Газонасыщенность подземных вод в очень большой степени влияет на их сжимаемость. Коэффициент сжимаемости β показывает, на какую долю уменьшается объем воды при увеличении давления на 1 *атм*. Сжимаемость воды, содержащей растворенный газ, можно определить по формуле:

$$\frac{\partial V}{V \partial P} = \beta (1 + 0{,}05g),$$

где g — газонасыщенность воды; V — объем воды; P — давление.

При большой газонасыщенности сжимаемость подземных вод может в 10 раз и более превышать сжимаемость воды без газов. С ростом газонасыщенности водных растворов уменьшается их вязкость, которая зависит *также от минерализации и температуры.*

Весьма существенным параметром при выяснении газогидрогеохимических особенностей водонапорных систем служит коэффициент газонасыщения пластовых вод, представляющий собой отношение суммарной упругости растворенных газов к гидростатическому давлению $P_{газ}/P_в$, выраженное в долях единицы. При $P_{газ}/P_в$, равном единице, газ выделяется из пластовых вод при наличии положительных структур, *с образованием газовых залежей.*

Формы нахождения растворенных газов. Миграция неполярных химически активных и слабо активных, а также химически нейтральных газов в водных растворах, насыщающих литосферу,

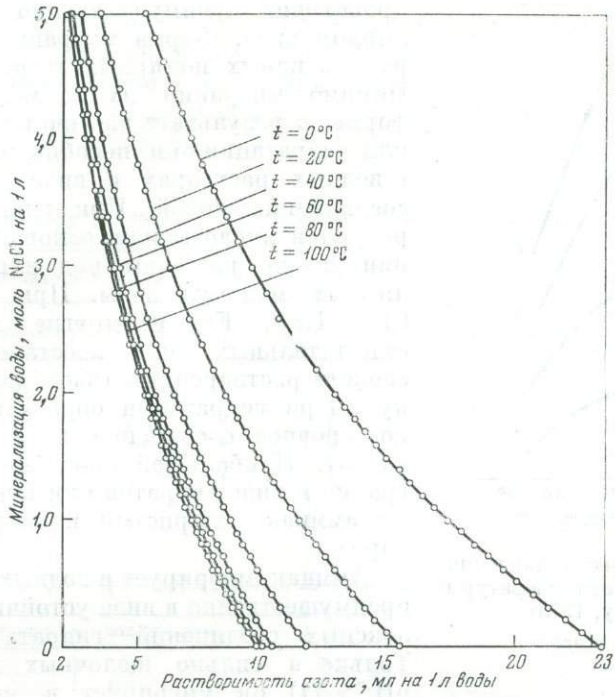


Рис. 13. Растворимость азота в зависимости от минерализации воды при температуре от 0 до 100° С и давлении газа на жидкость, равном 1 *атм* (по В. Н. Корценштейну, 1963)

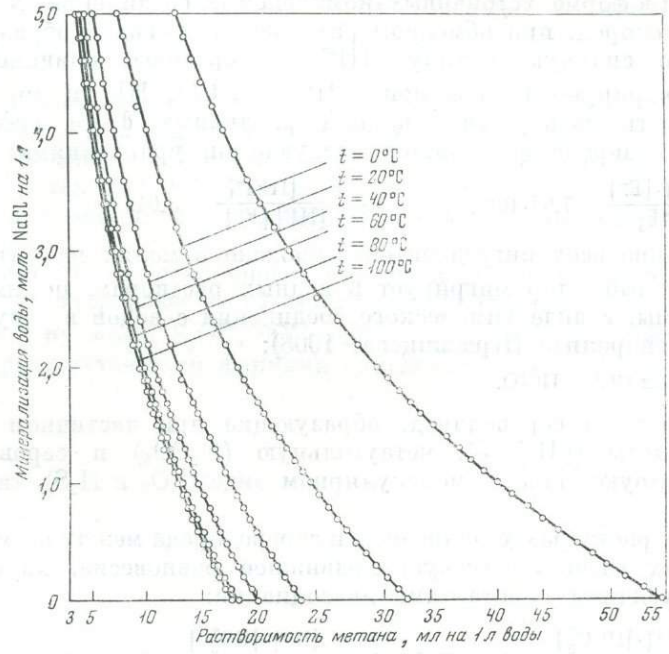


Рис. 14. Растворимость метана в зависимости от минерализации воды при температуре от 0 до 100° С и давлении газа на жидкость, равном 1 *атм* (по В. Н. Корценштейну, 1963)

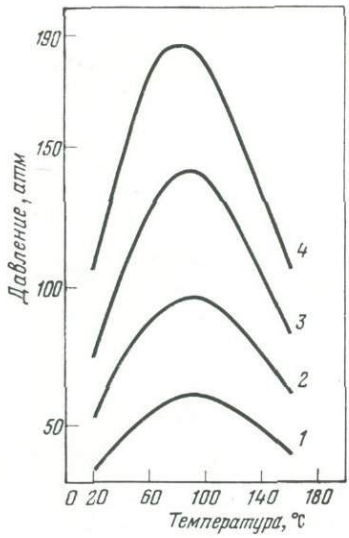


Рис. 15. Зависимость давления насыщения метана от температуры (по Л. М. Зорькину, 1973)

При отношении газ — вода:
1 — 1 : 1; *2* — 1,5 : 1;
3 — 2 : 1; *4* — 2,5 : 1

происходит преимущественно в молекулярном виде. Форма миграции в растворах активных полярных газов различна. Помимо миграции их в молекулярной форме, в результате частичных гидролиза или гидратации они способны мигрировать в водных растворах в виде химических соединений с водой. При гидролизе, образуются кислоты или основания, диссоциирующие на ионы под влиянием полярных молекул воды. При этом ионы Cl^-, HS^-, F^- и другие не имеют окислительных или восстановительных свойств растворенных газообразных молекул. При гидратации образуется довольно прочное соединение газа с водой — гидрат. Наибольшей способностью к миграции в виде гидратов или ионов обладают аммиак, хлористый и фтористый водород.

Аммиак мигрирует в водных растворах преимущественно в виде устойчивых комплексных соединений гидрата аммония. Только в сильно щелочных водах (при $pH > 11$) он мигрирует в виде ионов NH_4^+. Одномолярный раствор аммиака (при pH 11,77 и 18° С) содержит 0,4% диссоциированных молекул. Фтор, хлор, хлористый и фтористый водород, мигрируют в воде как в форме ионов, так и в форме устойчивых комплексных соединений. Хлористый и фтористый водород, при обменном разложении с водой образующие соответственно сильную соляную (HCl) и среднюю плавиковую (HF) кислоты, мигрируют в виде ионов H^+, F^-, Cl^-, HF_2^- и др.

Зависимость между содержанием различных форм растворенного фтористого водорода выражается следующими уравнениями:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[F^-]}{[HF]} = 7{,}93\cdot10^{-4}; \qquad K_2 = \frac{[HF_2^-[}{[HF]\,[F^-]} = 3{,}94,$$

где содержание всех ингредиентов выражено в молях на литр.

Газообразный хлор мигрирует в водных растворах, помимо молекулярной формы, в виде химического соединения с водой в результате его частичного гидролиза (Красинцева, 1968):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Углекислота и сероводород, образующие при частичном гидролизе слабые кислоты ($pH > 5$): метаугольную (H_2CO_3) и сероводородную (H_2S), мигрируют как в молекулярном виде (CO_2 и H_2S), так и в виде ионов.

В водных растворах углекислоты и сероводорода между всеми формами растворенных газов существует подвижное равновесие, характеризующееся следующими константами диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[CO_2 + HCO_3]} = 4{,}01\cdot10^{-7} \text{ и } K_2 = \frac{[H^+]\cdot[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}2\cdot10^{-11};$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]} = 9{,}5\cdot10^{-8} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}0\cdot10^{-14}.$$

Практическое значение имеют первая и вторая константы диссоциации углекислоты и первая константа сероводорода.

В щелочной обстановке (pH > 8) CO_2 и H_2S мигрируют в водных растворах преимущественно в виде ионов: HCO_3^-, CO_3^{2-}, HS^- и S^{2-}. Ориентировочно количественное содержание различных форм растворенных в воде углекислоты и сероводорода можно установить по данным, приведенным в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Соотношения между углекислотой и формами угольной кислоты

pH	Содержание в водном растворе, %			pH	Содержание в водном растворе, %		
	CO_2 свободная	HCO_3^-	CO_3^{2-}		CO_2 свободная	HCO_3^-	CO_3^{2-}
5	96,62	3,38	—	9	0,88	97,46	1,66
6	74,08	25,02	—	10	0,27	94,62	5,11
7	22,22	77,74	0,04	11	0,02	64,94	35,04
8	2,76	96,72	0,052				

Таблица 9

Соотношение между сероводородом и формами сероводородной кислоты

pH	Содержание в водном растворе, %			pH	Содержание в водном растворе, %		
	H_2S свободный	HS^-	S^{2-}		H_2S свободный	HS^-	S^{2-}
5	99,14	0,86	—	9	1,11	98,83	0,04
6	91,97	8,73	—	10	0,11	99,53	0,36
7	53,39	46,61	—	11	0,01	96,49	3,50
8	10,04	89,96	—				

Для миграции сероводорода в подземных водах большое значение имеет наличие в них гидрокарбонатов. При увеличении содержания в растворе углекислоты параболически возрастает содержание свободного сероводорода, так как обе эти слабо диссоциированные кислоты находятся в динамическом, так называемом сульфидно-карбонатном равновесии.

В зависимости от различного окислительно-восстановительного потенциала сероводородные воды могут содержать одновременно с H_2S коллоидную серу, ионы $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, при этом ионы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} являются промежуточными формами окисления серы.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ГАЗЫ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЫ

ГИДРОГЕОХИМИЯ ГАЗОВ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Изучение главнейших региональных и генетических закономерностей распределения и пространственного изменения газового состава подземных водных растворов в зоне гипергенеза — одна из наиболее важных и сложных проблем современной гидрогеохимии. Она связана с решением многих вопросов развития верхней части земной коры, с познанием и реконструкцией геохимической истории гипергенного минералообразования, формирования и разрушения месторождений полезных ископаемых. Сложность этой проблемы заключается в многообразии типов газоводных растворов и зональностей их распределения в литосфере, а также в изменении зональностей в разрезе и плане под активным воздействием атмосферных и биогенных факторов. Все это является результатом исторически развивающихся процессов: возникновения газоводных растворов в толщах горных пород, преобразования их ионно-солевого и газового составов под влиянием взаимодействия с вмещающими породами и реагирующим органическим веществом, а также в результате большой мобильности геохимической среды и неустойчивости химических равновесий. К важнейшим газовым факторам физико-химических процессов в зоне гипергенеза можно отнести свободный кислород, сероводород и водород, обладающие в водных растворах высокой химической активностью.

Геохимическую роль свободного кислорода в зоне гипергенеза убедительно отразил в своих работах А. Е. Ферсман: «Мы все более и более убеждаемся, что основной процесс, который определяет фон геохимии гипергенных образований,— это соотношение их с кислородом» (1955, стр. 681). Свободный кислород участвует в самых разнообразных реакциях, протекающих в земной коре и охватывающих большинство химических элементов, в том числе все циклические, слагающие основную массу оболочек Земли. Большую геохимическую роль в природных условиях играет также восстановительная сероводородная (или водородная) газоводная среда.

Общеизвестно, что окисление и восстановление — это процессы изменения в атомах и молекулах веществ, где окисление — получение положительного заряда, восстановление — получение электрона.

В простейшей схеме эта зависимость представляется следующим образом:

$$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+} \qquad Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

окисление — восстановление

В природе веществом, отдающим положительный заряд, т. е. снимающим электрон, очень часто является кислород, а веществом, дающим отрицательный заряд — водород. Поэтому процессы окисления и восстановления обычно связаны с присутствием в газоводных растворах свободного кислорода и водорода.

Способность к окислению и восстановлению измеряется в вольтах относительно какой-либо стандартной окислительно-восстановительной

реакции, потенциал которой приравнивается к нулю. Такой реакцией принято считать переход водорода из нейтрального состояния в состояние иона ($H_2 - 2\bar{e} \rightleftarrows 2H^-$).

Физическая величина потенциала окислительно-восстановительной системы определяется электрометрическим методом, путем погружения в раствор индифферентного электрода (золото, платина). Потенциал характеризует интенсивность электрической работы, затраченной на окисление или восстановление некоторого количества вещества, и выражается уравнением Нернста:

$$Eh = E_0 + \frac{0{,}0581}{n} \cdot \lg \frac{O_x}{R_{ed}},$$

где Eh — величина окислительно-восстановительного потенциала среды при 20° С; E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал, при котором концентрации окислительной и восстановительной частей равны между собой; O_x — концентрация окислительной формы соединения; R_{ed} — концентрация восстановительной формы соединения; n — количество электронов. Величина 0,0851 при повышении температуры на 1° С соответственно изменяется на 0,0002.

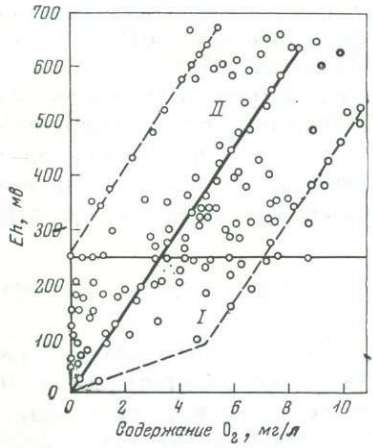
В. В. Щербина (1939, 1956) указывает, что в природных условиях в окислительно-восстановительных реакциях активно участвуют следующие химические элементы с переменной валентностью: H, C, O, P, S, Fe, Mn, Cr, Ti, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pb, Bi, Au, Sb и др.

В настоящее время накоплена большая информация (Германов и др., 1959; Лисицын, 1967, 1970; Щербаков, 1959, 1968, и др.) о типах природных геохимических обстановок, имеющих первостепенное значение при изучении миграции химических элементов с переменной валентностью в водной среде. На основании нового материала можно дать в общем виде обоснованные количественные геохимические критерии для выделения в природных условиях окислительной, переходной и восстановительной геохимических сред в подземных водах зоны гипергенеза. Критерии для выделения этих сред до сих пор недостаточно освещаются в литературе, хотя геологическое значение их велико.

Для зоны гипергенеза характерны следующие природные геохимические обстановки: окислительная, переходная (окислительно-восстановительная) и умеренно и резко восстановительная.

Газоводные растворы *окислительной* геохимической обстановки зоны гипергенеза преимущественно пресные или слабо минерализованные. Для них характерно преобладание гидрокарбонатов или сульфатов кальция и натрия (реже магния). Лишь в аридных районах встречаются хлоридные воды повышенной минерализации. В состав растворенных в них газов входят O_2, Rn, CO_2, N_2 и химически нейтральные газы. В редких случаях встречается H_2. В типичной окислительной обстановке сероводород отсутствует.

Кроме прямых определений свободного кислорода в водах, для установления нижней границы окислительных процессов можно пользоваться определением окислительно-восстановительного потенциала, поскольку при его значениях, равных 0,05—0,06 pH, кислород в природной воде не обнаруживается. Таким образом, это эмпирическое уравнение количественно определяет границу между кислородной и бескислородной средами и одновременно указывает и примерно определяет нижний предел устойчивости гипергенных минералов в окислительных условиях. Применение значений окислительно-восстановительного потенциала как критерия для выделения указанных зон дает возможность получить большую информацию о конкретной геохимической обстановке, вследствие точности метода определения Eh. Анализ фактического материала показывает, что определение содержания растворенного в водах кислорода и изменение окислительного потенциала однозначно выявляют границу



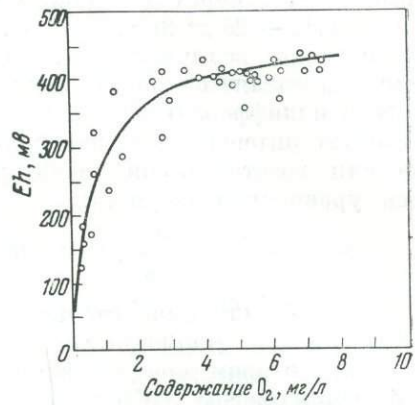


Рис. 16. Зависимость Eh от содержания кислорода в подземных водах кристаллических пород дорифейской складчатости (по А. В. Щербакову)

I — слабо окислительная обстановка; II — резко окислительная обстановка

Рис. 17. Зависимость Eh от содержания кислорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости (по А. В. Щербакову)

между средами окислительного и восстановительного минералообразования в зоне гипергенеза и могут с успехом применяться при полевых исследованиях.

А. В. Щербаков (1956, 1968) установил, что в подземных водах верхней части зоны гипергенеза величина окислительно-восстановительного потенциала изменяется в зависимости (прямо пропорциональной) от содержания свободного кислорода (рис. 16). Однако в природных условиях эта закономерность часто нарушается при изменении pH (см. рис. 3), наличии потенциалзадающих химических элементов и реагирующего органического вещества, широко распространенных в подземных водах, особенно в газонефтеносных районах. Вследствие этого кривая зависимости Eh от содержания свободного кислорода может иметь несколько иной характер (рис. 17). За нижнюю границу резко окислительной среды, т. е. интенсивного окисления водовмещающих пород и минералов, в общем виде можно принять следующие показатели: $Eh \approx +250$ *мв* при pH 5,5 — 8,5; среднее содержание в воде свободного кислорода около 3,5 *мг/л*. Верхняя граница резко окислительной среды условно определяется следующими показателями: $Eh \approx +1000$ *мв* при $pH < 1$ и максимальном содержании свободного кислорода около 15 *мг/л*. Высокие значения Eh в воде были получены только в присутствии железистых бактерий, серной кислоты, газообразного фтора и хлора (в зоне проявления перегретых газоводных конденсатов и вулканических эксгаляций).

Слабо окислительная среда вод с $pH = 5{,}5—8{,}5$ в общем ограничивается величинами Eh от +250 до +100 *мв*. В этой среде среднее содержание свободного кислорода колеблется примерно от 3,5 до 0,1 *мг/л*.

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

Для континентов общим и самым низким базисом дренирования подземных вод являются максимальные по глубине впадины Мирового океана; поверхность океана — это второй базис дренирования, поскольку выше него подземный сток имеет меньше препятствий. Дно прилегающего моря — это третий базис дренирования; поверхность моря — это четвертый базис дренирования. В горноскладчатых областях общим региональным базисом дренирования служат предгорные и межгорные равнины, а в пределах тех и других следующими крупными базисами дренирования выступают речные эрозионные врезы (крупные реки, их притоки различных порядков).

Эту схему, *естественно, нельзя принять абстрактно, не учитывая* геолого-структурных условий, а также широтной климатической зональности. Однако климатическая зональность не нарушает пластовой и вертикальной в разрезе зональности, определяемой базисами дренирования подземных вод, лишь дифференцирует ее в зависимости от геологической, географической и гидрохимической природных обстановок. Следует также иметь в виду, что при современном высоком уровне развития техники и огромном объеме глубокого бурения естественный дренаж может осложниться за счет искусственных дрен — шахт и буровых скважин, достигающих в настоящее время соответственно 1—2 и 4—5 *км и существенно изменяющих режим подземных вод.*

Геохимическая эволюция воздушно-окислительной обстановки газоводных растворов верхней части зоны гипергенеза связана с неотектоникой, т. е. с новейшими перемещениями водовмещающих слоев, опусканием и поднятием отдельных, часто смежных, участков. Вместе с разнонаправленным *по вертикали движением слоев земной коры происходит* медленное перемещение вод: на участках поднятия — сверху вниз, а на участках опускания — снизу вверх.

В водах поднимающихся слоев наблюдается резкое опреснение, вследствие разбавления нисходящими кислородно-азотными водами малой минерализации. *Тип ионного состава вод в этом случае мало или совсем не* меняется. В водах опускающихся слоев, наоборот, увеличивается минерализация за счет подтока более концентрированных газоводных растворов снизу и процессов смешения, что часто приводит к изменению их химического состава.

Изменения газоводного режима водовмещающих горизонтов или комплексов пород возникают прежде всего при внедрении в их закрытые системы инфильтрационных вод с окислительным потенциалом, которые, с одной стороны, опресняют частично или полностью засоленные горизонты, а с другой — окисляют реагирующие органические вещества и минеральные ассоциации пород, а также приводят к их разрушению и переотложению.

Процессы активного газоводного обмена с земной поверхностью в раскрытых геоструктурах или комплексах пород формируют окислительную геохимическую обстановку и следующие группы вод: кислородно-азотные, радоново-кислородно-азотные и радоново-кислородно-углекислые. В горноскладчатых областях окислительные процессы в газоводных средах проходят с большей интенсивностью, чем в платформенных. При этом, факторами, обусловливающими и активизирующими круговорот веществ, являются также и глубинные наложения газо-гидротермальных проявлений, создающие резкие изменения температуры в земной коре и обильные выделения газов (CO_2, Rn и др.).

Газоводные растворы *переходной* геохимической обстановки зоны гипергенеза в зависимости от степени раскрытости структур и промытости пород имеют различную степень минерализации и различный ионный состав. В областях открытой горной складчатости они могут быть пресные или умеренно минерализованные, преимущественно гидрокарбонатные, кальциевые, реже сульфатные натриевые и хлоридные натриевые; в об-

ластях неглубокого погружения складчатого фундамента под осадочным чехлом воды хлоридно-сульфатные натриевые, хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые с минерализацией от 1 до 150 *г/л*; в областях глубокого погружения фундамента — воды преимущественно хлоридные натриево-кальциевые, реже хлоридно-гидрокарбонатные натриевые с минерализацией от 10 до 300 *г/л*. Среди растворенных газов преобладают N_2 и нейтральные газы — тяжелые (Ar, Kr, Xe) и легкие (He, Ne). Реже встречаются O_2, H_2S, H_2, Rn, CO_2 и др.

Формирование переходной геохимической среды в подземной гидросфере происходит в результате постепенного снижения содержания кислорода, расходуемого на окисление органического вещества и сульфидов. В переходной обстановке с появлением в подземных водах сероводорода или водорода наблюдается смена окислительных условий восстановительными. Однако при незначительных концентрациях в воде сероводорода (до 10 *мг/л*) и водорода (до 2 *мг/л*) геохимическая среда характеризуется положительными значениями Eh (примерно от +100 до 0 *мв*, при pH 5,5—8,5) и содержанием свободного кислорода менее 1 *мг/л* (обычно 0,1—0,5 *мг/л*). В этих условиях в подземных водах отсутствуют как ярко выраженные окислители, так и ярко выраженные восстановители. Здесь преобладает относительно устойчивый геохимический режим с переменным небольшим содержанием в воде растворенных кислорода, сероводорода и водорода (до полного отсутствия).

При стабильном геотектоническом режиме в переходной геохимической обстановке в масштабе геологического времени могут идти как окислительные, так и восстановительные процессы. В первом случае Eh в водах будет иметь низкие положительные значения; во втором — величина потенциала несколько снизится, иногда до отрицательных значений. С этими условиями связаны четко выраженные геохимические явления, приводящие, как правило, к глубинному химическому выветриванию и разрушению месторождений многих полезных ископаемых.

Часто в раскрывающихся геологических структурах определенно направленный термогеохимический процесс, связанный с миграцией газов (O_2, Rn и др.), органического вещества и активных ионов (SO_4^{2-}, S^{2-}, NO_2^-, NO_3^- и др.), а также жизнедеятельностью бактерий и иными факторами, приводит к обеднению ионно-солевого состава вод и полному разрушению нефтяных, газовых, рудных и других залежей. Известны случаи, когда в относительно полураскрытых слоях с глубоким залеганием водовмещающих пород происходит медленная боковая миграция более молодых вод, которая в масштабе геологического времени неизбежно приведет к существенному изменению газового режима подземных вод, частичному или полному уничтожению в воде сульфатов и углеводородов. Углеводороды, как доказано многими исследователями (Гинзбург-Карагичева, 1947; Бирштейн, 1957; Кузнецов, 1962, и др.), при благоприятных термогеохимических условиях окисляются за счет восстановления сульфатов с образованием CO_2, H_2O и H_2S. Углекислота и сероводород в силу своей активности часто связываются, и только азот (воздушного происхождения или остаточный продукт биохимического разложения органического вещества) сохраняется в пластах. Как мало активный газ азот и есть показатель определенных химических процессов. В этих условиях в газоводной среде, как правило, отсутствуют CO_2, H_2S, H_2, что обусловлено закономерным ходом физико-химических процессов в конкретной термогеохимической обстановке. Таковы, например, азотные безметановые глубокие рассолы, вскрытые скважинами в рифейских, девонских и каменноугольных отложениях центральной части Русской плиты (Московская синеклиза), где до сих пор не встречены промышленные скопления углеводородов; по-видимому, углеводороды выделились из указанных отложений в процессе геологической миграции или окислились до состояния смол и асфальтенов.

Наряду с остаточным накоплением азота, вследствие окисления углеводородов, в природе возможны и другие мощные, иногда доминирующие, источники генерации этого газа. Как показали экспериментальные исследования, радиоактивные излучения благоприятствуют кинетике высвобождения молекулярного азота из связанного состояния органического вещества и пород и его накоплению в свободных и водорастворенных газах.

Вопрос о существовании водородных газопроявлений в зоне гипергенеза не является дискуссионным. Здесь имеются конкретные данные. Однако по вопросу о генезисе водорода высказываются противоречивые взгляды.

В. И. Вернадский (1927, 1936) считал, что проявления водорода в земной коре зависят от близости к магматическим очагам или от наличия радиоактивных эманаций в стратисфере. Идущие в этих условиях реакции распада и синтеза связаны с образованием водорода. При изучении водородных газопроявлений Тырныаузского полиметаллического месторождения скв. 104 вскрыла глубинную водородную залежь, генетически связанную с эндогенными процессами, обусловившими проявление водорода в газах.

Проявления водорода в верхних частях геологического разреза рассматривались многими геологами как вторичные, как результат миграции из глубинных оболочек Земли. Только благодаря экспериментальным работам и детальным полевым исследованиям представления о генезисе водорода расширились. Стало возможным говорить о большом значении в образовании водорода гипергенных процессов, происходящих в рудных полях при низких температуре и давлении, с участием воды.

Опыты В. В. Красинцевой (1948) показали, что образование водорода связано с разложением воды мельчайшими частицами (до тонкого порошка) железа. В. П. Щербак (1966), изучая газоносность медноколчеданного Худесского месторождения, доказала, что водород проявляется только в пределах рудного поля. Она считает, что источником водорода могут служить катодные электрохимические процессы, протекающие в недрах сульфидного рудника, где происходит превращение химической энергии окислительно-восстановительных реакций в энергию электрическую.

Процесс идет по следующей схеме:

$$H_3O + \bar{e} \rightarrow H_{адс} + H_2O.$$

Обязательное условие образования водорода — обводнение рудного поля. Образование водорода в зоне гипергенеза возможно и за счет генерации из реагирующего органического вещества в присутствии бактерий.

Области развития переходной геохимической обстановки в полураскрытых структурах или комплексах пород замедленного газоводного режима формируют следующие основные группы вод: сероводородно-кислородно-азотная, водородно-кислородно-азотная, азотная, радоново-азотная, углекислая и радоново-углекислая.

Газоводные растворы *умеренно и резко восстановительной* геохимической обстановки зоны гипергенеза характеризуются различной степенью минерализации от умеренно солоноватых (более 2 *г/л*) до крепких рассолов (более 300 *г/л*). На большинстве платформенных плит и во многих межгорных впадинах наблюдается сравнительно быстрое нарастание минерализации воды по мере углубления от регионального базиса эрозии к поверхности консолидированного основания и движения от горноскладчатого обрамления к центру структурных депрессий. Особенно высокая минерализация вод свойственна регионам с широким распространением соляных отложений.

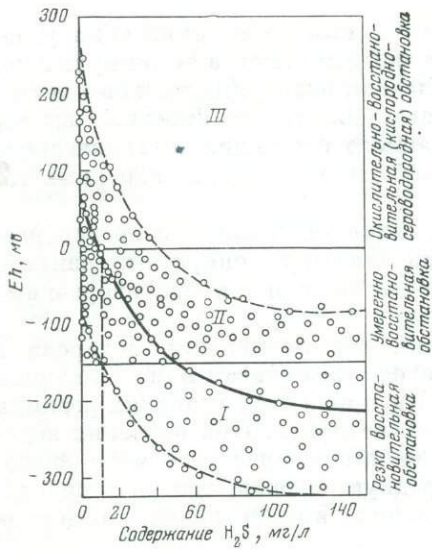


Рис. 18. Зависимость Eh от содержания сероводорода в подземных водах осадочных пород альпийской складчатости (по А. В. Щербакову)

По мере нарастания степени минерализации происходит и изменение ионного и газового составов подземных водных растворов. В верхней части геологического разреза чаще всего прослеживаются сульфатно-хлоридные натриево-кальциевые воды; они сменяются солеными водами до крепких рассолов, преимущественно хлоридно-гидрокарбонатного натриевого и хлоридного натриево-кальциевого составов.

Для них характерно наличие растворенных H_2S, CO_2, CH_4, N_2 и химически нейтральных газов. Иногда встречается H_2, генерируемый в процессе преобразования органического вещества. По концентрации сероводорода в подземных водах можно выделить умеренно восстановительную и резко восстановительную среды (рис. 18). Границей между ними служит геохимическое поле с содержанием общего сероводорода — $\Sigma (H_2S + HS^- + S^{2-})$ — примерно 50 *мг/л*. Этой концентрации сероводорода в водах при pH от 5,5 до 8,5 соответствует величина $Eh \approx -150$ *мв*. Другой границей умеренно восста-

Таблица 10

Основные группы природных газоводных растворов зоны гипергенеза

Геоструктурная обстановка		Гидродинамическая обстановка		Геохимическая обстановка		
Структуры	Особенность гидрогеологической раскрытости структуры	Скорость движения вод	Характер динамичности вод	Геохимическая среда	Электропотенциал (Eh), *мв*	pH
Раскрытые	Комплексы пород (массивы, пласты и жилы), характеризующиеся: а) залеганием выше местного базиса эрозии; б) выходом на земную поверхность; в) перекрытием водопроницаемыми породами и т. п.	1—25 *м/сутки* и более	Движение интенсивное (подземный сток формируется преимущественно за счет атмосферных осадков)	Окислительная	От +100 до +1000	1—8,5
Полураскрытые	Комплексы пород (массивы, пласты и жилы), характеризующиеся: а) залеганием между местным и региональным (уровень моря) базисом эрозии; б) глубоким залеганием (части пород) от поверхности земли; в) наличием тектонических нарушений глубиной до 3 *км*	0,001—0,05 *м/сутки*	Движение значительное или замедленное (подземный сток затруднен, молодые воды замещают более древние)	Переходная (окислительно-восстановительная)	От +100 до 0	5,5—8,5
Частично раскрытые	Комплексы пород (массивы, пласты и жилы), характеризующиеся: а) залеганием между региональными (поверхностью и дном моря) базисами эрозии или на антиклинальных и куполовидных поднятиях; б) глубоким залеганием и плохой фильтрующей способностью пород	0,001—0,01 *м/год*	Движение замедленное (подземный сток затруднен, области напора и накопления совпадают)	Умеренно и резко восстановительная	От 0 до —350	5,5—8,5

новительной среды, отделяющей ее от переходной (бессероводородной), часто могут служить для вод с pH от 5,5 до 8,5, Eh от 0 до —10 *мв*.

Наблюдения показывают, что смена переходных геохимических условий умеренно и резко восстановительными происходит особенно отчетливо, с одной стороны, в районах распространения болот и, с другой, в краевых частях газонефтяных провинций. В первом случае H_2S образуется биохимическим путем (восстановлением сульфатов органическим веществом). *Источником органического вещества являются воды многочисленных болот.* Во втором случае, наиболее распространенном, в подземных водах H_2S образуется за счет процессов, в которых участвуют нефть, углеводородные газы и реагирующие органические вещества. При этом на коротком расстоянии происходит резкий спад окислительно-восстановительного потенциала водной среды, величина которого принимает, как правило, отрицательные значения (примерно от —10 до —350 *мв при pH от 5 до 9*).

Активное взаимодействие углеводородов с сульфатами создает в пределах газонефтяных структур при температуре 35—65° С резко восстановительную среду, исключительно благоприятную для развития микрофлоры, в анаэробных условиях способную редуцировать (окислять) углеводороды и органические соединения с образованием в подземных водах H_2S и CO_2. При этом в воде резко понижается содержание сульфатов и появляется сода. Схематически процесс восстановления сульфатов можно изобразить так:

$$C_6H_{12}O_6 + 3Na_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2S + 3H_2O + Q \text{ ккал.}$$

О ходе такой реакции свидетельствует повышенное содержание CO_2 (5—25%) и H_2S (3—15%) в подземных водах, контактирующих с газо-

Термобарическая обстановка		Общая минерализация вод, *г/л*	Ионный состав вод	Основные группы газоводных растворов
Температура, °С	Давление, *атм*			
От 0 до 100, реже более	От 1 до 250, реже *более*	От 0,1 до 3,0, реже более	HCO_3 или SO_4—Ca—Mg—Na, *реже* Cl—Na и др.	Кислородно-азотная Радоново-кислородно-азотная *Углекисло-кислородно-азотная*
От 0 до 100	От 15 до 300, реже более	От 1 до 300	HCO_3—Ca, SO_4—Na, Cl—Na, *Cl—*HCO_3—Na, Cl—Na—Ca и др.	Сероводородно-кислородно-азотная Водородно-кислородно-азотная Азотная *Углекислая*
От 5 до 85, иногда более	От 25 до 500, реже *более*	От 2 до 300, иногда до 500	SO_4—Cl—Na—Ca, *Cl—*HCO_3—Na, Cl—Na—Ca и др.	Сероводородно-азотная Сероводородно-углекисло-метаново-азотная Сероводородно-углекислая

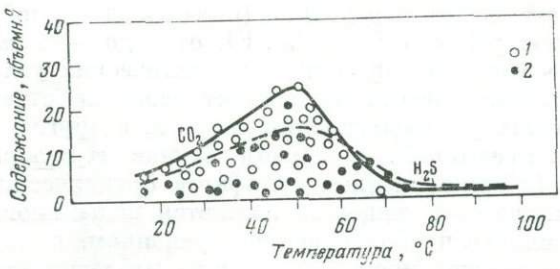


Рис. 19. Зависимость содержания CO_2 и H_2S в водорастворенных газах от пластовой температуры (по А. В. Щербакову)

1 — CO_2; *2* — H_2S

нефтяными залежами (рис. 19). Состав водорастворенных газов — преимущественно сероводородно-углекисло-метаново-азотный.

В областях развития умеренно и резко восстановительного геохимического режима в условиях частично раскрытых и слабо промытых структур (комплексов пород) формируются следующие основные группы газоводных растворов: сероводородно-азотная и сероводородно-углекисло-*метаново-азотная* и *сероводородно-углекислая*. В этих условиях природная обстановка не благоприятна для длительного сохранения газонефтяных месторождений.

В табл. 10 перечислены основные группы природных газоводных растворов зоны гипергенеза.

ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВОЗДУШНО-ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Газы подземных вод воздушно-окислительной геохимической обстановки и активного круговорота на территории СССР имеют почти повсеместное распространение. Наиболее ярко выраженными областями их распространения являются крупные положительные формы рельефа — кристаллические щиты, массивы, раскрытые антеклизы и расчлененные горноскладчатые сооружения. Для них характерны разно ориентированные планетарные и региональные дизъюнктивные тектонические нарушения (разломы и системы разломов), нередко отличающиеся большой амплитудой и наличием оперяющих трещин.

Планетарные тектонические нарушения весьма значительной протяженности и глубины расчленяют фундамент различного возраста консолидации горных пород и отделяют платформы от складчатых областей. Нарушения этого типа прослеживаются вдоль западного склона Уральской складчатой области, по юго-восточной и южной границам Русской плиты с Туранской и Скифской плитами, по западной границе Русской плиты с Предкарпатским краевым прогибом, по северной границе Скифской и Туранской плит с Предкавказским и Предкопетдагским прогибами, а также на границе Памира и Тянь-Шаня с Предпамирским прогибом и др.

Крупные структуры фундамента имеют в свою очередь ярко выраженные разломные ограничения, чаще всего представленные в виде флексуро-сбросовых зон в рельефе фундамента. Бóльшая часть этих разломов существовала еще на доплатформенном этапе развития Земли.

Особый интерес в отношении газоводных растворов представляют открытые региональные тектонические нарушения, образовавшиеся, по-видимому, в поздние фазы складчатости. Эти нарушения имеют преимущественно надвиговый или сбросовый характер и часто делят щиты и горноскладчатые сооружения на систему блоков, придавая им ступенчатое строение. Протяженность тектонических нарушений, вместе с сопровождающими их трещинами, нередко достигает нескольких десятков и сотен километров, вследствие чего они служат хорошими путями движения газоводных растворов, в частности инфильтрационных вод из областей питания к областям разгрузки.

Сложные структурно-геологические условия этих областей обусловливают проникновение на большую глубину, порядка сотен метров, поверхностных вод с высоким окислительным потенциалом, что и определяет положение нижней границы кислородной поверхности в зоне гипергенеза. В высокогорных, сильно расчлененных районах зона активного газоводообмена имеет очень большие мощности (1,5—2 *км* и более), соответственно возрастает и мощность современной зоны гипергенеза; в глубоких ее частях кислородный режим резко изменяется. На платформах, в области развития древних ледников, где рельеф молодой и глубина эрозионного вреза незначительна (30—50 *м*), мощность этой зоны редко превышает 50—60 *м*. Во внеледниковой области, где развиты древние эрозионные формы, а глубина эрозионного вреза составляет 100—250 *м*, мощность зоны кислородных вод обычно не превышает 300 *м*, редко больше (всхолмленные и сильно расчлененные и дренированные районы).

Кислородно-азотные воды

Кислородно-азотные воды характеризуются большим разнообразием ионных типов. Это связано с особенностями химических и биохимических природных условий в верхней подзоне гипергенеза и неустойчивостью химических равновесий, находящихся постоянно под воздействием термобарического режима в разное время года. Повсеместно в зоне распространения кислородно-азотных вод доминирует окислительная среда, обусловленная наличием свободного кислорода атмосферного происхождения; эта среда определяется следующими показателями: Eh от +100 до +650 *мв*, pH от 3 до 9,5. Естественно, что окислительной среде подземных вод свойственны процессы, определяющие фон геохимии гипергенных образований (рис. 20).

Для более углубленного понимания геохимической роли свободного кислорода в природных окислительных процессах прежде всего необходимо выяснить границы его распространения. Нет никакого сомнения, что в подземной гидросфере мы можем наметить границу распространения свободного кислорода, которая будет различна в различных условиях земной поверхности, дренированности и промытости геологических структур.

За последние годы в результате гидрогеохимических исследований на территории СССР накоплены данные по геохимии свободного кислорода, его содержанию, распределению и путям миграции в подземной гидросфере. Благодаря этому создались предпосылки для составления газогидрогеохимической карты верхней подзоны гипергенеза с отображением кислородных вод для наиболее изученных районов нашей страны. В настоящее время карта уточняется и в окончательном виде будет опубликована в масштабе 1 : 5 000 000 с объяснительной запиской. В монографии приводится схематизированный вариант карты (рис. 21). Карта составлена сотрудниками Геологического института АН СССР: Г. Н. Смирновой, Н. Д. Козловой, А. В. Щербаковым, а из других организаций приняли участие Г. М. Буачидзе, Р. И. Гольдштейн, Л. Н. Горев, Н. Э. Зейберлих, О. Я. Калугина, Е. Н. Липацкова, Е. Ф. Станкевич и др. Общее редактирование карты выполнено А. В. Щербаковым.

В настоящей работе дается только краткая характеристика некоторых особенностей поведения данной группы газоводных растворов, в зависимости от различных физико-географических и геологических факторов.

Подземные кислородно-азотные воды кристаллических щитов, массивов, раскрытых антеклиз и платформенных плит в зонах низких температур и активного водообмена наиболее характерны для территории Восточно-Европейской и Сибирской платформ, где они широко распространены в крупных положительных структурах дорифейского кристаллического фундамента, сложенного в основном нижнепротерозойскими и

архейскими сильно дислоцированными и метаморфизованными породами разнообразного состава и генезиса. Для этих территорий характерно постепенное повышение минерализации вод (от 0,1 до 3,5—5 *г/л*) и степени метаморфизации их ионного состава, по мере погружения кристаллического фундамента. Пресные кислородно-азотные воды здесь залегают преимущественно выше местного базиса эрозии, горные породы отличаются промытостью, четко прослеживаются региональные водоупоры и области разгрузки. Такие воды характерны для щитов (Балтийский, Украинский, Алданский и Анабарский), антеклиз (Белорусская, Воронежская и Анабаро-Оленекская) и выступов древних структур байкалид

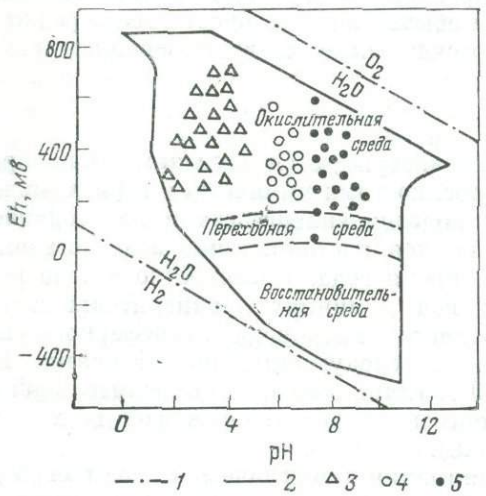


Рис. 20. *Изменение* Eh *и* pH в кислородно-азотных водах (по А. В. Щербакову)

1 — границы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза;
2 — контур поля природных геохимических сред, по Баас Беккингу и др.;
3 — воды окисленных сульфидных руд;
4 — воды кристаллических пород заболоченных территорий;
5 — воды кристаллических пород незаболоченных территорий

(Тиман, Байкальско-Алданская и Восточно-Саянская складчатые системы — Иркутский, Туруханский, Енисейский горсты и др.), где глубоко метаморфизованные горные породы архея, рифея, кембрия и ордовика выходят на поверхность или залегают неглубоко под чехлом хорошо промытых осадочных отложений.

Химический состав пресных и слабо минерализованных вод на территории щитов и антеклиз разнообразен (табл. 11). Преобладают гидрокарбонатные натриевые или кальциевые воды, а также смешанные воды (*гидрокарбонатно-хлоридные*, *сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные* и др.) с переменным катионным составом. Реже встречаются хлоридные натриевые воды с минерализацией 3—5 *г/л* и более, которым свойственны низкие содержания микроэлементов (на 1 *л* воды приходится до 0,03 *мг* брома, 0,05 бора, 4,6 *мг* фтора, йода, стронция и лития — следы).

Рассмотрим кратко условия распространения кислородно-азотных вод в региональном аспекте. В геологической литературе неоднократно освещались структурно-морфологические и генетические особенности рельефа Восточно-Европейской платформы, тесно связанного с различными фазами денудационных процессов, протекавших в некоторые периоды геологической истории этой структуры. Преобладающим типом современного рельефа на Восточно-Европейской платформе является плоская или слабоволнистая равнина с абсолютными отметками рельефа 50—100 *м*. Наивысшие отметки поверхности характерны для Балтийского щита (Кольский п-ов до 1240 *м*), наинизшие — для Русской плиты (Прикаспийская низменность: от —30 до +50 *м*).

На территории Балтийского кристаллического щита пресные кислородно-азотные воды с минерализацией 0,2—1,0 *г/л* приурочены к трещинам гранито-гнейсовых и осадочно-метаморфических комплексов нижнего про-

Рис. 21. Палеогеологическая карта верхней подсолы платформенной территории СССР. Масштаб 1 : 10 000 000 (генерализованный вариант). Составлена коллективом авторов (Ю. Г. Беспалов, Г. Е. Бурешев, Р. Н. Гольдштейн, Л. Н. Горев, Н. Э. Зейберлих, [illegible]

[illegible] — [illegible]

1—6 — [illegible]:

1 — [illegible];

2 — [illegible];

3 — [illegible];

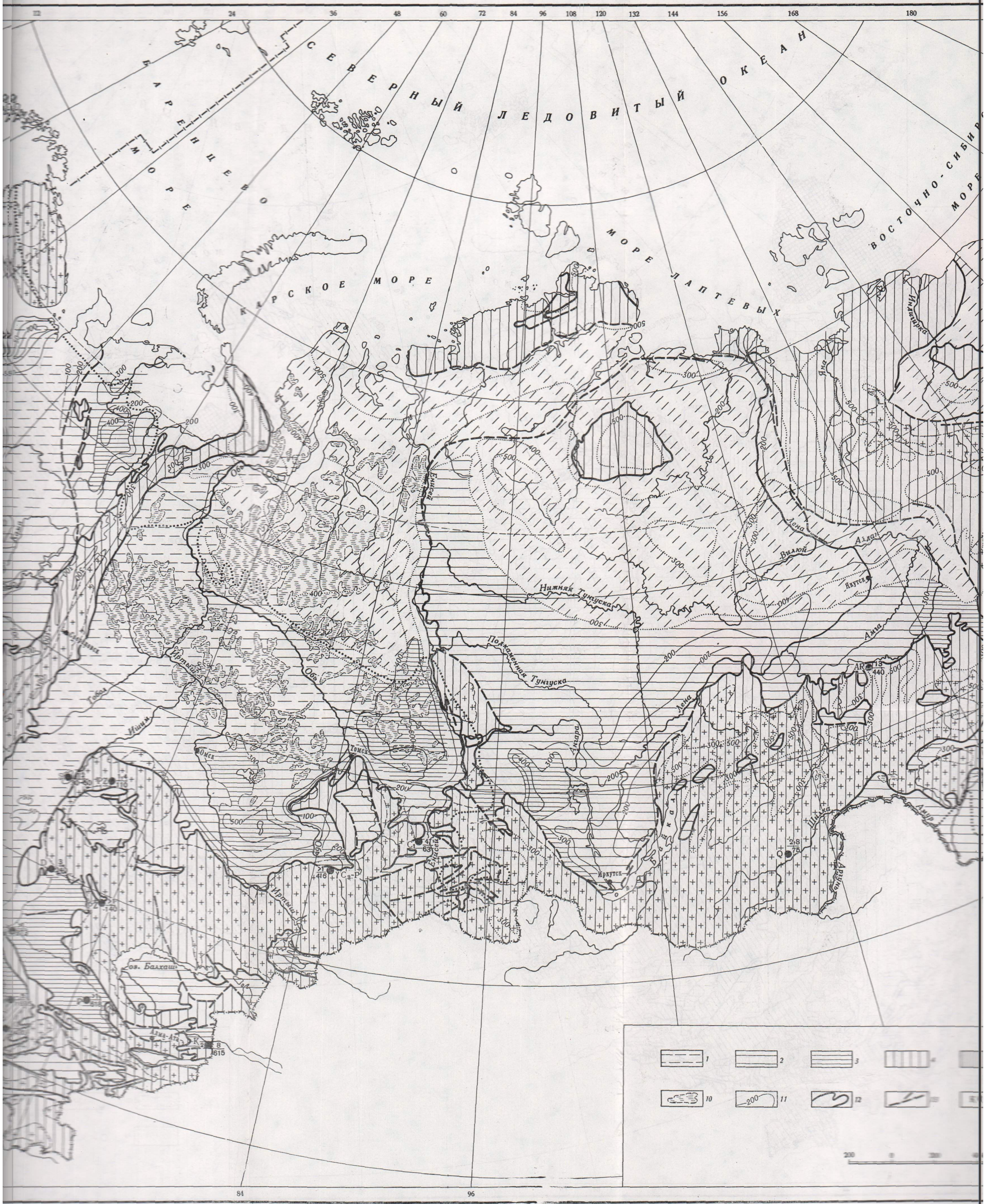
4 — до 100—500, иногда 1000 и более (в зонах тектонических разломов, в предгорьях и межгорных впадинах);

5 — до 1000;

6 — больше 1000;

7 — площади, не изученные в палеогеологическом отношении (площади распространения палеозойско-кайнозойских пол, преимущественно

О. Е. К
Е. Ф. С
ции ре
Области
платфо
области;
II — ан
Д о к е
III — ан
пл
IV — ан
пл



12 24 36 48 60 72 84 96 108 120 132 144 156 168 180

84 96

Гидрогеохимическая карта верхней подзоны гипергенеза территории СССР. М 1 : 20 000 000 (схематизированный вариант). Составлена коллективом авторов Е. А. Барановой, Г. И. Бучацкая, Р. И. Гольдштейн, Л. Н. Горев, Н. Э. Зейберлих, О. Я. Калугина, Н. Д. Козлова, Р. Я. Колдышева, Е. Н. Липацкова, Г. Н. Смирнова, Е. Ф. Станкевич, А. Фрейманис, С. Н. Шишицын, М. А. Шуршалина, А. В. Щербакова, под редакцией А. В. Щербакова, 1972 г.

Области распространения воздушно-окислительной геохимической обстановки, активного газового обмена и малых температур:

4 — до 100—500, иногда 1000 и более (в зонах тектонических разломов, в предгорных и межгорных впадинах);

5 — до 1000,

6 — больше 1000;

7 — площади, не изученные в газогидрогеохимическом отношении (площади распространения кислородно-азотных вод; преимущественно

Области отсутствия воздушно-окислительной геохимической обстановки и активного газового обмена:

10 — заболоченные территории.

Дополнительные обозначения:

11 — изолинии глубин подошвы кислородной подзоны, *м*;

12 — границы кристаллических щитов и горно-

14 — опорная скважина, геологический индекс; цифры: в числителе — содержание растворенного в воде кислорода, *мг/л*, в знаменателе — глубина опробования, *м*;

15 — граница распространения радоновых вод;

16 — граница распространения многолетнемерзлых пород;

17 — границы районов разной глубины

территории СССР. ективом авторов И. Э. Зейберлих,

и более (в зонах предгорных и меж-

О. Я. Калугина, Н. Д. Козлова, Р. Я. Колдышева, Е. Н. Липацкова, Г. Н. Смирнова, Е. Ф. Станкевич, А. Фрейманис, С. Н. Шипицын, М. А. Шуршалина, А. В. Щербаков), под редакцией А. В. Щербакова, 1972 г.

Области отсутствия воздушно-окислительной геохимической обстановки и активного газоводного обмена:

10 — заболоченные территории.

Дополнительные обозначения:

14 — опорная скважина, геологический индекс; цифры: в числителе—содержание растворенного в воде кислорода, *мг/л*, в знаменателе — глубина опробования, *м*;

15 — граница распространения радиальных вод;



Рис. 21. Гамгидрогеохимическая карта верхней подзоны гипергенеза территории СССР. Масштаб 1 : 10 000 000 (схематизированный вариант). Составлена коллективом авторов (Ю. Г. Бутинцев, Г. И. Бучидзе, Р. И. Гольдштейн, Л. Н. Горев, Н. Э. Зейберлих,

Области преобладания развития кислородно-окислительной обстановки, сплошного газового обмена и малых температур:

1—3 — площади распространения кислородно-азотных пористых и трещинно-поровых вод (глубина, м):

1 — 50—100,
2 — 100—200,
3 — более 200.

Области преобладания развития кислородно-окислительной обстановки сплошного и ограниченного водообмена, малых и повышенных температур:

4—6 — площади распространения кислородно-азотных преимущественно трещинно-жильных вод (глубина, м):

4 — до 100—500, иногда 1000 и более (в зонах тектонических разломов, в предгорных и межгорных впадинах);
5 — до 1000,
6 — больше 1000;
7 — площади, не изученные в газогидрогеохимическом отношении (площади распространения кислородно-азотных вод, преимущественно промороженных на всю мощность, за исключением таликов);
8 — площади распространения рапяных вод;
9 — площади распространения кислородно-азотно-углекислых вод.

О. Я. Калугина, Н. Д. Козлова, Р. Я. Колдышева, Е. Н. Липацкова, Г. Н. Смирнова, Е. Ф. Станкевич, А. Фрейманис, С. Н. Шипицын, М. А. Шуршалина, А. В. Щербаков), под редакцией А. В. Щербакова, 1972 г.

Области отсутствия воздушно-окислительной геохимической обстановки и активного газоводного обмена:

10 — заболоченные территории.

Дополнительные обозначения:

11 — изолинии глубин подошвы кислородной подзоны, *м*;

12 — границы кристаллических щитов и горно-складчатых областей;

13 — линии крупных тектонических разломов;

14 — опорная скважина, геологический индекс; цифры: в числителе—содержание растворенного в воде кислорода, *мг/л*, в знаменателе — глубина опробования, *м*;

15 — граница распространения радоновых вод;

16 — граница распространения многолетнемерзлых пород;

17 — границы районов разной глубины залегания вод с нулевой температурой, цифра— максимальная глубина залегания нулевых температур, *м*;

18 — границы районов разной глубины залегания кислородно-азотных вод

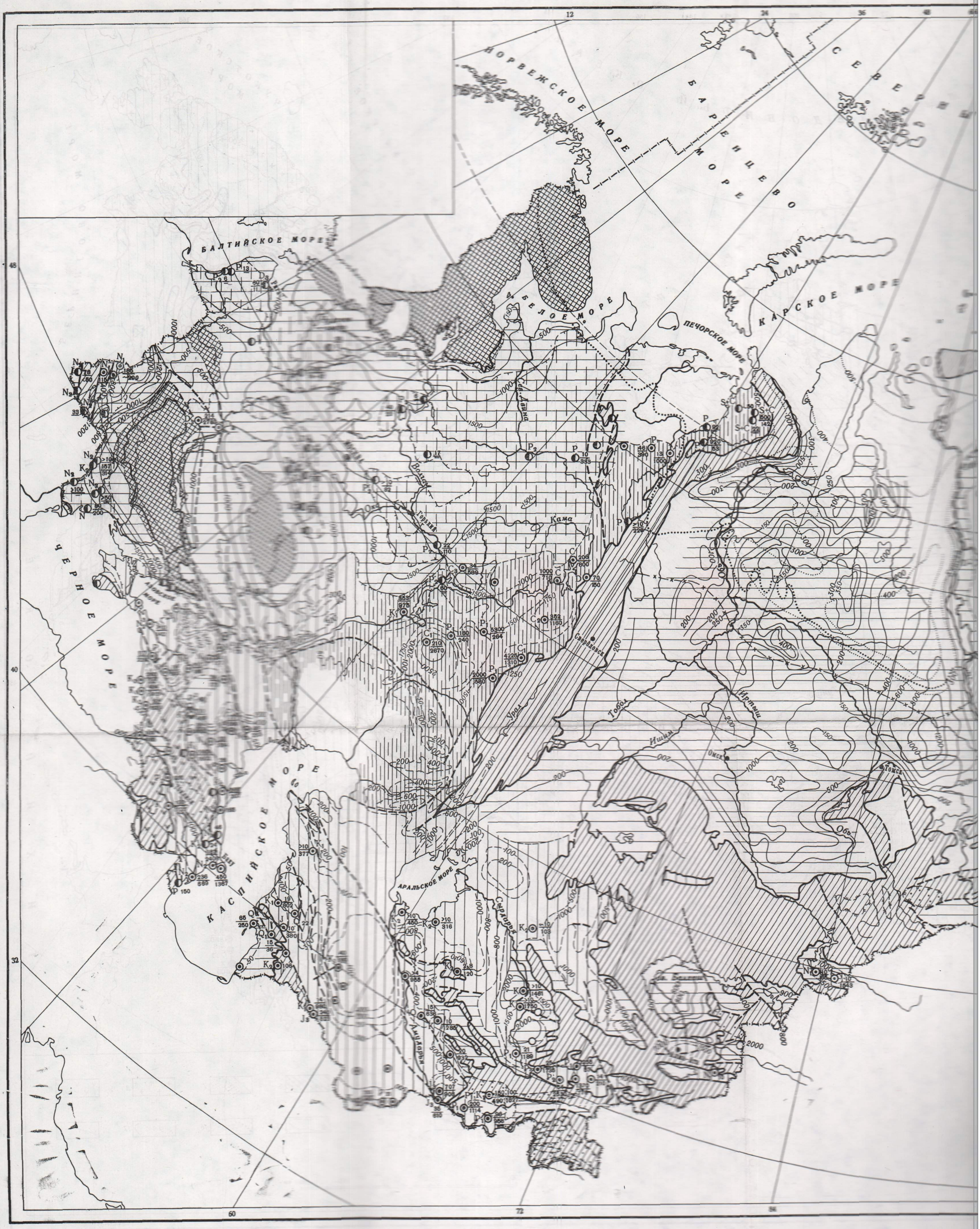


Рис. 24. Газогидрогеохимическая карта нижней подсолевой гидродинамической системы (НПГС). Масштаб 1 : 10 000 000 (схематизированный вариант). Составили коллективным автором (Г. И. Буачидзе, Р. И. Гольдштейн, Л. Н. Горев, В. Н. Дисард, Н. Э. Зайбергер,

Области преимущественного развития нарушений литохимической обстановки, неблагоприятной водного обмена, расчетных и повышенных температур;

Площади развития:

1 — терригенно-карбонатных вод;

2 — терригенно-галогенно-карбонатно-метановых вод и рассолов;

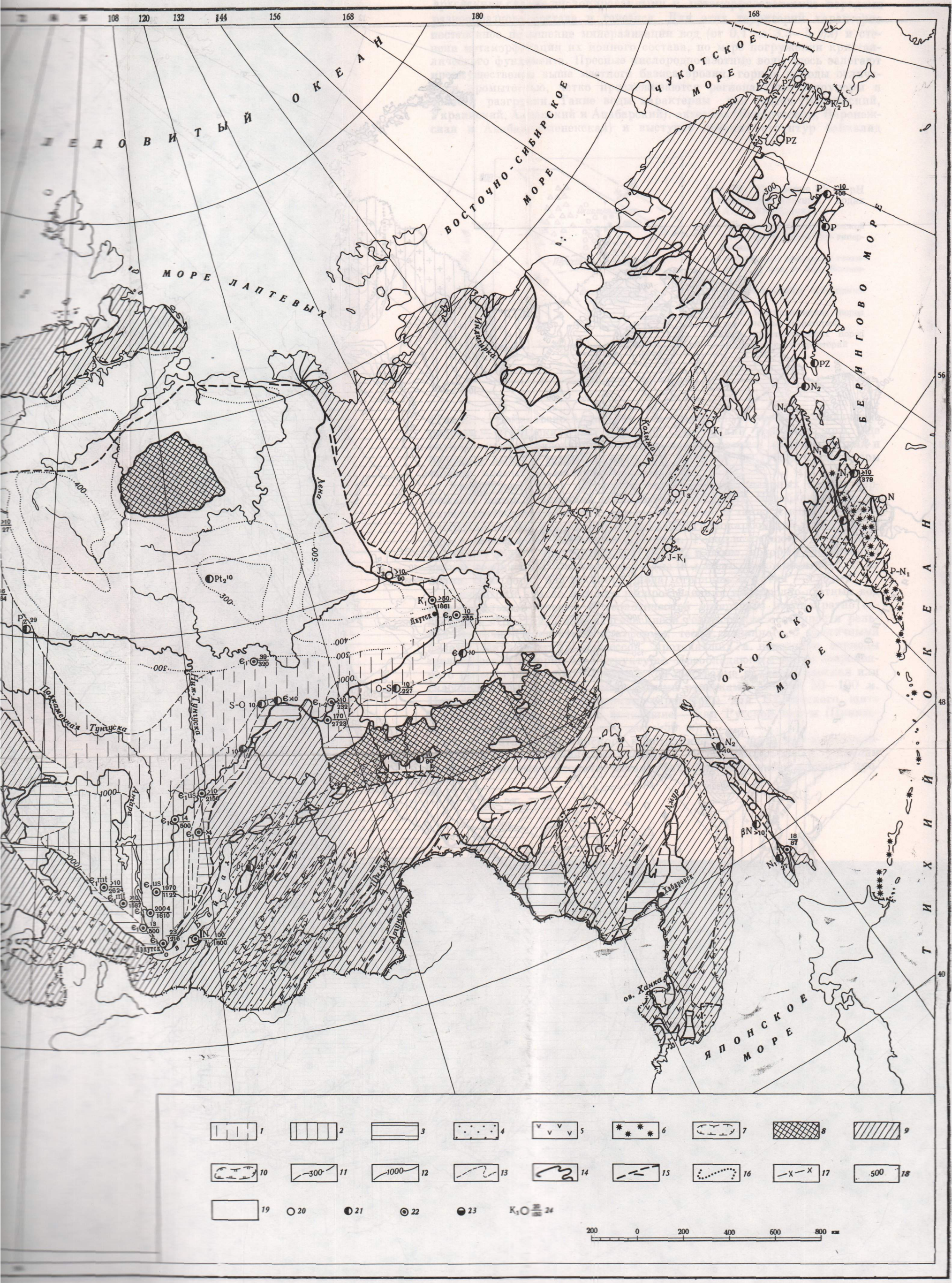
3 — азотных вод и рассолов;

7 — граница площадей преимущественного распространения терригенно-карбонатных вод и рассолов;

Области значительного развития нарушений литохимической обстановки и неблагоприятного водного обмена:

8 — кристаллические щиты, массивы и выступы кристаллического основания;

9 — горно-складчатые сооружения.



Г. Н. Смирнова, Е. Ф. Станкевич, под редакцией А. В. Щербакова,

19 — площади, не изученные в газогидрогеохимическом отношении;

20—23 — воды в опорных скважинах:

20 — азотные,

21 — сероводородно-азотные,

22 — сероводородно-углекисло-метаново-азотные,



Рис. 24. Газогидрогеохимическая карта нижней подзоны гипергенеза территории СССР. Масштаб 1 : 10 000 000 (схематизированный вариант). Составлена коллективом авторов (Г. И. Буачидзе, Р. И. Гольдштейн, Л. Н. Горев, В. Н. Дислер, Н. Э. Зейберлих,

Области преимущественного развития переходной геохимической обстановки, замедленного газоводного обмена, умеренных и повышенных температур;

Площади развития:

1 — сероводородно-азотных вод;

2 — сероводородно-углекисло-азотно-метановых вод и рассолов;

3 — азотных вод и рассолов;

4 — площади наложения азотных щелочных восходящих гидротерм;

5 — площади наложения углекислых восходящих вод (термальных и охлажденных);

6 — площади наложения газоводных проявлений современного вулканизма;

7 — границы площадей преимущественного распространения сероводородно-азотных или сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод.

Области незначительного развития переходной геохимической обстановки и замедленного газового обмена:

8 — кристаллические щиты, массивы и выступы консолидированного основания;

9 — горно-складчатые сооружения.

Дополнительные обозначения:

10 — границы наложения восходящих газов;

11 — изолинии глубин залегания подошвы сероводородных вод *м*;

12 — изолинии глубин залегания подошвы азотных вод *м*;

О. Я. Калугина, Н. Д. Козлова, Е. Н. Липацкова, Г. Н. Смирнова, Е. Ф. Станкевич, С. Н. Шипицын, М. А. Шуршалина, А. В. Щербаков), под редакцией А. В. Щербакова, 1972 г.

13 — границы между водами с различным газовым составом;

14 — границы кристаллических щитов, антеклиз, горно-складчатых областей;

15 — линии крупных тектонических разломов;

16 — границы распространения многолетнемерзлых пород;

17 — граница нижнего слоя двухслойной вечной мерзлоты;

18 — границы районов разной глубины залегания вод с нулевой температурой, цифра — максимальная глубина залегания нулевых температур, *м*;

19 — площади, не изученные в газогидрогеохимическом отношении;

20—23 — воды в опорных скважинах:

20 — азотные,

21 — сероводородно-азотные,

22 — сероводородно-углекисло-метаново-азотные,

23 — сероводородно-углекислые;

24 — опорная скважина, геологический индекс; цифры: в числителе—содержание растворенного в воде H_2S, *мг/л*; в знаменателе — глубина опробования, *м*.

Таблица 11

Термогеохимическая характеристика кислородно-азотных вод

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общее газонасыщение, *мл/л*	Формула Курлова	Специфические газы, *мг/л*	
							O_2	CO_2
Балтийский щит								
Карельская АССР, г. Питкяранта, шахта 1	10—12	Кварциты, Ptb	3	4,2 / +650	29,8	$O_2\,N_2\,M0,18\,\frac{SO_4 41\,HCO_3 40\,Cl 19}{Ca40\,(Na+K)39}$	10,5	9,3
г. Петрозаводск, Марциальные Воды, скв. ЗК	5—6	Пески, глины, Q	5	6,3 / +155	23,3	$O_2\,N_2\,M0,5\,\frac{SO_4 67\,HCO_3 31}{Ca35\,Mg35\,Fe24}$	4,6	6,8
Мурманская область, г. Кировск, скв. 8	109—123	Сиениты, AR	2	7,3 / +314	18,9	$O_2\,N_2\,M0,04\,\frac{HCO_3 98}{(Na+K)91}$	6,7	2,7
Ленинградская область, г. Выборг, скв. 4	83—101	Граниты, AR	7,2	7,2 / +296	31,5	$O_2\,N_2\,M0,5\,\frac{HCO_3 98}{(Na+K)92}$	4,5	9,6
Украинский щит								
Житомирская область, г. Овруч, скв. 13	36—56	Кварциты, AR	11,2	7,5 / +354	36	$O_2\,N_2\,M0,4\,\frac{HCO_3 92}{Ca69\,Mg21}$	4,8	3,9
Киевская область, г. Фастов, скв. 1	45—63	Граниты, AR	9,57	7,2 / +254	35	$O_2\,N_2\,M0,55\,\frac{HCO_3 69\,C22}{Ca67\,Mg28}$	2,9	7,0
Полтавская область, с. Галещино, скв. 31	147—150	Кварциты, Pt	14,5	7,6 / +275	25,8	$O_2\,N_2\,M10\,\frac{Cl 96}{(Na+K)89}$	4,2	6,6
Запорожская область, с. Малая Белозерка, скв.	119—250	Кварциты, Pt	11,8	7,4 / +213	28,0	$O_2\,N_2\,M11,4\,\frac{Cl 97}{(Na+K)97}$	2,6	14
Днепропетровская область, г. Желтые Воды, шахта Северная дренажная	230—233	Карбонатизированные кварциты, Pt	10	8,2 / +363	51	$O_2\,N_2\,M\,\frac{Cl\,HCO_3}{(Na+K)61\,Ca29}$	11,0	27

Таблица 11 (продолжение)

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общее газонасыщение, *мл/л*	Формула Курлова	Специфические газы, *мг/л*	
							O_2	CO_2
Алданский щит								
Якутская АССР, Томмот, 80 *км* к северо-востоку от г. Алдана, скв. 156	24—30	Гранито-гнейсы, AR	6	7,1 / +615	40,9	$O_2\,N_2\,M0{,}4\,\frac{HCO_3 52\,Cl 28}{Ca 56\,Na 44}$	10,5	18
То же, скв. 312	504—520	—	8	7,5 / +225	—	$O_2\,N_2\,M1{,}2\,\frac{Cl 80\,SO_4 16}{(Na+K)45\,Ca 42}$	2,9	—
Воронежская антеклиза								
Белгородская область, г. Старый Оскол, скв. 21	217—296	Граниты, PR	13	7,8 / +118	30	$O_2\,N_2\,M0{,}4\,\frac{HCO_3 58\,Cl 39}{(Na+K)91}$	3,5	12,1
с. Гостищево скв. 15	467—485	Граниты, PR	16,8	7,7 / +213	28	$O_2\,N_2\,M0{,}6\,\frac{HCO_3 52\,Cl 46}{(Na+K)82}$	2,9	—
Белорусская антеклиза								
Минская область, ст. Зеленая, скв. 1	420—450	Песчаники, PR	15	7,2 / +214	32	$O_2\,N_2\,M4\,\frac{Cl 63\,SO_4 20}{(Na+K)92}$	1,6	18
г. Минск, скв. 2	290—300	Песчаники, ϵ_1 (гдовские слои)	12	—	—	$O_2\,N_2\,M2{,}9\,\frac{Cl 84\,SO_4 13}{(Na+K)94}$	1,4	6,3
Выгорлат-Гутинский вулканический хребет								
Закарпатская область, Мукачевский район, с. Бобовище, скв. 3	37—40	Образования гутинской свиты	14	7,5 / +293	37	$O_2\,N_2\,M0{,}12\,\frac{HCO_3 76\,Cl 24}{Ca 56\,(Na+K)18}$	4,5	3,4
Ужгородский район, с. Медведовцы, скв. 1	34—39	Образования гутинской свиты	13	7,9 / +301	25	$O_2\,N_2\,M0{,}11\,\frac{HCO_3 91}{Ca 48\,(Na+K)27}$	4,6	1,7

Таблица 11 (окончание)

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общее газонасыщение, *мл/л*	Формула Курлова	Специфические газы, *мг/л*	
							O_2	CO_2
Кавказ								
Кабардино-Балкарская АССР, станция Хабав, скв. 3	364—371	Песчаники, J_3	23	$\frac{7,3}{+210}$	42	$O_2\,N_2\,M3,1\,\frac{HCO_372\ Cl20}{(Na+K)95}$	2,4	22
Грузинская ССР, курорт Цаиши, скв. 1	77—824	Известняки, K_2	—	$\frac{7,1}{+193}$	86	$O_2\,N_2\,M1,8\,\frac{SO_453\ Cl37}{Ca46\ (Na+K)42}$	3,2	49
Копетдаг								
Туркменская ССР, Кизыл-Арват, скв. 2	30—45	Пески, глины, N_2^{ak}	21	$\frac{7,2}{+306}$	33	$O_2\,N_2\,M14,1\,\frac{Cl96}{(Na+K)94}$	3,6	18
с. Пырнаук, скв. 5	61—67	Известняки, K_2	25	$\frac{7,3}{+332}$	48	$O_2\,N_2\,M0,5\,\frac{HCO_372\ SO_419}{Ca58\ Mg32}$	7,9	23
Урал								
Челябинская область, шахта Зеленая, Качкарское месторождение	228—230	Граниты, AR	8	$\frac{705}{+303}$	37,1	$O_2\,N_2\,M0,83\,\frac{HCO_351\ SO_433}{Mg46\ Ca30}$	9,6	15,4
Свердловская область, шахта Капитальная, Дегтярское месторождение	363—370	Граниты, AR	11	$\frac{3,4}{+480}$	18,6	$O_2\,N_2\,M15,9\,\frac{(HSO_4+SO_4)96}{(Fe^{2+}+Fe^{3+})28\ Al25\ Na24}$	5,3	—
Шахта Центральная, Карабашское месторождение, жила Восточная	707,3—710	—	14	$\frac{2,6}{+500}$	29,7	$O_2\,N_2\,M2,6\,\frac{(HSO_4+SO_4)97}{(Fe^{2+}+Fe^{3+})36\ Mg30}$	4,1	—

терозоя и архея. Глубина подошвы их распространения колеблется в пределах примерно от 30 до 150 *м*, преобладают гидрокарбонатные натриевые воды; гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые с кислородно-азотным газовым составом здесь встречаются реже; они характерны для побережий северных морей.

В ряде случаев в местах оруденения встречаются пресные кислородно-азотные воды смешанного ионного состава, преимущественно сульфатно-гидрокарбонатные или сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные. Среди катионов могут последовательно преобладать, иногда меняясь местами, кальций, магний, натрий и другие элементы. Газоводные растворы смешанного состава нередко содержат высокие концентрации тяжелых металлов, придающие им особые лечебные свойства (воды железистые, мышьяковистые, фтористые и т. д.). Популярными в СССР железистыми купоросными водами являются лечебные кислородно-азотные воды курорта Марциальные Воды (Карельский перешеек), в которых содержание железа достигает 35—100 *мг/л*.

Марциальные воды с содержанием растворенного кислорода около 2—5 *мг/л* и минерализацией около 0,5 *г/л* связаны с корой выветривания докембрийских пиритоносных углистых сланцев. Обогащение их железом и сульфатами обусловлено процессами окисления пиритов водорастворенным кислородом, которое сопровождается растворением карбонатов кальция и магния с выделением небольшого количества углекислоты. Глубина подошвы кислородных вод в этих условиях колеблется от 15 до 50 *м*. Солоноватые кислородно-азотные воды приурочены к погружающимся под осадочный чехол отложениям складчатого фундамента (абс. отм. от +150 до —100 *м*) и оконтуривают в плане восточный склон Балтийского щита. Ионный состав солоноватых вод чрезвычайно разнообразен, содержания водорастворенного кислорода незначительные (около 0,5—1,0 *мг/л*).

В пределах Белорусской антеклизы дорифейский кристаллический фундамент прослеживается на глубинах порядка 150—500 *м* и почти повсеместно на нем залегает красноцветная песчаниковая толща рифея, содержащая прослои алевролитов и глин. Мощность красноцветной толщи изменяется от нуля до 350 *м*. На значительной (юго-западной) части антеклизы рифейская толща непосредственно перекрыта меловыми, а местами и кайнозойскими отложениями. В краевых частях антеклизы рифейская толща погружается под более молодые горизонты (нижний палеозой или наровские слои среднего девона).

На наиболее приподнятой юго-западной части Белорусской антеклизы, где песчаниковая толща рифея не перекрыта ляминаритовыми, наровскими и пермотриасовыми глинистыми отложениями, в осадочном покрове нет выдержанных водоупоров. Этот район полностью входит в зону активного газоводообмена с поверхностью и содержит горизонты мало минерализованных, преимущественно пресных кислородно-азотных вод. В пределах Лиды и Ивенца, в песчаниковой толще рифея на отметках 30—150 *м* ниже уровня моря, вскрыты пресные кислородно-азотные воды на площади около 20 тыс. *км*^{2}. Воды этого химического профиля преимущественно гидрокарбонатно-хлоридные кальциево-натриевые с минерализацией 0,5—1,0 *г/л*, преобладают они в гранитах и гнейсах архея и перекрывающих их песках и песчаниках рифея. Наличие пресных вод указанного ионного и газового составов в породах кристаллического фундамента на глубине 400 *м* (долина Немана), по данным Г. В. Богомолова (Богомолов и др., 1971), говорит о том, что мощность зоны пресных вод в пределах крупной положительной структуры региональной области питания превышает 400 *м*.

Составленная карта глубины залегания подошвы кислородных вод (см. рис. 21) отражает их пространственное положение. Изолиния глубины 300 *м*, прослеживающаяся четко в районе Белорусской антеклизы,

наиболее резко оконтуривает и отражает структурный план древних толщ. Такая связь развития кислородных вод со структурой свидетельствует о важной роли кристаллических выступов, часто перекрытых водопроницаемыми слоями, с интенсивным газоводным круговоротом, в пределах которых движущиеся мощные массы пресных вод оттесняют соленые, обусловливая выпуклость подошвы кислородно-азотных вод. В районах высокого залегания фундамента кристаллических пород и на его склонах имеются огромные площади пресных и солоноватых вод, обогащенных растворенным кислородом.

В пределах Украинского кристаллического щита наибольшие высоты рельефа прослеживаются на западе (Волыно-Подольское поднятие от 320 до 470 *м*); поверхность его понижается на восток, юго-восток и юг. Наряду с плавным понижением рельефа имеются неровности местного характера, на отдельных участках имеющие амплитуду (по вертикали) 50 *м* и более.

Изучению древних долин и впадин, расположенных на территории Украинского кристаллического щита, исследователи уделяли большое внимание. Вопросам же карстообразования, как и вообще описанию карста в породах дорифейского возраста, значения не придавалось, хотя здесь с наличием карста связана деятельность кислородно-азотных вод.

Древний карст Украинского щита, по данным А. В. Щербакова (1954), приурочен к карбонатным (доломиты и известняки) и карбонатизированным (кварциты, сиениты, граниты и др.) породам дорифейского возраста. Особое место карстующиеся породы занимают среди прерывающихся складчатых полос железорудных формаций, простирающихся в субмеридиональном направлении на территории Криворожско-Галещинского железорудного бассейна.

Кислородно-азотные воды Украинского кристаллического щита отличаются от таких же вод Балтийского щита и Белорусской антеклизы повышенной минерализацией и меньшей однородностью ионно-солевого состава. Изолиния минерализации 1 *г/л* примерно совпадает с нулевой изогипсой кровли фундамента, смещаясь в юго-западном направлении к дренирующей долине Днепра.

В северо-западной и центральной частях Украинского щита пресные кислородно-азотные воды связаны в основном с трещиноватыми зонами гранито-гнейсовых комплексов и серии метабазитов дорифейского возраста. Воды этих комплексов образуют единый водоносный горизонт с минерализацией 0,2—1,0 *г/л*. Постепенно гидрокарбонатные кальциевые и магниевые воды сменяются в центральных частях щита смешанными по ионному составу водами (гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми, гидрокарбонатно-сульфатными натриевыми и сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатными с переменным катионным составом).

Детальные исследования (Герасимов, Туктарова, Щербаков, 1962) позволили трещинные кислородно-азотные воды в кристаллических породах докембрия центральной части Украинского щита разделить на две группы, в зависимости от условий залегания и путей циркуляции.

1. Трещинные воды поверхностной коры выветривания распространены повсеместно в зоне трещиноватости, проникающей на глубину 30—50 *м* от кровли кристаллических пород, представленных гранитами, гнейсами и мигматитами. Они образуют единый слабонапорный водоносный горизонт с местным напором в 5—10 *м* и общим направлением от водоразделов в сторону основных дрен (долины Днепра, Буга и других рек), где происходит разгрузка. По ионному составу воды этой группы можно подразделить на три типа: гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-хлоридные и смешанные гидрокарбонатно-хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные воды.

Воды гидрокарбонатного типа занимают бóльшую часть площади с высокими гипсометрическими отметками и связаны с трещиноватыми,

хорошо обводненными породами. Их ионно-солевой состав характеризует анализ воды из скв. 451 (на правом берегу Южного Буга):

$$O_2N_2M0{,}5\ \frac{HCO_3 88}{Ca45Mg30}.$$

Температура этих вод 9° С, Eh + 310 *мв*. Воды гидрокарбонатно-хлоридного типа связаны с менее обводненными породами. Площадь их распространения небольшая. С глубиной по мере затухания трещиноватости и уменьшения водообильности пород отмечается переход вод первого типа во второй. Результаты поинтервального опробования скважин свидетельствуют об увеличении с глубиной содержания хлоридов, при одновременном уменьшении количества гидрокарбонатов и водорастворенного кислорода.

Гидрокарбонатные воды сменяются гидрокарбонатно-хлоридными не только в разрезе, но и по площади. Последние в основном приурочены к плотным розовым гранитам и характеризуются следующим составом:

$$O_2N_2M0{,}9\ \frac{HCO_3 54Cl41}{(Na + K)\,90}.$$

Тип воды в скважинах не изменяется в пределах всего опробованного интервала (40—210 *м*); отмечено лишь повышение с глубиной общей минерализации — от 0,9 до 1,2 *г/л*. Геохимические показатели вод следующие: pH 6,8; Eh + 240 *мв*.

Воды гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатного типа распространены в прирусловой части долины Южного Буга. Общая минерализация изменяется от 0,5 до 1,5 *г/л*, но в большинстве случаев она близка к 1 *г/л*, Eh составляет + 210 *мв*. Формула Курлова для этого типа вод (скв. 54201 на левом берегу Южного Буга) имеет вид:

$$O_2N_2M0{,}5\ \frac{HCO_3 76Cl13SO_4 11}{Ca49\,(Na + K)\,34Mg15}.$$

Определение растворенного в воде кислорода показало, что трещинные воды приповерхностной коры выветривания почти повсеместно характеризуются окислительной обстановкой: содержание кислорода обычно составляет 2—7 *мг/л*, Eh от +210 до +310 *мв*, pH от 6,8 до 7,5. Концентрация CO_2 в этих водах 10 *мг/л*, в единичных случаях повышается до 20—30 *мг/л*. Исключением являются воды из скважин 1-р, 2-р и 6-р, заложенных на правом берегу долины Южного Буга: концентрация CO_2 в водах этих скважин составляет соответственно 220, 180 и 103 *мг/л*.

2. Трещинные воды в локальных зонах тектонических нарушений — это воды относительно глубокой циркуляции в древних промытых зонах докембрийского щита. Существование таких зон убедительно подтверждается данными по Криворожью (Щербаков, 1954, и др.).

Воды локальных трещинных зон гидравлически связаны с водами коры выветривания; питаются они за счет последних, представлены теми же химическими типами. Водообильность трещинных зон, как правило, повышена, и удельные дебиты составляют 0,1—0,5 *л/сек*, но воды этой подгруппы отличаются от поверхностных вод коры выветривания некоторыми особенностями. Прежде всего в пределах одного и того же разлома до значительных глубин (200—300 *м*) их минерализация и химический состав не меняются. Вторая особенность состоит в том, что в различных трещинных зонах они могут иметь разный ионный состав. Если воды скважин VI и XII, вскрывших кулисный разлом в районе Южного Буга, характеризуются гидрокарбонатно-хлоридным составом, то воды соседнего, веерного разлома, вскрытые скв. X, имеют гидрокарбонатный состав. Это свидетельствует об относительной изоляции локальных трещинных зон друг от друга слаботрещиноватыми массивами. Третья особенность трещинных вод локальных тектонических зон заключается в проникно-

вении до значительных глубин растворенного кислорода и, следовательно, процессов выветривания. Налеты и корочки каолина, хлорита и лимонита отмечались в кернах всех скважин до глубины 290 *м*. Прямые гидрохимические определения также подтверждают проникновение растворенного в воде кислорода (от 1—2 до 3,5 *мг/л*) до опробованной глубины 280 *м*.

Таким образом, обе подгруппы трещинных вод центральной части Украинского щита относятся к пресным или слабо минерализованным водам зоны окисления и интенсивной циркуляции. Но если в слаботрещиноватых зонах намечается гидрохимическая зональность (увеличение содержания хлоридов с глубиной), то в сильнотрещиноватых зонах локальных разломов зональность нарушается более активным газоводным обменом с поверхностными водами и проникновением кислородсодержащих вод на глубину более 300 *м* (ниже уровня моря).

В средней и южной частях Украинского кристаллического щита содержание водорастворенного кислорода в общем плане заметно снижено. Часто имеют место случаи распространения кислородно-азотных менее минерализованных вод в основном водоносном горизонте, тогда как залегающий над ним спорадический водоносный горизонт в суглинках содержит слабокислородную или бескислородную воду со значительной минерализацией. Основной причиной кислородной асимметрии грунтовых вод в данном случае является изменение климатических и геологических условий (влажный климат и покровные пески на северо-западе; сухой климат и покровные суглинки и глины на юго-востоке). Кислородно-азотные пресные воды Украинского кристаллического щита мигрируют в осадочные породы окружающих щит артезианских бассейнов — Днепровско-Донецкого, Волыно-Подольского, Причерноморского и Приазовского, содействуя образованию в краевых частях этих бассейнов пояса подобных вод.

В четвертичный период, в связи с резким поднятием Украинского кристаллического щита и регрессией неогеновых морей, началось интенсивное промывание и, следовательно, выщелачивание коренных и более молодых пород. Этот процесс особенно усилился в районе Криворожско-Кременчугского синклинория после вскрытия железорудных залежей горными выработками и буровыми скважинами. За счет откачиваемых рудничных вод на территории отдельных рудных полей Криворожья образовались депрессионные воронки с радиусом до 15—30 *км* и максимальной глубиной у ствола шахт до 800—1000 *м*.

Есть основание предполагать (Щербаков, 1954), что подземный сток в породах докембрийского возраста, в правобережье среднего течения Днепра, соответствует общему уклону поверхности с севера на юг и направлен к Причерноморской впадине. При этом базисом дренирования служит акватория между уровнем моря и его дном, сложенным мезо-кайнозойскими породами. Основной сток идет избирательно вдоль ранее разработанных путей движения вод, к которым следует отнести древние эрозионные врезы долин рек Желтой, Саксагани, Ингульца и низовьев Днепра. Это подтверждается данными буровых скважин; по этим данным установлено, что породы, слагающие ложе и борта перечисленных долин, на большой глубине (до 200—600 *м*) выветрены и вмещают кислородно-азотные пресные воды современного водообмена.

В результате интенсивного водообмена с водами, содержащими кислород, образовалась не только как бы оторочка из кислородно-азотных преимущественно пресных вод, приуроченная к склонам щита, но и азональные полосы по глубоким врезам долин. В ряде мест процесс оттеснения и промыва соленых вод седиментационных бассейнов был настолько сильным, что вся толща осадочных и изверженных пород оказалась промытой и содержащей только кислородно-азотные воды гидрокарбонатного кальциевого (или натриевого) состава.

Активная деятельность инфильтрационных вод глубоко затронула периферийные части артезианских бассейнов, сопряженных с Украинским кристаллическим щитом, что подтверждается данными сотен буровых скважин, вскрывших водоносные горизонты (см. рис. 21). Так, воды *с кислородно-азотной газовой составляющей прослеживаются в северо*восточной части Днепровско-Донецкого бассейна до глубины 500 *м*, пресные же воды на отдельных участках, по данным И. П. Солякова, встречены на более значительных глубинах (около 700 *м*). В западной части Волыно-Подольского бассейна кислородно-азотные воды в мезозойских и палеозойских отложениях распространены до глубины 500—600 *м* (слабо минерализованные воды—до 700 *м*), а на северном крыле Причерноморского бассейна в неогеновых и меловых отложениях—до глубины 300 *м* (слабо минерализованные—до 500 *м*).

На территории Московской синеклизы максимальные глубины залегания кислородно-азотных вод порядка 200—300 *м* наблюдаются в центральных районах (вблизи Москвы, у ст. Щелково) и приурочены к дренированным участкам, бывшим в течение длительного геологического времени сушей, где шли интенсивные процессы промыва пород. Здесь располагаются местные области питания (Окско-Цнинский вал), сложенные хорошо проницаемыми породами карбона. К северо-востоку, у Ярославля и Любима, глубина залегания кислородно-азотных вод уменьшается до 50 *м*, что связано с затрудненным водообменом в загипсованных пермских породах. В пределах северо-западного пермского поля глубина подошвы кислородно-азотных вод на площади распространения пермских и триасовых отложений не превышает 100 *м*, что обусловлено наличием гипсоангидритовых пород и галогенов.

В центральных районах Поволжья и Прикамья мощность зоны кислородно-азотных преимущественно пресных вод колеблется от 100 до 200 *м*, резко увеличиваясь вблизи долин крупных рек. Большое влияние на увеличение мощности оказывают трещиноватость и закарстованность карбонатных пород, как это имеет место, например, в сводовых частях Жигулевского и Сурско-Мокшинского валов, где глубина подошвы кислородно-азотных вод (см. рис. 21) достигает 300 *м*. Это на 100—150 *м ниже уровня речной сети* (*Афанасьев, 1965*).

В районе Вятского вала, в бассейнах рек Большой и Малой Кокшаги, на площади распространения татарских красноцветных пород и кунгурских загипсованных и соленосных отложений глубина подошвы кислородно-азотных вод резко снижается и не выходит за пределы 20—50 *м*. На большой площади Сыртового Заволжья кислородно-азотные воды приурочены лишь к речным долинам, где они развиты в виде разобщенных полос шириной 10—20 *км*, глубина подошвы их распространения примерно 20—50 *м*.

В районе Терско-Кумского междуречья, в том числе в Прикаспии (Ногайские степи), кислородно-азотные воды имеют локальный или азональный характер, приурочиваясь главным образом к эрозионным депрессиям, долинам рек и их притокам. Относительным региональным водоупором здесь являются глины различных ярусов четвертичной системы, мощность которых возрастает в восточном направлении и определяется глубинами от 1,5 до 100 *м*. Водовмещающая толща представлена переслаиванием песков, супесей и суглинков. Наибольшая глубина (50—75 *м*) подошвы кислородно-азотных вод была отмечена в пойме Кумы, где водоносный горизонт сложен песками и легкими супесями.

В пределах Туранской плиты эпигерцинской платформы кислородно-азотные воды имеют широкое распространение в самых верхних частях разреза в альб-сеноманских, акчагыльских и других породах. Довольно часто они также встречаются в четвертичных отложениях, где образуют пресные линзы, плавающие на соленых водах и рассолах. В западной части Арало-Каспийского артезианского бассейна, в пределах Устюрта

и в равнинной части Мангышлака, кислородно-азотные пресные (или солоноватые) воды встречаются в сарматских известняках на глубинах 50—100 *м*.

В Омской впадине (во внутренней, наиболее глубокой части Иртышского артезианского бассейна) мезозойские водоносные горизонты содержат кислородно-азотные, преимущественно пресные щелочные воды, газирующие азотом с примесью углекислоты. Кислород в составе этих вод (населенные пункты Убинская, Баган, Карасук), самоизливающихся с глубин 1000—1200 *м*, определен в количестве 0,25—1,22 *мг/л* (по данным М. Г. Гуревича, 1958 г.)

Сырдарьинский и Илийский артезианские бассейны характеризуются сравнительно неглубоким залеганием фундамента и инверсионным гидрогеохимическим режимом. Лучшая проточность глубоких горизонтов здесь обусловливает формирование термальных кислородно-азотных вод малой минерализации. В Приташкентской части Сырдарьинский бассейн, по данным Я. Б. Смирнова (1966), характеризуется повсеместным присутствием растворенного кислорода в термальных водах, вскрытых на глубинах 1100—2436 *м* в песчаниках и песчано-галечниковых отложениях мела. Температура этих вод на выходе 48—80° С, минерализация 0,75—1,0 *г/л*, содержание растворенного кислорода колеблется в пределах от 0,3—4,0 *мг/л*. Проводя границу между зонами гипергенеза и катагенеза по присутствию растворенного кислорода, Я. Б. Смирнов относит большую, нижнюю, часть осадочного чехла Сырдарьинского бассейна к зоне окисления; мощность этой зоны на отдельных участках составляет 3000 *м*, возможно более. В толще третичных пород, захваченных процессами катагенеза и представленных плотными глинами с прослоями песков и песчаников мощностью до 1000 *м*, преобладает нормально восстановительная (стерильная) обстановка, несмотря на то, что ниже развита мощная окислительная зона. Этим зонам в водовмещающих породах соответствует и определенный комплекс гипергенных и катагенетических минералов.

Ангаро-Ленский артезианский бассейн характеризуется значительным распространением кислородно-азотных пресных вод, мощность которых не превышает, по данным Е. В. Пиннекера (1966), 150—300 *м*, причем верхняя часть ее проморожена на глубину 50—150 *м*. На площади Хатангского, Котуйского, Оленекского и северных районов Якутского бассейнов зона кислородно-азотных пресных вод проморожена на всю мощность (200—500 *м*), за исключением таликов, приуроченных к долинам крупных рек и котловинам (Зайцев, Толстихин, 1967). Можно предполагать, что очень большую мощность эта зона имеет в северных частях Тунгусского бассейна, в пределах плато Путорана. Здесь в угленосных толщах широко развиты пресные гидрокарбонатные натриевые воды. Растворенные газы имеют в основном кислородно-азотный состав.

В горно-складчатых областях и их обрамлениях развиты преимущественно трещинные, реже трещинно-жильные и жильные подземные воды с кислородно-азотной газовой составляющей. В геологическом отношении они приурочены к архейским, протерозойским, палеозойским и мезо-кайнозойским образованиям, представленным интрузивными, эффузивными, метаморфическими и осадочными комплексами пород. Осадочные породы в той или иной степени метаморфизованы и трещиноваты и в большинстве случаев достаточно водопроницаемы. Складчатая структура и эрозионная расчлененность горных сооружений способствуют образованию на этих территориях разнообразных трещинных водонапорных систем и малых межгорных и предгорных артезианских бассейнов, характеризующихся крутым залеганием водоносных слоев и глубоким погружением их осевой части.

Древние горные сооружения (Казахский мелкосопочник, Урал, горы Бырранга и др.), представляющие собой открытые структуры, лишены

термальных вод. Питание трещинных вод здесь осуществляется в основном за счет атмосферных осадков. Области питания, распространения и дренажа трещинных водоносных комплексов обычно совпадают. Области питания вод тектонических нарушений, имеющих жильный характер циркуляции, находятся за пределами их распространения. В ряде случаев они обладают напором.

Характерной особенностью трещинных вод древних сооружений является их слабая минерализация, не превышающая 1 *г/л*, что обусловлено исключительно хорошим водообменом и малым количеством легкорастворимых солей в породах. Солевой состав вод преимущественно гидрокарбонатный кальциевый, реже гидрокарбонатный натриевый и сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый. Состав растворенных газов — кислородно-азотный и азотный. Горные сооружения молодого возраста (Карпаты, Большой Кавказ, Малый Кавказ, Копетдаг, Корякско-Камчатская складчатая зона, Охотско-Чукотский вулканический пояс и др.) характеризуются распространением трещинных и трещинно-жильных холодных и термальных, преимущественно пресных кислородно-азотных вод.

По степени минерализации и ионно-солевому составу трещинные холодные воды разнообразны — от ультрапресных до соленых и даже рассолов, от гидрокарбонатных натриевых и кальциевых до сульфатных кальциевых и хлоридных, почти со всеми переходными типами между ними. При наличии вод в зонах проявления сульфидной минерализации значительно увеличивается содержание в них сульфатов, связанных с окислением сульфидов. При этом возрастает минерализация воды и понижается pH. Воды сульфидных зон имеют обычно кислую реакцию (pH 4—4,4), тогда как для вод вне зоны развития сульфидной минерализации характерна щелочная среда (pH 7,5—8,5). В районах рудных месторождений формируются специфические типы вод с высоким окислительным потенциалом, с возможными относительно высокими концентрациями рудных химических элементов.

На Кавказе формируется глубокий сток кислородно-азотных пресных (или слабо минерализованных) вод, идущих по зонам нарушений и по падению пород на крыльях структуры в сторону бассейнов Черного и Каспийского морей, с одной стороны, и в тектонические депрессии Предкавказья и Закавказья, с другой стороны; по-видимому, моря являются основными областями, куда, начиная с неогена, направляется подземный сток. Наиболее интенсивная миграция кислородно-азотных пресных вод наблюдается в Терско-Кумском, Баку-Шалларском, Рионском и других артезианских бассейнах. Эти воды в континентальных условиях вскрыты многими буровыми скважинами на глубине несколько сотен метров ниже уровня моря. Содержание растворенного кислорода в них колеблется в пределах 0,1—5 *мг/л*.

Пояс кислородно-азотных вод широко развит у северного подножия Кавказского актиклинория, где глубина подошвы зоны распространения этих вод колеблется от 50 до 300 *м*. На отдельных участках западного Предкавказья между водами с окислительной и резко восстановительной средами отсутствуют водоупоры, что облегчает поступление сероводородно-метановых газов снизу вверх (рис. 22). Следует также отметить, что в Колхидской зоне межгорной Рионской впадины в отдельных скважинах, по данным Г. И. Буачидзе, вскрыты кислородно-азотные воды на глубине 200—300 *м* в четвертичных отложениях.

В Тяньшаньской складчатой области наиболее изученным в гидрогеологическом отношении является Ферганский межгорный артезианский бассейн. Установлено, что на периферии этого бассейна, на площади выхода на поверхность мезозойских и палеогеновых отложений, развит пояс кислородно-азотных пресных вод. Глубина подошвы этих вод колеблется от 100 до 300 *м*.

Особый интерес представляет Минусинский артезианский бассейн, выполненный мощной толщей пород палеозойского и мезозойского возраста. По данным Е. Е. Беляковой и А. В. Зуева, мощность зоны пресных вод в краевых частях бассейна доходит до 500—1000 *м*, а в центральных — не превышает 300 *м*.

В заключение краткой характеристики особенностей распределения кислородно-азотных вод на территории СССР следует подчеркнуть, что смена газоводных растворов окислительной обстановки газоводными растворами переходной или нормальной восстановительной обстановок в каждом из водоносных горизонтов каждого водонапорного комплекса

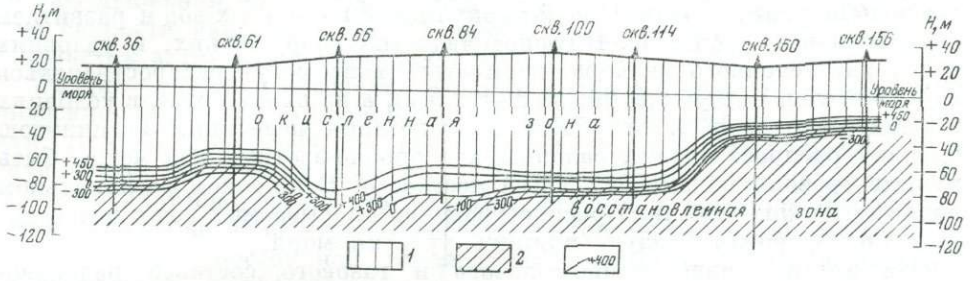


Рис. 22. Гидрогеохимический разрез зоны гипергенеза Западного Предкавказья (центральная часть Каневско-Березанского вала), по В. И. Дорошенко

1 — кислородно-азотные воды; *2* — сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды; *3* — изолинии *Eh*, *мв* (для промывочных растворов)

происходит на различных расстояниях от областей питания. Это обусловлено разной проницаемостью водовмещающих пород, геологическим возрастом структуры, большой разностью в абсолютных отметках областей питания и разгрузки. Поэтому граница зон интенсивного и замедленного газоводообмена для каждого водонапорного комплекса, не говоря уже о водонапорной системе всего бассейна в целом, не имеет вида какой-то плоскости или ровной поверхности раздела, а является зубчатой в профиле и в плане. В отдельных, более проницаемых и лучше промытых водоносных горизонтах, независимо от их гипсометрического положения, языки пресных и опресненных вод окислительной обстановки глубоко (на десятки и сотни метров) вдаются в зону замедленного газоводообмена с водами восстановительной геохимической обстановки. При обратной гидродинамической и гидрохимической зональности в благоприятных геохимических условиях (например, в Сырдарьинском артезианском бассейне) кислородная подзона гипергенеза может иметь весьма большую мощность (до 2—3 *км*). В этом случае наблюдается инверсия зон литогенеза: залегание зоны гипергенеза ниже зоны катагенеза. Этим зонам в водовмещающих породах соответствует и определенный комплекс гипергенных и катагенных минералов.

Еще более разительный пример представляет Газлинское поднятие в Каракумском нефтегазоносном бассейне, где огромное скопление углеводородного газа, по данным В. Н. Корценштейна, омывается слабо минерализованными водами, содержащими растворенный кислород, т. е. газоводными растворами окислительной геохимической обстановки. В Среднекаспийском бассейне, например, происходит промывание Западно-Дагестанской и Терско-Сунженской антиклинальных зон, но тем не менее скопления нефти и газа там имеются (Мухин, 1964). Они разрушаются, по-видимому, очень медленно, в масштабе геологического времени.

Это положение развил Б. И. Куделин (1959 г.) на примере Днепровско-Донецкого артезианского бассейна; в результате проделанных расчетов

он пришел к заключению, что для полного промывания в бассейне толщи пород той или иной проницаемости необходимо, чтобы водообмен в ней имел место 500—600 раз. Даже при скорости движения подземных вод в глубоких горизонтах, равной 10 *см* в год для полного промывания коллектора (500-кратный водообмен) длиной в 1 *км*, потребуется 5 млн. лет.

Радоново-кислородно-азотные воды

Радоново-кислородно-азотные воды распространены главным образом в раскрытых структурах платформ, антеклиз, выступов, центральных и краевых зон горноскладчатых сооружений, характеризующихся интенсивной, иногда значительной циркуляцией подземных вод и развитием окислительных процессов. В горноскладчатых сооружениях, в условиях резко расчлененного рельефа, воды этого типа могут распространяться на значительные глубины (около 1—1,5 *км*), а на платформах, в условиях выравненного рельефа, глубины их залегания невелики. За нижнюю границу распространения радоново-кислородно-азотных вод может быть принят уровень эрозионного вреза местности. В широком региональном плане за нижнюю границу распространения описываемых вод с интенсивным круговоротом следует принять уровень моря.

На формирование ионно-солевого и газового составов радоново-кислородно-азотных вод в окислительной обстановке большое влияние оказывают климат и многолетняя мерзлота. Воды эти, как правило, безнапорные, но в отдельных случаях могут обладать локальным, местным напором. На земной поверхности проявления радоново-кислородно-азотных вод данной обстановки представлены в виде источников в долинах и поймах рек.

В ионной характеристике радоново-кислородно-азотных вод окислительной обстановки наиболее важной является зависимость: $HCO^-_3 > SO^{2-}_4 > Cl^-$; $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$. Газовая составляющая радоново-кислородно-азотных вод определяется непосредственным взаимодействием горных пород верхней части земной коры с атмосферой. В этих условиях основными газами приповерхностных слоев литосферы являются радон, кислород и азот. Углекислоту, водород и редкие газы в большинстве случаев надо рассматривать как примесь. Хотя количество азота в воздухе почти в четыре раза превышает количество кислорода, но из-за своей малой активности азот, при существующих на земной поверхности температуре и давлении, играет в формировании вод окислительной обстановки лишь подчиненную роль. Наоборот, высокая химическая активность кислорода и радона при тех же условиях определяет их ведущую роль в формировании вод данной обстановки.

Однако в природе встречаются и другие соотношения газовых компонентов. Известно, что в отдельных районах при наличии в водах радона и кислорода на первое место по концентрации выходит растворенная углекислота (Хмельниковские минеральные воды). Обогащение подземных вод радиоактивным газом — радоном — зависит от четырех основных факторов (Токарев, Щербаков, 1956): абсолютного содержания радия в породах, коэффициента эманирования, термобарической обстановки и гидрогеологических условий (пористости и влагоемкости пород, скорости движения вод и др.). Эманирование есть процесс миграции радона из пород и вторичных образований в капилляры, заполненные водой или воздухом. Эта миграция происходит по закону диффузии и не связана с переходом в воду радия. Коэффициент эманирования равен отношению эманирующей способности к содержанию радия в породе и выражается в процентах. Наибольшей эманирующей способностью обладают горные породы, содержащие урановые минералы. Коэффициенты эманирования таких пород могут составлять 90% и более, изменяясь в зависимости от характера урановой минерализации, литологического состава и степени раздроб-

ленности вмещающих пород. Повышенными коэффициентами эманирования (до 30%) обладают кислые магматические породы, а среди них наибольшими — граниты, пегматиты; наименьшими — кварцевые порфиры. Осадочные породы характеризуются минимальными коэффициентами эманирования (обычно не более 10%). С увеличением раздробленности пород эманирование их увеличивается. Повышение температуры пород также приводит к увеличению эманирования, а повышение давления, наоборот, уменьшает эманирующую способность. Влажные породы эманируют больше, чем сухие. Дальность миграции радона определяется малой продолжительностью жизни радона (период полураспада до 3,823 дня) и скоростью движения вод. В раскрытых структурах, где преобладают большие скорости движения вод, дальность миграции радона больше, чем в областях затрудненной циркуляции.

Радон — газ, при обычных условиях он не вступает ни в какие химические соединения, а подчиняется всем установленным для газов законам. В однородной среде радон распределяется по всему пространству равномерно, а в разных средах — согласно закону пропорциональности Генри — Дальтона, из которого следует, что при установившемся равновесии отношение концентраций радона в двух средах равно постоянной величине (при постоянной температуре), называемой коэффициентом распределения. Коэффициент распределения равен отношению концентрации радона в воде к его концентрации в воздухе. Он в значительной степени зависит от температуры, с увеличением которой растворимость радона уменьшается.

Газы, выделяющиеся из вод, уносят с собой радон. Чем интенсивнее газы выделяются из воды, тем больше будут потери радона. Особенно это относится к термальным водам, поскольку уже при 50° С α-излучение = 0,14, т. е. концентрация радона в воде в десять раз меньше, чем в газе.

Ионно-солевой состав вод не оказывает заметного влияния на обогащение их радоном. Повышенные и высокие концентрации радона встречаются в водах самого разнообразного состава. М. Кюри установила, что растворимость радона в пресной и соленой водах различна и уменьшается с ростом минерализации. Но Е. С. Щепотьева (1956 г.) отмечает, что при относительно небольших концентрациях солей коэффициент растворимости (α) от химического состава воды зависит мало. Так, в чистой воде α составляет 0,25, а для растворов NaCl, KCl (при концентрации 1 *моль/л*), а также для морской воды (с плотностью 1,028) равен 0,16—0,17.

Поскольку перечисленные выше условия обогащения вод радоном неодинаковы для различных пород, распространенные содержания радона в водах этих комплексов также будут различными. Однако, как показали наблюдения Е. Н. Кущель (1966), на отдельных безрудных участках условия и факторы обогащения вод радоном сравнительно мало отличаются друг от друга, поэтому фоновые концентрации в водах на таких участках характеризуются довольно близкими между собой величинами.

В водах, заключенных в толщах осадочных отложений и в основных магматических породах, наиболее часто встречаются концентрации радона до 10 *эман*. В водах, приуроченных к метаморфическим породам, концентрации радона различны. На одних участках и для одних разностей пород они составляют меньше 10 *эман*, на других — повышаются до 20, реже 50 *эман*. Воды коры выветривания кислых магматических пород (интрузивных и эффузивных) имеют наиболее распространенные концентрации радона, как правило, до 50 *эман*.

Концентрации радона в водах, приуроченных к тектоническим зонам, обычно также составляют 50—100 *эман*. Более высокие концентрации радона (до 100—300 *эман*) встречаются в природе значительно реже,

на отдельных, наиболее разрушенных участках коры выветривания магматических пород кислого состава с радиоактивными акцессориями.

Приведенные выше распространенные значения содержаний радона присущи водам, заключенным в породах с кларковым содержанием радиоэлементов, и ни в коей мере не относятся к участкам пород с повышенным содержанием радиоактивных акцессориев или с наличием рудопроявлений, не говоря уже о рудных концентрациях урана. При вторичном обогащении пород радием в результате сорбции его на стенках водопроводящих трещин или в осадках, выпадающих из вод (травертины, лимониты и др.), могут создаваться весьма сильные эманирующие коллекторы, что приводит к значительному обогащению вод радоном (до 2500—3600 *эман*, табл. 12).

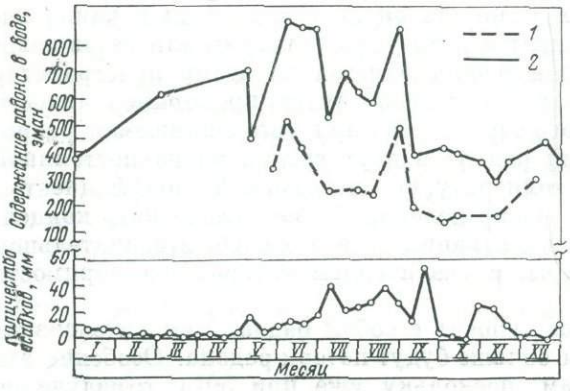


Рис. 23. Зависимость содержания радона в подземных водах от количества выпавших осадков в 1960 г. (по М. А. Шуршалиной)

1 — радоновые воды источника;
2 — радоновые воды колодца

Воды *сложного радиологического состава* (урано-радиево-радоновые и др.) чаще всего связаны с урановыми оруденениями и отличаются высоким содержанием радиоактивных элементов (урана до $n \cdot 10^{-2}$ *г/л*, радия до $n \cdot 10^{-3}$ *г/л* и радона до 20 тыс. *эман*).

При проведении исследований подмечено, что в горноскладчатых областях, на участках тектонических разломов, отмечается изменение содержания радона в подземных водах тектонических трещин, в зависимости от времени года. Этот интересный факт, установленный М. А. Шуршалиной в одном из районов радоновых вод Урала, наблюдался и в других районах территории СССР, находящихся в отличных от упомянутого физико-географических и геологических условиях. Отсюда есть основания считать, что колебания содержаний радона в подземных водах во времени не являются случайностью и имеют более широкое распространение.

В процессе режимных наблюдений на Урале было выявлено, что содержание радона в воде источников находится в обратной зависимости от количества выпадающих атмосферных осадков, однако, как можно видеть из прилагаемого графика (рис. 23), в зимние месяцы разбавления вод тектонических разломов осадками не наблюдается, между тем содержание радона в этих водах минимальное и, наоборот, летом выпадает максимальное количество осадков, и концентрация радона в тех же водах максимальная. Есть все основания считать, что рассмотренное явление обусловлено термодиффузионным разделением газов в процессе конвекционного их движения в тектонических трещинах выше уровня грунтовых вод. Влияние термодиффузии обусловливает расслоение газов в соответствии с их удельным весом, под действием различных температурных условий на пути их движения; при этом тяжелый газ концентрируется в зоне низкой температуры, а легкий — в зоне более высокой. Радон, как известно, является тяжелым газом, его атомный вес равен 232; атомный вес азота 14, кислорода 16, а молекулярный вес углекислоты 44.

Таблица 12

Термогеохимическая характеристика радоновых вод

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Формула Курлова	Специфические газы, *эман*
Балтийский щит						
Карельская АССР, в 35 *км* к северу от г. Сортавала, участок Рускеала, скв. 6	83—89	Слюдяно-амфиболовые сланцы, PR	6	$\frac{8,2}{+314}$	$Rn\ M0,21\frac{HCO_3 85\ Cl11}{Ca59\,(Na+K)27}$	1060
в 7 *км* к северо-западу от г. Питкяранта (Хапунвара), скв. 3	52—115	Граниты, PR	10	$\frac{8,0}{+296}$	$Rn\ M0,6\ \frac{HCO_3 80\ SO_4 9}{(Na+K)81\ Ca17}$	3200
Украинский щит						
Винницкая область, в районе г. Хмельника (курортный участок), скв. 8-Р	29—111	Гранито-гнейсы, AR	9,4	$\frac{7,3}{+317}$	$Rn\ M0,7\ \frac{HCO_3 92\ Cl15}{Ca55\ Mg18}$	2345
Кировоградская область, ст. Знаменка, скв. 11	10—75	Граниты и гнейсы, PR	10,8	$\frac{7,2}{+389}$	$Rn\ M1,0\ \frac{HCO_3 64\ SO_4 23}{(Na+K)40\ Ca39}$	2465
Кавказ						
Аджарская АССР, Ахтинский район, участок Номонастреви, скв. 4	26—73	Аплиты	12	$\frac{7,3}{+256}$	$Rn\ M0,7\ \frac{HCO_3 75\ SO_4 20}{Ca49\,(Na+K)38}$	330
Урал						
Свердловская область, Пышминско-Кинчевское месторождение, скв. 49	61—87	Интрузивные породы	6,6	$\frac{6,3}{+412}$	$Rn\ M0,9\ \frac{HCO_3 71\ SO_4 22}{Ca45\ Mg38}$	183
Челябинская область, с. Долгодеревенское, скв. 15	0,5—10	Гранодиориты	13	$\frac{6,8}{+381}$	$Rn\ M0,605\ \frac{HCO_3 89}{Ca52\ Mg41}$	2620

Таблица 12 (окончание)

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, мв	Формула Курлова	Специфические газы, эман
Тянь-Шань						
Таджикская ССР, Ленинабадская область, Адрасман, скв. 1	45	Кварцевые порфиры	13	3,5 / +459	$Rn\ M3{,}2\ \frac{SO_4 98}{Ca45\ Mg38}$	>3600
Урал						
Оренбургская область, г. Домбаровка, скв. 2	1,3—18,8	Граниты	10	5,8 / +114	$Rn\ M8{,}4\ \frac{Cl56\ HCO_3 31}{(Na+K)76\ Ca22}$	600
Казахский мелкосопочник						
Восточно-Казахстанская область, Курчумский хребет, скв. 5	4,2—11,3	Граниты	12	7,5 / —	$Rn\ M0{,}3\ \frac{HCO_3 60\ SO_4 21}{Mg67\ Ca30}$	2300
Алтай						
Кемеровская область, месторождение Кварцитовая Сопка, скв. 18	16—24	Кварцитовые порфиры, K_2	7	7,6 / +220	$Rn\ M0{,}7\ \frac{SO_4 78}{Ca66\ Mg26}$	203
Байкальская складчатая область						
Читинская область, курорт Молоковка, скв. 3	—	—	1,0	6,2 / —	$Rn\ M0{,}9\ \frac{HCO_3 90}{Ca58\ Mg29}$	720

Для условий окислительной обстановки выделяются два основных типа месторождений радоново-кислородно-азотных вод. Первый тип — пресные или слабо минерализованные воды небольших линзообразных динамических залежей в коре выветривания гранитных массивов (Белая Церковь, Сунгуль, Кисегач, Увильдинское и др.); по гидрогеологическим условиям — это локальные грунтовые воды. Второй тип — минерализованные воды линзообразных залежей весьма неправильной формы, приуроченные к эманирующим коллекторам, т. е. к местам скопления радиоэлементов в делювиальных, аллювиальных отложениях и травертинах (Пятигорск, Цхалтубо и др.). Воды представляют собой дериваты коренных восходящих вод, разбавленные грунтовыми водами.

Примеры месторождений радоново-кислородно-азотных вод

Месторождение радоново-кислородно-азотных вод Белая Церковь расположено в центральной части Украинского кристаллического щита и приурочено к трещинам в гранитах кировоградско-житомирского комплекса.

Формула химического состава следующая:

$$M1 \frac{HCO_3 97}{Ca 61 Mg 30}.$$

Геохимическая среда вод определяется параметрами: Eh + 340 *мв*, pH 7,6; содержание растворенных газов: Rn 350 *эман*, O_2 5,3 *мг/л*, N_2 12,1 *мг/л*.

Сунгульское месторождение радоново-кислородно-азотных вод расположено на берегу оз. Сунгуль в районе Вишневых гор на Южном Урале (Челябинская область). Оно приурочено к гранито-гнейсам ильменского типа палеозойского возраста. Слабая нарушенность и небольшая мощность коры выветривания обусловили небольшую глубину (не более 2—3 *м*) развития радоново-кислородно-азотных вод. С увеличением водообильности уменьшается их радиоактивность. Грунтовые радоново-кислородно-азотные воды питаются за счет атмосферных осадков. Водообильность коры выветривания гранито-гнейсов и покрывающего их тонкого чехла четвертичных отложений незначительна (до 20 *м³/сутки*). Активность сунгульских радоново-кислородно-азотных вод колеблется от 25 до 150 *эман*. Температура воды 5—10° С.

По ионному составу сунгульские радоновые воды являются преимущественно хлоридно-гидрокарбонатными кальциево-натриевыми. Формула химического состава вод:

$$M0{,}23 \frac{Cl 40 HCO_3 34}{Ca 50 Na 22}.$$

Формирование сунгульских радоновых вод, по предположению В. В. Иванова, обусловливается медленной их циркуляцией по трещинам гранито-гнейсов, что способствует максимальному насыщению вод эманацией радия.

Кисегачское месторождение радоново-кислородно-азотных вод расположено в Чебаркульском районе Челябинской области, в 3,5 *км* восточнее санатория «Кисегач». На месторождении воды этого газового состава приурочены в основном к дайкам лейкократовых гранитов верхнего палеозоя и жилам пегматитов. Циркуляция вод осуществляется по тектоническим нарушениям и оперяющим их мелким трещинам. Трещины прослежены до глубины 100 *м*.

Радоново-кислородно-азотные воды безнапорные, неглубокого залегания. Глубина статического уровня от земной поверхности на участке водозабора составляет 3 *м*. Направление движения подземных вод в

пределах участка следует рельефу поверхности и обусловливается дренирующим *влиянием оз. Кисегач на севере и оз. Большой Беляш на юге.*

По ионному составу радоново-кислородно-азотные воды гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магниевые с минерализацией от 0,31 до 0,52 *г/л.*

Геохимическая среда вод характеризуется следующими параметрами: Eh + 391 *мв*, pH 7,5; содержание растворенных в воде газов: Rn 100—800 *эман*, O_2 4,5 *мг/л*, N_2 9,6 *мг/л*.

Увильдинское месторождение радоново-кислородно-азотных вод расположено в Аргаяшском районе Челябинской области, в 3 *км* к северо-востоку от курорта «Увильды» между озерами Сабинай на севере и Биды на юге. Эти воды приурочены к трещинам в лейкократовых гранитах Сабинайского массива, образующих положительные формы рельефа и не перекрытых четвертичными отложениями. Они характеризуются *единой местной областью питания за счет атмосферных осадков.* Глубина распространения радоново-кислородно-азотных вод около 100—150*м*.

По ионному составу радоново-кислородно-азотные воды относятся преимущественно к гидрокарбонатным кальциево-магниевым с минерализацией от 0,1 до 0,66 *г/л*. Наиболее характерная формула химического состава:

$$M0{,}5\ \frac{HCO_3 94}{Ca 61 Mg 39}.$$

Геохимическая среда вод определяется следующими параметрами: Eh + 425 *мв*, pH 7,3; содержание растворенных газов: Rn 350—3000 *эман*, O_2 6,5 *мг/л*, N_2 11,2 *мг/л*.

Пятигорские радоново-кислородно-азотные воды приурочены к четвертичным делювиальным и аллювиальным отложениям, залегающим у подошвы южного склона горы Машук (Северный Кавказ). Последняя представляет собой криптолакколит, ядро которого, сложенное трахитовыми породами, не обнажено. Ранее был известен лишь один участок радоновых вод у юго-западной оконечности Горячей Горы, сложенной травертинами. Разведочные буровые работы показали, что радоново-кислородно-азотные воды имеются на довольно большом протяжении надпойменной террасы к востоку от основного участка.

По ионному составу они представляют собой дегазированные, несколько разбавленные воды основного пятигорского типа (Овчинников, 1970). Формула их химического состава:

$$M3{,}5\ \frac{Cl 42 HCO_3 30 SO_4 27}{Na 58 Ca 30}.$$

Геохимическая среда вод ист. № 3, представляющего собой кирпичный колодец глубиной 1,56 *м*, характеризуется следующими параметрами: Eh + 120 *мв*, pH 6,6; содержание растворенных газов: Rn 100—150 *эман*, O_2 0,4 *мг/л*, N_2 11,2 *мг/л*. Температура вод ист. № 3 около 20° С.

Цхалтубские радоново-кислородно-азотные воды изливаются в виде многочисленных источников в 12 *км* к северо-западу от г. Кутаиси, в карстовой долине р. Цхалтубо. Восходящие источники, по данным Г. И. Буачидзе, И. М. Буачидзе и др. (Гидрогеология СССР, т. X, 1970), приурочиваются к известнякам и доломитам неокома, которые, участвуя в строении Самгуральской моноклинали, залегают на *пестроцветной водоупорной свите верхней юры. Эти известняки* перекрыты сверху водоупорными мергелисто-глинистыми отложениями альба-апта, у контакта с которыми сосредоточены выходы радоново-кислородно-азотных вод. На этом же участке установлен разлом меридионального простирания с амплитудой 200 *м*, а также базальтовые жилы и дайки.

В районе выходов широко развиты аллювиально-пролювиальные отложения, представленные в нижней части в основном магнетитовыми песками, а в верхней — глинами и суглинками. Минеральные воды, поднимаясь с глубины по трещинам коренных пород, попадают затем в аллювиально-пролювиальные пески, где разбавляются грунтовыми водами.

Пресные радоново-кислородно-азотные воды имеют формулу химического состава:

$$M0{,}797 \frac{SO_4 39 HCO_3 34}{Ca56Mg28}.$$

Геохимическая среда вод характеризуется следующими параметрами: Eh + 340 *мв*, pH 7,2. В газовом составе цхалтубских вод первое место (96—97%) занимает азот, около 2% приходится на кислород и углекислоту и 1,4% — на нейтральные газы. Установлено (Гидрогеология, т. X, 1970), что эманация радия вод, полученных непосредственно из пород нижнего мела, в основном не превышает 10—15 *эман*, а вод, циркулирующих в магнетитовых песках, колеблется от 10 до 380 *эман*. Температура вод цхалтубских источников колеблется в пределах 34—35° С.

Радоново-кислородно-углекислые воды

Радоново-кислородно-углекислые воды представляют собой характерный тип подземных газоводных растворов зоны гипергенеза, свойственный сложным геологоструктурным и геохимическим природным обстановкам. Это воды преимущественно районов развития гранитных интрузий и проявлений редких элементов (в том числе и урано-радиевых), характеризующиеся разнообразным ионно-солевым составом. Однако они обладают одной общей отличительной чертой, свидетельствующей об условиях их происхождения в верхней окислительной обстановке,— преобладанием гидрокарбонатов над хлоридами и иногда повышенным содержанием сульфатов. Вторая характерная их черта — относительно невысокая общая минерализация, близкая к величинам, свойственным пресным водам. Газовый состав этих вод смешанный — радоново-кислородно-углекислый (табл. 13). Формирование свободной углекислоты связано с биохимическими процессами торфяно-перегнойного почвообразования (район г. Хмельника), с химическим выветриванием в зоне активного окисления сульфидных минералов и разложением карбонатов рудовмещающих горных пород (Северное Криворожье, шахта 1; Урал, Красногвардейский рудник и др.), а также с процессами глубинного метаморфизма карбонатных пород при участии вод (районы молодой вулканической деятельности и неоинтрузий).

Примеры месторождений
и проявлений радоново-кислородно-углекислых вод

Радоново-кислородно-углекислые воды в Винницкой области приурочены к сильно трещиноватым гранито-биотитовым гнейсам, затронутым гранитизацией. Распространение этих вод ограничено незначительным ареалом (200 × 800 *м*), который был установлен с помощью опробования всех водопунктов в районе г. Хмельника и бурения картировочных скважин на площади 15 *км*^{2} (Герасимов, Туктарова, Щербаков, 1962). Глубина вскрытия радоново-кислородно-углекислых вод находится в интервале 30—100 *м*. Ионно-солевой состав описываемых вод — гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый, минерализация 3—5 *г/л*.

Геохимическая среда вод имеет следующие параметры: Eh от + 211 до + 360 *мв*, содержание растворенных газов: Rn 125—200 *эман*, O_2 3—7 *мг/л*, CO_2 300—700 *мг/л*.

Таблица 13

Термогеохимическая характеристика холодных радоново-кислородно-углекислых вод

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, м	*Водоносные породы* и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
			Украинский щит			
Винницкая область, г. Хмельник, скв. 2-Р (водолечебница)	33—93	Гнейсы, PR	11,0	7,2 / +211	442	$CO_2\ M4{,}5\ \frac{HCO_3 48\ Cl 41\ SO_4 11}{Ca 44\ (Na+K) 33}$
			Тянь-Шань			
Киргизская ССР, Джарташ, скв. 6	25—43	Сланцы, PZ_1	8,0	6,0 / —	961	$CO_2\ M1{,}5\ \frac{HCO_3 95}{Ca 60\ Mg 30}$
			Забайкальская складчатая область			
Читинская область, курорт Молоковка, скв. 12	35—80	Граниты, Pz	1,2	5,6 / —	1500	$CO_2\ M0{,}7\ \frac{HCO_3 87}{Ca 68\ Mg 21}$
			Сихотэ-Алиньская складчатая область			
Приморский край, в 2,5 *км* к западу от ж.-д. ст. Ласточка, скв. 46	100	Песчаники, J_{1-2}	5,0	6,0 / —	1542	$CO_2\ M0{,}7\ \frac{HCO_3 100}{(Na+K) 52\ Mg 24}$

Ново-Каламинский радоново-кислородно-углекислый источник расположен в долине р. Калами (Красноярский край) и приурочен к тектоническому нарушению гранитного массива протерозойского возраста. По ионному составу воды этого источника гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые:

$$M0{,}5\ \frac{HCO_3 63 Cl 37}{(Na + K)\,38 Ca 57}.$$

Геохимическая среда вод источника характеризуется следующими параметрами: Eh + 290 *мв*, pH 6,5; содержание растворенных газов: Rn 750 *эман*, O_2 1,8 *мг/л*, CO_2 473 *мг/л*. Температура вод 3,5° С.

Нижний Таштыкский радоново-кислородно-углекислый источник расположен в Иркутской области, в области распространения кислых эффузивов нижнего и среднего девона. Ионно-солевой состав следующий:

$$M0{,}4\ \frac{HCO_3 91 SO_4 7}{Ca 51 Mg 32}.$$

Геохимическая среда вод имеет следующие параметры: Eh + 310 *мв*, pH 7,1; содержание растворенных газов: Rn 55 *эман*, O_2 1,8 *мг/л*, CO_2 466 *мг/л*. Температура воды 6° С.

Чойганский радоново-кислородно-углекислый источник расположен в верховьях р. Изыг-Суг в Восточном Саяне (Тувинская АССР); он приурочен к зоне разлома, к контакту метаморфических пород и гранитов (D_{1-2}). По ионно-солевому составу воды этого источника относятся к гидрокарбонатно-хлоридному натриево-кальциевому типу:

$$M2{,}6\ \frac{HCO_3 87 Cl 12}{(Na + K)\,48 Ca 44}.$$

Геохимическая среда имеет следующие параметры: pH 6,6; T 36,6° С; содержание растворенных в воде газов: Rn 140 *эман*, O_2 5,2 *мг/л*, CO_2 412 *мг*; общее газонасыщение 440*мл/л*.

ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПЕРЕХОДНОЙ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ) ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

В переходной геохимической обстановке в природных условиях довольно широко распространены четыре группы газоводных растворов.

Первая группа—сероводородно-кислородно-азотных вод характерна для нижней части залежей сульфидных руд, частично затронутых окислительными процессами. Образование сероводорода происходит по следующей схеме: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$ + небольшое количество тепла. Кислород и азот атмосферного происхождения.

Вторая группа — водородно-кислородно-азотных вод связана с железорудными полями, где идут процессы разложения воды мельчайшими частицами железа.

Третья группа — азотных пластовых и трещинно-жильных вод формируется в зоне гипергенеза преимущественно за счет обогащения инфильтрационных вод и водных растворов седиментационных бассейнов атмогенным, биогенным и радиогенным азотом.

Четвертая группа — углекислых пластовых и трещинно-жильных вод формируется в зоне гипергенеза за счет биогенных процессов (разложения реагирующего органического вещества до CO_2), подтока с глубин (из фундамента) углекислых газоводных струй.

Сероводородно-кислородно-азотные воды

Сероводородно-кислородно-азотные воды имеют локальное распространение и характерны главным образом для верхней части геологического разреза, но ниже зоны аэрации (рис. 24; см. стр. 68—69). Они образуются в зоне гипергенеза в области циркуляции трещинных вод. В местах их распространения доминирует переходный геохимический режим, при котором в водах может присутствовать не только растворенный сероводород (менее 10 *мг/л*), но и кислород (менее 3,5 обычно 0,1—0,4 *мг/л*). С такой геохимической обстановкой связаны многие природные явления, приводящие как к разрушению, так и формированию мелких рудных концентраций.

В условиях сероводородно-кислородной обстановки, так же как и в типично кислородной, местами происходит окисление и выщелачивание сульфидных и урановых руд, сопровождающееся дезинтеграцией их вещественного состава и образованием окислов и карбонатов металлов (малахит, гётит, остаточные черни и т. д.). Однако в этой же обстановке на отдельных площадях могут происходить и процессы восстановления меди, железа, урана и других металлов с переменной валентностью с образованием сульфидных минералов и регенерированных урановых черней зоны цементации.

Сероводородно-кислородно-азотные воды довольно часто встречаются в районах распространения рудных месторождений и проявлений сульфидной минерализации. В отдельных случаях они отмечаются в местах развития осадочных отложений, содержащих гипсы и ангидриты. Наибольшая информация о водах газового состава получена по горным выработкам и скважинам в Восточном Забайкалье (Зюльзинская и Оловская впадины, Фарково и др.), Южно-Минусинской впадине (ст. Уйбат), Кузнецком Алатау (Шумячиво), на Среднем Урале (Гайская рудная залежь, Гумешевское медноколчеданное месторождение и др.), в Большом Кривом Роге (Орехово-Павлоградская железорудная полоса — Корсак-Могила, Кунсунгур, Каменная Могила; Криворожско-Кременчугская железорудная полоса — рудные залежи Ингульца, Саксагани, Желтой Реки, Галещина и др.), в Большом Донбассе (железные руды Стилы-Каракубы и др.; рудные залежи Нагольного кряжа и др.).

Исследования показали, что в условиях рудных месторождений и проявлений образование сероводорода в небольших количествах (1—10 *мг/л*) происходит при разложении сульфидов в нижних частях зоны окисления сернистых металлов. Основными минералами этих руд и проявлений являются пирит (FeS_2), сфалерит (ZnS), марказит (FeS_2), пирротин (Fe_nS_{n+1}), халькопирит ($CuFeS_2$) и др. Газовая составляющая водных растворов сульфидных руд и проявлений, подвергшихся окислению содержит сероводород, кислород и азот в различных соотношениях, причем кислород и азот — преимущественно воздушного происхождения.

В условиях распространения многолетней мерзлоты (Восточное Забайкалье, Восточная Сибирь, Северный Урал и др.) также могут происходить процессы формирования сероводородно-кислородно-азотных вод. Чаще всего эти процессы проявляются на вершинах водоразделов, где мерзлых пород, как правило, нет, особенно в раскрывающихся геологических структурах и в присутствии в породах сульфидов. Наблюдения А. В. Щербакова (1959) показали прямую связь межмерзлотных таликов с проявлениями окисления сульфидов в горных породах. При разбуривании участков с таликовыми окнами обнаружены породы, обогащенные сульфидами, окисление которых идет с экзотермическим эффектом. Эти явления часто сопровождаются образованием подмерзлотных водоносных горизонтов или межмерзлотных таликов и формированием сероводородно-кислородно-азотных вод.

Наиболее типичные проявления сероводородно-кислородно-азотных вод

В Восточном Забайкалье в зоне сопряжения палеозойской и мезозойской складчатых областей расположены небольшие синклинальные впадины (Зюльзинская, Оловская и др.). Для них характерно наличие в разрезе отложений чехла эффузивно-осадочных образований, с которыми связаны проявления сероводородно-кислородно-азотных вод (табл. 14). Изучением гидрогеологических условий Зюльзинской и Оловской впадин занимались В. М. Степанов, Л. Л. Богданова, Н. С. Богомолов, В. В. Червова и др. В *Зюльзинской* впадине верхнеюрские-нижнемеловые отложения представлены конгломератами, гравелитами, песчаниками и алевролитами с пластообразным телами кварцевых порфиров, андезито-базальтов и плагиотрахитов оловской свиты. Мощность мерзлой зоны здесь колеблется от 15 до 70 *м*. Этими же цифрами определяется, по данным Н. С. Богомолова, глубина залегания пластово-трещинных напорных вод. Как правило, она увеличивается от периферии впадины к ее центральной части. По ионному составу трещинно-пластовые напорные воды верхнеюрских-нижнемеловых отложений Зюльзинской впадины в верхней части разреза (интервал примерно 20—75 *м*) относятся к гидрокарбонатным натриево-кальциевым и гидрокарбонатным кальциево-магниево-натриевым. Общая минерализация их обычно не превышает 0,3—0,5 *г/л*. Воды с такой минерализацией, как правило, связаны с сульфидным окислением. Например, химический состав воды из скв. 70 с глубины 75 *м*:

$$M0{,}4\,\frac{HCO_3 95}{Ca58Mg35}.$$

Геохимическая среда гидрокарбонатных кальциево-магниевых вод имеет следующие параметры: Eh + 330 *мв*, pH 7,4; содержание растворенных газов (в *мг/л*): O_2 1,63; N_2 13.

В зоне окисления сульфидной минерализации, связанной с толщей эффузивно-осадочных образований Зюльзинской впадины, воды имеют сульфатно-гидрокарбонатный и магниево-кальциевый состав и специфическую среду (см. табл. 14).

В *Оловской* впадине верхнеюрские-нижнемеловые отложения представлены конгломератами, гравелитами, песчаниками, аргиллитами, алевролитами, характерной особенностью которых является невыдержанность слоев по мощности и простиранию. Значительное место в разрезе занимают пластовые тела (туфы, кварцевые порфиры и андезито-базальты). Подземные воды мезозойских отложений чехла впадины подразделяются на грунтовые и напорные. Последние формируются ниже зоны мерзлых пород, и величина напора их достигает, по данным Н. С. Богомолова, 70 *м*. По ионному составу они являются гидрокарбонатными кальциево-магниевыми; минерализация их колеблется от 0,2 до 1,2 *г/л*.

По данным пробы из скв. 116, определяется содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 4,76; O_2 1,7; N_2 12,5.

Участок Фарково расположен в 5 *км* к северо-востоку от г. Сретенска на правом берегу Шилки. По данным геологических исследований (Щербаков, 1957 г.), выход сероводородно-кислородно-азотных вод приурочен к сульфидному оруденению гранитной полосы. Обводненность гранитов слабая, более водообилен горизонт в аллювиальных осадках. В зонах пиритизации, на глубине 65—104 *м*, отмечены напорные трещинные сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые воды с минерализацией от 1,2 до 2,5 *г/л*.

В вертикальном разрезе разведанного участка Фарково до глубины 65 *м* преобладающей геохимической обстановкой является окислительная, ее параметры следующие: Eh + 340 *мв*, pH 5,1; содержание растворенных

Таблица 14

Термогеохимическая характеристика сероводородно-кислородно-азотных вод

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мг/л	Формула Курлова
Восточное Забайкалье, Зюльзинская впадина, скв. 83	90—165	Эффузивно-осадочные, $J_3 + K$	—	6 / +95	13,9	$H_2S\ O_2\ N_2\ M2\ \frac{SO_4 65\ HCO_3 31}{Na76\ Ca22}$
Восточное Забайкалье, Оловская впадина, скв. 116	90	То же	—	6,8 / +67	18,1	$H_2S\ O_2\ N_2\ M0{,}67\ \frac{HCO_3 92}{Nag52\ Ca40}$
Восточное Забайкалье, Фарково, скв. 46	65—104	Граниты с сульфидным оруденением	—	4,5 / +60	16,3	$H_2S\ O_2\ N_2\ M2{,}5\ \frac{HCO_3 49\ SO_4 43}{Na61\ Ca34}$
Южно-Минусинская впадина, ст. Уйбат, источник	—	Эффузивные, $D_1^2 - D_2^2$	5	7,5 / +98	11,8	$H_2S\ O_2\ N_2\ M0{,}95\ \frac{HCO_3 77\ SO_4 16}{Ca52\ Mg30}$
Южно-Минусинская впадина, с. Новотроицкое, скв. 13	120	Песчаники, C_1	7	7,8 / +68	16,2	$H_2S\ O_2\ N_2\ M0{,}95\ \frac{HCO_3 77\ SO_4 16}{Ca52\ Mg30}$
Кузнецкий Алатау, долина ручья Шумячего, источник	—	Эффузивно-осадочные, C_1	—	7 / +31	13,0	$H_2S\ O_2\ N_2\ M0{,}3\ \frac{HCO_3 64\ SO_4 33}{Ca73\ Mg17}$
Там же, скв. 60	13—58	То же	—	7,4 / +83	14,1	$H_2S\ O_2\ N_2\ M0{,}534\ \frac{HCO_3 87\ SO_4 11}{Ca76\ Mg21}$
Средний Урал, Гумешевское месторождение, скв. 24	34—69	Медно-колчеданное оруденение	8	4,0 / +71	14,3	$H_2S\ O_2\ N_2\ M5{,}8\ \frac{SO_4 96}{Cu60\ Fe22}$
Средний Урал, Южно-Гайская рудная залежь, карьер № 2	—	То же	8,5	2,0 / +79	—	$H_2S\ O_2\ N_2\ M63\ \frac{SO_4 88\ HSO_4 12}{(Fe^{2+}+F^{3+})64\ A115}$

газов (в *мг/л*): O_2 4,3; N_2 11. Отобранная проба воды из скв. 16 (глубина 31—55*м*) имела следующий химический состав:

$$M1{,}2\ \frac{HCO_3 72 SO_4 21}{Na 54 Ca 38}.$$

В интервале глубин 65—104 *м* установлена переходная геохимическая обстановка, где могут протекать как окислительные, так и восстановительные физико-химические процессы; содержание растворенных в воде газов (в *мг/л*): ΣH_2S 4,7; O_2 0,9; N_2 12,5.

Сероводородно-кислородно-азотные воды с максимальным содержанием растворенных солей характерны для тех гранитных образований в Восточном Забайкалье, где прослеживаются зоны окисления сульфидных оруденений или сильно пиритизированных пород. При опробовании одной из гидрогеологических скважин, пройденной на левом склоне долины р. Ильдикано, около с. Чашино-Ильдикан (данные Н. С. Богомолова) вскрыты сульфатные железистые воды. Водоносная трещина располагается в каолинизированных обогащенных сульфидами гранитах палеозойского возраста на глубине 52 *м*:

$$M8{,}5\ \frac{SO_4 97}{Fe 66 Mg 14}.$$

Геохимическая среда опробованных вод имела следующие параметры: Eh + 95 *мв*, pH 4; содержание растворенных в водах газов (в *мг/л*): ΣH_2S 1,2; O_2 0,4; N_2 13.

Ю ж н о-М и н у с и н с к а я впадина выполнена эффузивно-терригенной красноцветной формацией девона, сменяющейся вверх по разрезу сероцветными терригенными толщами нижнего карбона и угленосными сильно пиритизированными отложениями нижней перми. К этой впадине приурочены сероводородные проявления в районе с. Новотроицкое, ст. Уйбат и др.

На *ст. Уйбат* выявлены сероводородно-кислородно-азотные воды естественных источников из эффузивного комплекса быскарской серии девона ($D_1^2 - D_2^2$) и терригенных пород нижнего карбона (C_1), впадающих в оз. Улух-Куль. По ионному составу они относятся к гидрокарбонатно-сульфатным кальциево-магниевым с минерализацией от 0,63 до 0,95 *г/л*.

Содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 7; O_2 3,1; N_2 9,5. Температура воды 5° С.

В К у з н е ц к о м А л а т а у широко развиты отложения кембрия, представленные главным образом зеленокаменными эффузивами, туфами, туфоконгломератами, известняками, сланцами, относящимися преимущественно к нижнему отделу этой системы. Интрузивные кислые породы, прорывающие эффузивный комплекс кембрия, относятся к досилурийскому и, вероятно, доордовикскому времени, т. е. являются раннекаледонскими. С этой толщей разновозрастных образований в Кузнецком Алатау связаны проявления сероводородно-кислородно-азотных вод, обследованных в естественных источниках и буровых скважинах на левом склоне долины ручья Шумячего.

Сероводородный источник, с которым связаны труднорастворимые в воде соединения сульфидов, выходит из делювиальных наносов в эффузивном поле. Вода его относится к гидрокарбонатно-сульфатному кальциево-магниевому типу; содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 4,4; O_2 2,0; N_2 10,3.

Воды, аналогичные по ионному и газовому составу, были получены из самоизливающейся скв. 60, вскрывшей эффузивные образования в интервале 13—58 *м*; содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 21,36; O_2 0,3; N_2 12,9.

В в о с т о ч н о й з о н е С р е д н е г о У р а л а отмечают глубоко погруженные докембрийские и нижнепалеозойские отложения, среди

которых интенсивно развиты разнообразные магматические проявления и сульфидная минерализация. Главной особенностью сульфидов является их способность к окислению с выделением небольших количеств сероводорода. С окислением сульфидов генетически связаны проявления сероводородно-кислородно-азотных вод отдельных районов Среднего Урала.

В районе *Гумешевского медноколчеданного месторождения* скв. 24 в интервале глубин 34—69 *м* вскрыты сероводородно-кислородно-азотные воды сульфатного медно-железистого типа. Содержание растворенного газа (в *мг/л*): ΣH_2S 2,5; O_2 1,9; N_2 11,7.

В *Южно-Гайской рудной залежи* в карьере № 2 вскрыт мощный источник газоводных растворов сульфатно-гидросульфатного железисто-алюминиевого состава; содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 3; O_2 3,2; N_2 11. Отношение $F^{2+} : F^{3+} = 1$.

Данные, накопившиеся за последние годы, указывают на то, что и в других районах СССР (Большой Кривой Рог, Большой Донбасс и др.) в условиях распространения сульфидов наблюдаются проявления сероводородно-кислородно-азотных вод. На формирование газоводных растворов этого типа также оказывают большое влияние процессы, связанные с окислением сульфидов.

Водородно-кислородно-азотные воды

Водородно-кислородно-азотные воды выявлены в верхней части зоны гипергенеза, где они генетически связаны с рудными месторождениями. Примером подобных газоводных проявлений, а также выделений свободных газов этого состава могут служить Северный Кавказ (Худесск, Тырныауз, Садон, Урупск, Кызылкольск и др.), Западный Тянь-Шань (Майдантал), Восточная Сибирь (Норильск) и др. По данным В. П. Щербак (1966), для *Худесского медноколчеданного месторождения* характерны холодные кислые сульфатные железистые воды:

$$H_2O_2N_2M5\text{-}26\ \frac{SO_4100}{Fe60Al21Ca15}.$$

Термогеохимические условия их следующие: Т 4—9° С; pH ~ 1,6—5,0; Eh + 13 *мв*.

Этот тип вод сопровождают водородные газопроявления в ассоциации с азотом и кислородом. Содержание водорода колеблется от 3 до 82 объемн. %; проявления его отмечены только в пределах рудного поля (табл. 15).

Таблица 15

Состав природных газов, растворенных в кислых водах медноколчеданного Худесского месторождения

Место отбора пробы	Дата анализа	Содержание компонентов, объемн. %						
		CO_2	O_2	H_2	CH_4 + ТУ	N_2	He + Ne	Ar + Kr + Xe
Штольня 7, скв. 14	27.VIII 1958	4,37	4,2	10,75	—	84,88	—	—
Там же	24.X 1961	2,2	3,4	0,0	—	94,4	—	—
Штольня 7, скв. 27	31.VII 1960	6,0	0,4	42,2	Следы	51,4	Следы	0,75
Там же	24.X 1961	3,9	1,5	33,5	—	61,1	—	—
Штольня 7, скв. 2	27.VIII 1958	4,05	4,4	82,6	0,5	12,4	—	—
Там же	26.VI 1961	3,3	2,2	65,0	—	29,5	—	—
Штольня 7, штрек I из трещины	31.VII 1960	5,4	—	44,5	Следы	49,1	Следы	0,75
Штольня 7, скв. 30	1961	6,4	0,0	44,1	Следы	49,5	—	—

Водород выделяется в больших количествах и длительное время. Например, только скв. 27 в течение суток дает около 800 *л* водорода, при этом действует она около десяти лет. В. П. Щербак (1966) предполагает существование в верхних частях рудной залежи источника, непрерывно поставляющего водород.

Для Северного Кавказа известны случаи, когда при вскрытии «запечатанного» газового скопления из него в первую очередь выделяется водород. Вероятно, это можно объяснить тем, что водород плохо растворяется в воде и плохо сорбируется породами, а скорость его миграции в пористых и трещиноватых породах повышена по сравнению со скоростью миграции других газов.

Тырныаузское полиметаллическое месторождение приурочено к гранитам. Воды горных выработок в зоне рудных залежей относятся к сульфатно-хлоридным железисто-кальциево-магниевым с минерализацией от 3 до 11 *г/л*. Температура их 8—10° С, pH 4, Eh +10 *мв*. Содержание водорода 81%, кислорода 13, азота 5,9%. Типичная формула химического состава вод

$$H_2O_2N_2M_1, \frac{SO_4 82 Cl 15}{Fe 51 Ca 36 Mg 13}.$$

Интересные наблюдения были сделаны М. Г. Гуревичем и другими исследователями в районе этого месторождения. Из трещиноватого эльджуртинского гранита выделялся газ, скопившийся, по-видимому, в процессе преобразования массива кристаллических горных пород. В составе прорвавшегося газа доминировал водород (87,4%); содержание углекислоты составляло около 7 и азота 4,7%.

Был исследован состав газов в гранитах, кварцевых порфирах и других изверженных породах в районе *Садонского полиметаллического рудника*. Основными компонентами газов, выделенных из гранитов, по данным В. А. Соколова (1966), были азот и водород. В кварцевых порфирах также главными компонентами газов были азот (в среднем 75,2%) и водород (в среднем 24,8%).

Урупские сульфидные воды приурочены к вулканогенным породам, представленным кварцевыми альбитофирами, диабазовыми порфиритами и туфами. В составе газов, содержащихся в зияющих трещинах и порах в свободном состоянии и генетически связанных с рудными залежами, главное место занимают азот (41—82%) и водород (35—48%); кислород встречается в небольшпх количествах (1,8—5,0%).

На *Кызылкольском медно-колчеданном месторождении* (район Эльбруса) в трещиноватых зонах изверженных пород содержатся свободные газы, в составе которых доминирует водород (до 82%), есть азот, иногда встречаются углекислота и сероводород. Все это свидетельствует о том, что состав газов кристаллических пород и сопряженных с ними рудных месторождений Северного Кавказа достаточно выдержан и зависит от гипергенных процессов.

Изучение газового состава магматических пород *участка Майдантала* (Западный Тянь-Шань) показало, что главным компонентом газовой смеси является азот (более 60—75%); были обнаружены также H_2, O_2, CO_2 и другие газы. Соотношение аргона и азота в этих породах оказалось близким к соотношению, наблюдаемому в атмосферном воздухе.

К вулканическим породам Дальнего Востока приурочены различные месторождения — медно-колчеданные, медно-никелевые, магнетитовые и др. В зоне развития процессов гипергенеза этих месторождений идут выделения газов. Исследования газов *Норильских медно-никелевых месторождений* показали (Соколов, 1966), что в сообщающихся трещинах и пустотах изверженных пород здесь присутствует водород и азот с примесью кислорода и нейтральных газов. В трещиноватых диабазах и порфиритах концентрация водорода составляла 38—97%, содержание азота

колебалось в еще более широких пределах: от долей % до 48%. Обнаружено также присутствие CO_2 (до 3,7%) и углеводородных газов; по предположению В. А. Соколова (1966), последние попали в изверженные породы из подстилающих угольных пластов или из каких-либо осадочных пород.

Все эти данные свидетельствуют о том, что водородная составляющая газоводных растворов и свободных газов тектонических нарушений достаточно устойчива и зависит от природы и свойств рудных ассоциаций и сопряженных с ними вод в зоне воздействия гипергенных процессов.

Азотные воды

В составе азотных вод выделяются две основные подгруппы — подгруппа азотных пластовых вод и подгруппа азотных трещинно-жильных вод. Воды первой подгруппы развиты преимущественно на территории артезианских областей и бассейнов, т. е. структур, в пределах которых доминируют скопления пластовых артезианских вод. Характерной гидрогеохимической особенностью большинства азотных пластовых вод является сравнительно быстрое нарастание их минерализации, по мере погружения от земной поверхности к поверхности консолидированного фундамента. С нарастанием минерализации происходит изменение ионно-солевого состава азотных вод: от хлоридно-сульфатных до хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых. Геохимическую среду азотных пластовых вод определяют следующие показатели (рис. 25): Eh от — 10 до + 100 *мв*, иногда выше; pH от 5,5 до 8,0; газовый состав (объем.%): N_2 от 85 до 98; CH_4 от следов до 10; тяжелые углеводороды от следов до 0,5; H_2 от следов до 1; газонасыщенность от 12 до 200 *мл/л*. Температура колеблется от 20 до 100° С (иногда выше).

Вторая подгруппа азотных вод развита на территории горноскладчатых областей, в пределах которых преобладающую роль играют трещинно-жильные воды. В этих условиях выделяются площади, где внутри мощной зоны кислородно-азотных вод отмечаются наложенные проявления преимущественно азотных восходящих термальных вод, различного ионного состава и происхождения. Воды этой подгруппы характеризуются слабой минерализацией (до 1—2 *г/л*) и высоким содержанием кремнекислоты (H_2SiO_3 до 250 *мг/л*), возрастающим с повышением температуры. Поскольку H_2SiO_3 является слабой кислотой и диссоциирует в очень малой степени, гидроксильные ионы в воде преобладают над водородными, раствор имеет щелочную реакцию. Геохимическую среду азотных терм определяют следующие параметры: Eh от — 10 до + 150 *мв*; pH от 7,5 до 10; газовый состав (объемн.%) : N_2 90—99, с примесью нейтральных тяжелых (Ar, Kr, Xe до 1,5) и легких (He и Ne до 0,3) газов. Свободный сероводород обычно отсутствует, но отмечается в отдельных случаях наличие гидросульфидного иона (HS^-). Максимальная концентрация гидросульфидного иона обнаружена в термах Уш-Бердира (до 20 *мг/л*). Обычно его содержание находится в пределах 1—3 *мг/л* (Хакусские источники, Белокуриха, Нилова Пустынь и др.). Все эти показатели свидетельствуют о переходной геохимической среде развития азотных терм. Газонасыщение от 10 до 30 *мг/л*.

При определении геохимической среды азотных вод для выяснения природы их газовой составляющей критерием может служить информация об источнике азота, аргона и гелия. Известно, что предельные величины захвата из воздуха газовой составляющей подземных вод следующие (в *мл/л*): N_2 от 3,0 до 18,5; Ar от 0,065 до 0,5 и He от 0,00001 до 0,0005. Фактически же содержание азота, аргона и гелия в газовой составляющей пластовых вод артезианских бассейнов намного превышает указанные пределы.

Важным признаком, отличающим современные газы от древних, является отношение He/Ar. Современные газы характеризуются He/Ar, рав-

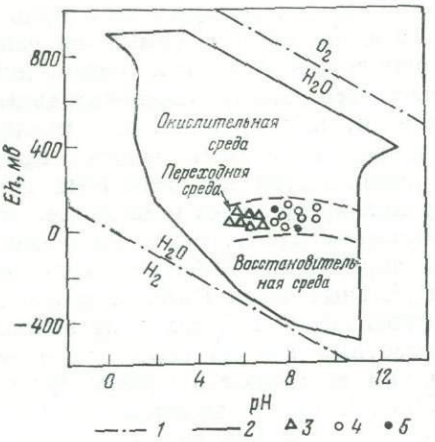


Рис. 25. Изменение Eh и pH в азотных водах (по А. В. Щербакову)

1 — границы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза;
2 — контур поля природных геохимических сред, по Баас Беккингу и др.;
3 — азотные пластовые воды;
4 — азотные трещинно-жильные воды;
5 — радоново-азотные воды

ным 0,250% для свободных и 0,075% для растворенных газов. А. Л. Козлов (1950) для определения возраста газов, растворенных в подземных водах, предлагает отношение He/Ar умножать на 115 млн. лет, а газовых залежей соответственно умножить на 25 млн. лет. Эти формулы применимы только для молодых отложений и дают лишь ориентировочные цифры.

При исследовании происхождения газов можно использовать количественное соотношение между суммой тяжелых нейтральных газов (Ar + + Kr + Xe) и азотом, которое для воздуха равно 0,0118, или 1,18%. Отношение определяется по формуле

$$a = \frac{\text{Ar(газ)} \cdot 100}{\text{N}_2\text{(газ)} \cdot 1{,}18}.$$

Здесь под аргоном понимается сумма тяжелых нейтральных газов (Ar + + Kr + Xe).

По этому соотношению можно определить, весь ли азот в газах воздушного происхождения ($a = 1$) или в них присутствует примесь азота биогенного происхождения, т. е. безаргоновый азот ($a < 1$). Значения a больше единицы (например, до 2,5—3) могут быть связаны с концентрированием аргона в результате радиогенных процессов.

В. П. Савченко предложил при отсутствии данных о содержании радиогенного аргона определять это содержание, используя значения растворимости атмосферного азота в водах бассейнов седиментации, по формуле

$$\text{N}_2^{\text{б}} = \frac{V_{\text{N}_2}^{\text{об}} - V_{\text{N}_2}^{\text{в}}}{V_{\text{N}_2}^{\text{об}}} \cdot 100\%,$$

где $\text{N}_2^{\text{б}}$ — содержание биогенного азота, %; $V_{\text{N}_2}^{\text{об}}$ — объем общего количества растворенного в пластовой воде азота, $V_{\text{N}_2}^{\text{в}}$ — объем воздушного азота, захваченного из воздуха седиментационной или инфильтрационной водой, *мл/л* (для морской воды эта величина равна 13,4 *мл/л*).

Процесс миграции азота и сопутствующих ему нейтральных газов в земной коре весьма сложен. Воды взаимодействуют с радиогенными газами, окклюдированными в породах и выделяющимися из них. Для определения возраста азотных вод показательно отношение гелия к аргону, которое обычно увеличивается пропорционально длительности циркуляции вод в породах (Барабанов, Дислер, 1968).

Азотные пластовые воды

Распространение азотных пластовых вод в верхних частях осадочного чехла платформенных областей, в межгорных впадинах и предгорных прогибах — закономерное зональное явление. Регионально они встречаются

почти повсеместно, отсутствуют лишь на наиболее приподнятых участках щитов и антеклиз и в самых краевых частях артезианских бассейнов у подошв горноскладчатых сооружений, где кислородно-азотные воды заполняют весь, обычно незначительный по мощности осадочный покров.

Залегая, как правило, под кислородно-азотными водами, реже под сероводородно-азотными водами приповерхностного генезиса, азотные воды вскрываются на различных глубинах. Мощности их изменяются в широких пределах, от 0 до 200 *м*, изредка больше. Ниже залегают обычно метаново-азотные, реже азотно-метановые воды.

На территории СССР известны районы (западная, северо-западная и центральные части Русской плиты и др.), где азотные воды заполняют полностью осадочный чехол от подошвы кислородно-азотных и сероводородно-азотных вод до складчатого основания. Наиболее мощного развития они достигают в Средне-Русском (до 2000 *м*), Причерноморском (до 1500 *м*). Сырдарьинском (до 1900 *м*), Восточно-Приаральском (до 1000 *м*) и других артезианских бассейнах (см. рис. 24).

Генетически азотные воды наиболее древние, они характерны для осадочных толщ чехла, длительное время подвергавшихся воздействию атмогенных факторов. Углеводороды в них, по мнению Н. К. Игнатовича (1948), в процессе геологической миграции окислились до состояния смол и асфальтенов и в настоящее время почти полностью отсутствуют. Для азотных пластовых вод характерна слабая газонасыщенность, как правило, менее 100 *мл/л*.

В ряде мест глубокими буровыми скважинами в осадочных отложениях вскрыты скопления чистого азотного газа, явно свидетельствующие о существовавших здесь ранее месторождениях углеводородных газов. Подобные газовые залежи были обнаружены в отложениях перми и карбона при бурении на нефть в Верхнем Поволжье. Встречены они и в других окраинных частях нефтегазоносных провинций. Залежи биогенного азота, по мнению Е. И. Синявского и Г. Ф. Бусела (1967), являются показателями вертикальной миграции нефти и подземных вод.

Русская плита — наиболее представительная провинция азотных пластовых вод. Именно здесь они распространены на больших пространствах, часто заполняют почти всю толщу осадочных пород до складчатого основания, достигая мощности более 2000 *м*. Зона азотных вод и рассолов в пределах этой провинции наиболее ярко выражена и достигает максимальных мощностей в северной, северо-западной, юго-западной и центральной частях плиты, где она связана с отложениями рифея, венда, палеозоя и мезо-кайнозоя.

Азотные воды и рассолы приурочены к бортам Средне-Русской и Балтийской синеклиз; Припятского, Днепровско-Донецкого и Пачелмского грабенообразных прогибов; Причерноморской впадины и Львовско-Брестской мульды; покрывают Токмовский (полностью), Татарский и Котельнический своды, а также склоны Тиманского кряжа. Кристаллический фундамент этих структур погружен до глубин 2, реже 2,5 *км*. Региональное распределение азотных вод и рассолов показано на карте (см. рис. 24). Приведем несколько примеров.

На северо-западе и западе Русской плиты, в Прибалтике и Белоруссии (за исключением центральной части Прибалтийской впадины и Припятского прогиба) азотные воды заполняют всю толщу осадочных отложений (от 100—600 до 300—1500 *м*), от подошв кислородно-азотных и сероводородно-азотных вод до складчатого основания. На окраинах Белорусско-Литовской антеклизы мощность зоны в среднем изменяется в следующих пределах: Литовская седловина 300—700 *м*, Жлобинская седловина 600—700 *м*, Брагинский выступ 800—1000 *м*, Полесская седловина 350—550 *м*.

В г. Вильнюсе, по данным опорной скважины, мощность зоны азотных вод около 400 *м*, распространены они до глубины 690 *м*. В составе раство-

ренных газов в гидрокарбонатно-хлоридных натриевых водах нижнекембрийских песков и песчаников на глубине 500 *м* содержится (объемн. %): азота + редких 97; H_2S + CO_2 3; Ar + Kr + Xe 2,160; CH_4 0,1; содержание He + Ne повышенное. Газонасыщенность вод низкая, до 50*мл/л*, минерализация 21 *г/л*, температура около 20° С.

В районе г. Минска мощность зоны азотных вод 350—380 *м* (до складчатого основания, залегающего на глубине 677,3 *м*,— по данным Минской опорной скважины). Здесь в интервале глубин 441—523, в песчаниках оршанской свиты заключены азотные воды, слабо газонасыщенные (около 15 *мл/л*), растворенный газ почти полностью состоит из азота (около 100%).

Повышенные содержания углеводородов (по сравнению с фоновыми) в азотных пластовых водах на северо-западе и западе Русской плиты можно ожидать лишь в водах пярнуских и наровских отложений, обладающих большой степенью закрытости и залегающих в глубоких частях Валдайского и Оршанского прогибов.

В центральных районах плиты зона азотных вод прослеживается до глубин 1000—2000 *м* (Москва 1677 *м*, Пестово 1600 *м*, Поваровка 1780 *м*, Серпухов 1315 *м*, Ряжск 1030 *м* и т. д.), т. е. до поверхности складчатого основания. Температура на этой поверхности во внутренних частях плиты составляет обычно 25—50° С. Температура 50—75° С зафиксирована в наиболее погруженных частях Московской синеклизы. Терригенно-карбонатные толщи, залегающие в нижней части осадочного чехла, характеризуются однородностью значений геотермического градиента (1,5—2,0 *град*/100 *м*).

Среди азотных вод и рассолов (имеется в виду весь вертикальный разрез зоны) преобладают хлоридные натриевые и натриево-кальциевые типы с минерализацией от 10 до 300 *г/л*. Геохимическая обстановка имеет следующие показатели: Eh от + 33 до 100 *мв*, pH от 5,7 до 7,7; температура 20—50° С, реже больше.

В табл. 16 приведены данные по ряду скважин, вскрывших глубокие водоносные горизонты, в которых растворенный газ почти полностью состоит из азота. Так, например, в скв. 30-Р (г. Рязань) в интервале 1730—1724 *м* в воде из терригенных отложений рифея содержится азота 93,9 объемн.% при общем газонасыщении 77,6 *мл/л*.

Результаты исследований растворенных газов в водах терригенного девона центральных областей плиты показывают, что на юго-восточном и восточном склонах Воронежской антеклизы, на склонах Токмовского свода, на западных склонах Сысольского и Котельнического сводов (Борисоглебск, Ржакса, Любим и др.) концентрации углеводородных газов заметно увеличиваются с глубиной (от 16 до 65 объемн.%), азотные воды метанизируются.

В качестве примера приведены результаты анализа пробы воды из Борисоглебской структурно-поисковой скважины, пробуренной на юго-восточном склоне Воронежской антеклизы, в месте ее резкого погружения в сторону г. Балашова. В этой скважине азотные воды распространены только до подошвы ольховского горизонта живетского яруса, глубже газ становится метаново-азотным, содержание азота падает до 60—61 объемн. %. В светло-серых кварцевых песках (с прослоями песчаников) этого горизонта в интервале 506—524 *м* вскрыты хлоридные натриевые воды с температурой 18° С. Формула химического состава:

$$M89{,}9\ \frac{Cl100}{Na46Ca27Mg13}.$$

В водах ольховского горизонта растворено 74,6 *мл/л* газа следующего состава (объемн. %): CO_2 1,5; O_2 7,1; H_2 1,6; N_2 89,3; углеводороды 0,5. Выше в алевролитах, глинах и мергелях старооскольского горизонта (D_2^{osk}) в интервале 443—460 *м* воды хлоридные натриевые с температурой

Таблица 16

Термогеохимическая характеристика азотных пластовых вод и рассолов

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносная порода и ее возраст	T, °C	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л	Формула Курлова
		Русская платформа				
Московская область, ст. Поварово, опорная скважина	1748—1763	Песчаники, аргиллиты, R	35	7,7 / —33		$N_2>90\ M269\ \frac{Cl100}{(Na+K)86\ Ca11}$
Калининская область, г. Зубцов, опорная скважина	1345	Песчаники, R	26	5,6 / +58		$N_2>90\ M270\ \frac{Cl100}{(Na+K)91\ Ca9}$
Рязанская область, г. Рязань. скв. 30-Р	1730—1724	Терригенные отложения, R	39	5,3 / —	77,6	$N_2\ 93,9\ M250\ \frac{Cl99,9}{(Na+K)54\ Ca32,6\ Mg13,2}$
Тульская область, пос. Домнинские Дворики, скважина	1185—1251	AR + R	27	—	24,29	$N_291,9\ M127,3\ \frac{Cl99,7}{(Na+K)79\ Ca14\ Mg7}$
Архангельская область, г. Усть-Пинега, скважина	804—826	Алевролиты с прослоями песчанников, PR_3	20	6,6 / +113	—	$N_296,7\ M154\ \frac{Cl99}{(Na+K)51Ca17}$
г. Архангельск, опорная скважина	113—118	Переслаивание глин, песчаников, алевролитов, C	5,5	7,4 / —	—	$N_299,5\ M16\ \frac{Cl86\ SO_413}{(Na+K)65\ Ca24}$
Брянская область, г. Рожны, скважина	515—565	Полесская серия, R	19	—	15,96	$N_296,0\ M5,5\ \frac{Cl58\ SO_438}{(Na+K)83\ Mg10\ Ca7}$
Гомельская область, г. Мозырь, опорная скважина	2800—2610	Верхняя соленосная толща, D		6,6 / —	—	$N_298,8\ M319\ \frac{Cl99,6SO_40,3}{(Na+K)88,7\ Ca8,7\ Mg2,6}$
Витебская область, г. Новополоцк, скважина	321—339	Пески и песчаники с гипсовым цементом, D_2	9	6,0 / —	19,2	$N_294,2\ M13\ \frac{Cl66\ SO_433}{(Na+K)73\ Ca20}$

Таблица 16 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносная порода и ее возраст	T, °C	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л	Формула Курлова
БССР, г. Минск, скв. 1	474—509	Пески и песчаники, PR3	9	6,9 / —	11,52	$N_2100\ M16\frac{Cl82\ SO_4 18}{(Na+K)82\ Ca13}$
Новгородская область, г. Старая Русса, опорная скважина	964	Алевролиты, песчаники, гранты, AR + R	25	7,2 / +32	—	$N_2>90\ M74\ \frac{Cl\ 100}{(Na+K)89\ Ca7}$
Запорожская область, с. Владимировка, скв. 1	1019—1023	Песчаники, R	30	6,4 / +63	—	$N_2>90\ M55{,}3\ \frac{Cl100}{(Na+K)86\ Ca12}$
Молдавская ССР, с. Плахтеевка, скв. 5	1429—1701	Аргиллиты, ϵ	37	6,1 / +87	—	$N_2>90\ M106\ \frac{Cl99}{(Na+K)79\ Ca15}$
Пермская область, г. Бородулино, скв. Р-1	2892—2906	Терригенные отложения, R	~50	4,0 / —	—	$N_288{,}9\ M247\ \frac{Cl100}{(Na+K)52{,}3\ Ca39{,}4\ Mg8{,}4}$
Скифская плита						
Астраханская область, Беркультинская площадь, скв. 18	1337—1341	Песчаники, J	52	6,5 / +101	150	$N_2>90\ M130{,}4\ \frac{Cl99}{(Na+K)82\ Ca12}$

Примечание. Здесь и в последующих таблицах в формуле Курлова, а также в тексте при геохимической характеристике вод содержание газов приводится в объемных процентах.

16,7° С. Химический состав их следующий:

$$M87{,}9\ \frac{Cl100}{Na60Ca26Mg14}.$$

Газонасыщенность этих вод небольшая — 36 *мл/л*. Соотношение газовых компонентов следующее (объемн. %): N_2 92,7; H_2 4,7; CO_2 1,6; O_2 0,8; CH_4 0,2, содержания Не и Ar не определялись. Ниже, в мосоловском горизонте, газ становится метаново-азотным.

На северо-востоке, востоке и юго-востоке Русской плиты азотные воды *почти повсеместно замещены сероводородно-азотными и сероводородно-углекисло-метаново-азотными*. Тем не менее в ряде мест азотные воды с содержанием азота более 90 объемн. % зафиксированы на больших глубинах (г. Краснокамск, скв. 5-В, Веслянка, скв. 1-В и др.).

В Кажимской опорной скважине (Коми АССР), пробуренной в северной части Казанско-Кажимской впадины, газ, полученный из рифейского водоносного горизонта с глубины 2572—2556 *м*, преимущественно азотный (азота около 90 объемн %). Минерализация воды 273,3 *г/л*, pH 5,2, температура 56° С.

В скважине Ира-Иоль 5 (Коми АССР), расположенной на северо-восток от г. Ухта (Печорская синеклиза) из отложений среднего девона (D_2^2) (интервал глубин 2226—2224 *м*) также отобран азотный газ. В нем определены следующие компоненты (объемн. %): N_2 + инертные газы 92, 89; CH_4 5,63; CO_2 1,2; тяжелые углеводороды 0,55.

В регионально нефтегазоносной Прикаспийской впадине зона азотных вод мало изучена. Но и здесь известны случаи обнаружения азотного газа на больших глубинах. Так, например, в Аралсорской опорной скважине на глубине 3275—3315 *м* были вскрыты отложения триаса с признаками нефти, а с глубины 3400 *м* произошел выброс азотного газа; при дальнейшем углублении скважины в толщу триасовых отложений азот в газах бурового раствора оставался доминирующим компонентом.

В Шунгайской опорной скважине (западный борт Прикаспийской впадины) в рассолах с минерализацией 237—264 *г/л*, однообразных по химическому составу, в отложениях триаса, средней юры и нижнего мела в составе растворенных газов преобладает азот, несмотря на то, что эти породы во впадине регионально нефтегазоносны.

З а п а д н о-С и б и р с к а я п л и т а. Согласно общепризнанной схеме, в комплексе осадочных отложений мезо-кайнозоя Западно-Сибирского сложного мегабассейна по вертикали довольно четко выделяются два гидрогеологических этажа, разделенных региональным водоупором (400—800 *м*) — глинистой толщей верхнемелового — палеогенового возраста. Этот мощный водоупор, представленный надсеноманскими глинами верхнего мела (кузнецовская, березовская, ганькинская свиты) и глинистыми отложениями палеогена (талицкая, люлинворская, чеганская свиты) в значительной мере предопределяет газогидрохимическую зональность всего бассейна. Благодаря ему для большей части Западной Сибири (за исключением краевых ее частей) характерны закрытые гидрогеологические структуры с застойным режимом соленых подземных вод *хлоридного натриево-кальциевого типа, регионально насыщенных метаном* (выше 90 объемн.%), с большим содержанием тяжелых углеводородов.

Зона азотных пластовых вод здесь маломощна, часто регионально прерывиста, не имеет столь яркого выражения и такого существенного значения для геохимической обстановки осадочного чехла, как на Русской плите. Высокие концентрации растворенного в воде азота (90 объемн. % и более) встречаются редко. На огромной территории внутренних областей плиты и на севере зона азотных вод почти не изучена, и выделяется нами условно.

На карте (см. рис. 24) в изолиниях изображена глубина залегания подошвы зоны азотных вод, которая контролируется кровлей чеганских

глин (верхний эоцен + нижний олигоцен). Анализ этой карты показывает, что на севере Западной Сибири в Нижне-Обском, Тазовском и Нижне-Енисейском бассейнах зона азотных вод имеет незначительные мощности — 100—300 *м*, реже более. Приурочена она к толще супесчано-суглинистых, песчаных и гравийно-галечниковых четвертичных отложений и к отложениям континентального олигоцена. На востоке Тазовского бассейна и в Нижне-Енисейском бассейне азотные воды распространены также в палеоценовых и верхне-нижнемеловых отложениях. Приповерхностные слои на севере низменности промерзлы до глубин 300—400 *м*. Оледенение сплошное и двухслойное.

В качестве примера рассмотрим Березовский район (Нижне-Обский бассейн). Здесь состав растворенных газов (в пресных водах четвертичных отложений) в одних случаях отвечает растворенному воздуху, обедненному кислородом, в других — в составе газов преобладает азот с примесью метана до 9 объемн. %, кислород в них отсутствует. Газонасыщенность 30—40 *мл/л*. Значительно содержание CO_2 — от 3 до 5,8 объемн. %. Редкие газы определены в количествах (объемн. %): Ar от 0,37 до 1,35; He от 0,002 до 0,003.

Во внутренних частях низменности (Тобольский и Средне-Обский бассейны) азотные воды распространены до глубин 300—450 *м*. Такие глубины залегания подошвы азотных вод известны в Среднем Приобье в междуречьях: Бол. Салым — Бол. Юган и Пим — Тром-Юган.

На юго-запад, юг и юго-восток глубины залегания подошвы азотных вод становятся меньше: в районе Увата 220—250 *м*, в районе Туйска 220—260 *м*, в районе Большереченска 250—280 *м*, на Межовской и Водораздельненской площадях около 200 *м* и т. д. Азотные пресные и солоноватые воды содержатся здесь в четвертичных, неогеновых и олигоценовых отложениях различного литологического состава.

На карте также показано, что наибольшие мощности зоны азотных вод приурочены к крайним прибортовым раскрытым частям низменности (Южное Зауралье, Верхне-Обский, Чулым-Енисейский и другие бассейны), в которых границы зон условно проводятся по контуру распространения вод с минерализацией до 5 *г/л*. Между величиной газонасыщенности и составом растворенных в воде газов отмечается довольно определенная корреляционная зависимость: при газонасыщенности меньше 100—200 *мл/л* газы имеют преимущественно азотный и метаново-азотный состав; переход к чисто метановым водам (азота меньше 10%) происходит при газонасыщенности 400—500 *мл/л*.

Имеющиеся гидрогеохимические данные по Западно-Сибирскому артезианскому бассейну показывают, что в направлении погружения его склонов кислородно-азотная и азотная зоны на коротких расстояниях сменяются азотно-метановой и метаново-азотной, а далее метановой зонами. Наиболее четко азотные пластовые воды прослеживаются в западной части бассейна, в полосе распространения пресных и слабосолоноватых вод гидрокарбонатного натриевого состава отложений верхнего мела и неоген-четвертичных. В местах развития щелочных гидрокарбонатных натриевых вод, по данным скважин в Серовском, Салехардском и Камышловском районах, в составе водорастворенных газов преобладает азот, отмечено небольшое количество метана. Так, в составе газа из скв. 4 (восточнее г. Серова) содержится (объемн. %): азот 73, метан 8,5.

На юге Западно-Сибирской плиты, в Прииртышском и Верхнеобском артезианских бассейнах (в их прибортовых частях), во всем разрезе осадочных толщ от подошвы кислородно-азотных вод до фундамента распространены пресные и слабо минерализованные (1—3 *г/л*) азотные воды (Кулунда, Славгород, Ипатово, Купино и др.).

В скв. 1-Р (г. Славгород, Алтайский край) в отложениях палеозоя — нижнего мезозоя на глубине 545—618,5 *м* при температуре 25° С и минерализации 0,54 *г/л* воды насыщены азотом (около 100 объемн. % при газона-

сыщенности 50 *мл/л*). В скв. 1-Р (Ипатово, Новосибирская область) в отложениях палеозоя — нижнего мезозоя на глубине 991—1066 *м* содержание азота 96,5 объемн. %, минерализация 1,58 *г/л*, газонасыщенность около 100 *мл/л*, упругость растворенного газа 6—7 *атм*.

Далее на север, по мере погружения меловых отложений, в составе растворенных газов появляется метан, содержание которого в водах покурской свиты в районе Барабинск — Татарск определяется в количестве 6—7 объемн. % при газонасыщенности 200—300 *мл/л*. На юго-востоке плиты, в Чулым-Енисейском бассейне, вследствие отсутствия мощных региональных водоупоров, зона азотных вод достаточно хорошо выражена и имеет повышенную мощность. В крайних прибортовых частях здесь воды пресные, гидрокарбонатные кальциевые азотные. К центру метаморфизация вод возрастает, растворенные газы становятся метаново-азотными, увеличивается газонасыщенность до 500 *мл/л*. Так, например, скв. 2 в среднем течении р. Тым (Кананакская площадь, Томская область) на глубине 771—1531 *м* (покурская свита) вскрыла в переслаивающихся песках и глинах пресные (1,1—0,82 *г/л*), азотные и метаново-азотные воды.

По данным Пихтовской опорной скважины (Новосибирская область), расположенной в границах Барабинско-Пихтовской моноклинали, в водах верхнеюрских темно-серых песков содержится 80,7 объемн. % азота; минерализация воды 12,1 *г/л*, температура 31° С, газонасыщенность 100 *мл/л*.

Судя по единичным анализам, азотные воды зафиксированы на глубинах более 1000 *м*, например в Касской опорной скважине на глубине 1370 *м* в отложениях нижнего мела. На востоке, в приенисейской части Западно-Сибирской плиты, азотные воды не изучены; можно предположить, что здесь они преимущественно слабо минерализованные и слабо газонасыщены. В бассейнах рек Сым и Елогуй эти воды приурочены к отложениям мела в интервале 430—610 *м*. К центру депрессии на глубинах >800 *м* азотные воды замещаются метаново-азотными и метановыми.

Азотные трещинно-жильные воды

Наложения преимущественно восходящих азотных щелочных термальных вод фиксируются в кристаллических и осадочно-метаморфических комплексах древней складчатости (Алтае-Саянская, Тянь-Шаньская, Байкальская и др.) и складчатых сооружениях молодого тектогенеза (Малый Кавказ, Охотско-Чукотское, Центрально-Камчатское). Формированию азотных терм различного ионного состава способствуют глубокие радиальные разломы, обусловленные геологической историей и неотектоническими движениями земной коры в третичное и четвертичное время. Радиальные разломы разделяют горноскладчатые сооружения на блоки, одни из которых приподняты, а другие опущены. К крупным приподнятым блокам земной коры относятся мегантиклинорий Большого Кавказа, антиклинорий Малого Кавказа, выступы байкалид в ядрах антиклинориев — Восточно-Саянский, Тункинский, Баргузинский и другие хребты; к опущенным — Рионо-Куринский синклинорий, впадина оз. Байкал, Селенгинская, Баргузинская и другие впадины. В зонах сочленения положительных и отрицательных блочных структур прослеживаются глубокие тектонические разломы, с которыми в основном и связана разгрузка азотных термальных вод.

Характерная черта горноскладчатых областей — локальное распространение азотных щелочных терм, приуроченных к линейно вытянутым зонам крупных дизъюнктивных нарушений. Вне этих зон массивы, образованные в различной степени метаморфизованными и собранными в складки горными породами, сложно сочетающимися с изверженными и эффузивными породами, бесперспективны для поисков термальных вод. Но и дизъюнктивные нарушения не всегда контролируют азотные щелоч-

ные термы. Лишь те из них, которые под воздействием новейшей тектоники вновь открылись на большую глубину или вновь образовались в результате интенсивных молодых тектонических движений, могут рассматриваться как перспективные для поисков азотных щелочных вод. Обычно вдоль этих нарушений фиксируются воды термальных источников и парогидротерм. Весьма характерно, что в таких районах наблюдается высокая сейсмичность, свидетельствующая о продолжении активных преобразований современных горноскладчатых систем.

В большинстве случаев разгружающиеся азотные термальные воды поднимаются к земной поверхности через толщу более холодных, слабо проницаемых пород, прогревая узкие полосы вдоль водовыводящих тектонических трещин. На примере термальных источников Тянь-Шаня и Памира видно, что почти все эти источники связаны с молодыми разломами второго порядка, расположенными перпендикулярно к линии надвигов. Преобладающее простирание таких разломов северо-западное и северо-восточное. Однако известны и такие случаи, когда крупные массивы изверженных пород, преимущественно гранитов, представляют собой единый анизотропный бассейн трещинных вод с одним крупным очагом разгрузки на наиболее низком гипсометрическом уровне — на участках пересечения зоны тектонических трещин глубокими ущельями (гранитные массивы Алтая — Белокуриха, Рахмановские Ключи, Абакан).

По геологическим условиям месторождения азотных трещино-жильных терм можно разделить на две основные группы:

а) связанные преимущественно с кристаллическими образованиями (гранитными массивами — Кульдур, Оби-Гарм, Ходжа-Оби-Гарм и др.; туфогенными породами—Талая, Абастумани и др.; гранитами и древними метаморфическими породами — Горячинск, Копал-Арасан и др.);

б) связанные с вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами (Паратунские, Начикинские, Малкинские и другие источники).

Рассмотрим кратко некоторые особенности наиболее известных месторождений азотных трещинно-жильных терм.

Кульдурское месторождение азотных вод (Биробиджан) расположено на высоте 380 *м* над уровнем моря в пределах Хабаровского края, в 330 *км* к западу от Хабаровска. Участок месторождения, на котором происходит разгрузка термальных вод, представляет собой тектонически раздробленный массив палеозойских гранитов. Очаг разгрузки термальных вод, характеризующихся высокой температурой (72° С) и щелочным pH (9,3), приурочен к крупному разлому северо-западного простирания. Ширина зоны разлома в пределах долины р. Кульдур составляет 5—15 *м* (Барабанов, Дислер, 1968). Месторождение разведано скважинами глубиной 100—126 *м*. Эксплуатационные запасы азотных вод равны 22,1 *л/сек*. Формула химического состава:

$$M0{,}35\ \frac{(HCO_3 + CO_3)54Cl23}{Na91}.$$

Оби-Гармское месторождение азотных вод (Тянь-Шань) приурочено к крупной структурно-эрозионной впадине, сформировавшейся в течение четвертичного периода в палеозойских гранитах. Гранитное ложе впадины разбито серией трещин сбросового характера, связанных с зоной Хоронгонского надвига. Термальные воды, с температурой 53° С поднимаются из трещин гранитного ложа в срединной части впадины, насыщают водопроницаемые слои четвертичной толщи и разгружаются в долине р. Оби-Гарм. Суммарный дебит шести скважин равен 61,2 *л/сек*. Формула химического состава:

$$M0{,}9\ \frac{SO_4 64Cl28}{Na68Ca31}.$$

Таблица 17

Термогеохимическая характеристика азотных трещинно-жильных щелочных терм

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Формула Курлова	Специфические газы	
						$H_2S^+HS^-$, *мг/л*	Rn, *эман*
Тянь-Шань							
Таджикская ССР, курорт Ходжа-Оби-Гарм, скв. 14-бис	4,2—19	Граниты, PZ_1	96,0	8,9 / −13	N_2 M0,5 $\frac{(HCO_3+CO_3)44\ Cl44}{(Na+K)94}$	5	—
Киргизская ССР Ак-Су ист. 4	—	Граниты, PZ	41,0	8,3 / +83	N_2 M0,3 $\frac{(HCO_3+CO_3)50\ Cl26}{(Na+K)94}$	—	—
Джеты-Огуз, скв. 1-К, курорт	20—70	Известняки, C_2	39	7,4 / +103	N_2 M3,2 $\frac{Cl94}{(Na+K)59\ Ca48}$	—	1600
Курорт Джеты-Огуз, скв. 2	150,6	Известняки, песчаники, алевролиты, C_2	35,5	7,8 / −12	N_2 M13,4 $\frac{Cl95}{(Na+K)58\ Ca42}$	—	—
Джамбульская область, в 16 *км* на юго-восток от пос. Мерке в Меркенском ущелье, скв. 4	120—310	Кварцево-серицитовые породы, P_2	23,2	7,7 / —	N_2 Rn M0,5 $\frac{Cl48\ HCO_3 24}{(Na+K)80\ Ca9}$	—	1380
Курорт Алма-Арасан, скв. 4	150	Гранодиориты, PZ_1	34,0	9,5 / +68	N_2 M0,3 $\frac{SO_4 54\ (HCO_3+CO_3)42}{(Na+K)94}$		
Алма-Атинская область, санаторий Кохтал-Арасан, скв. 16	17—30	Фельзит-порфиры, P	37,5	7,8 / +313	N_2 Rn M1,1 $\frac{SO_4 52\ Cl27}{(Na+K)83\ Ca13}$	—	209
Алтай							
Курорт Белокуриха, скважина	—	Граниты C_3—P_1	35,0	9,2 / +313	N_2 M0,4 $\frac{HCO_3 51\ SO_4 37}{(Na+K)92}$	—	125
Забайкальская складчатая область							
Читинская область, Былыринская скв. 2	57—72	Граниты (даурский комплекс), T	45,0	9,5 / +35	N_2 M0,3 $\frac{(HCO_3+CO_3)56\ Cl15}{(Na+K)96}$	—	—

Таблица 17 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, мв	Формула Курлова	Специфические газы: $H_2S^+HS^-$, мг/л	Специфические газы: Rn, эман
Хабаровский край, курорт Кульдур, скв. 2/61	13—100	Граниты, PZ	72,0	9,3 / +20	N_2 M0,4 $\frac{(HCO_3 + CO_3)37\ Cl27}{(Na + K)95}$	—	—
Бурятская АССР, курорт Горячинск, скважина	—	Граниты, PR_2	75,0	8,2 / —	N_2 M1,0 $\frac{SO_4 75\ HCO_3 13}{(Na + K)88}$	—	—
Амурская область, участок Анненских Вод, скв. 15	40—248	Порфиры с прослоями туфов, K_2	51,5	9,3 / —	N_2 M0,3 $\frac{(HCO_3 + CO_3)52\ SO_4 25}{(Na + K)89}$		
Ист. Тумнинские в 10 км к западу от ст. Тумнин	—	Граниты и андезито-базальты, P	43,4	9,5 / —	N_2 M0,2 $\frac{(HCO_3 + CO_3)56\ SO_4 18}{(Na + K)85}$		
Верхоянско-Чукотская складчатая область							
Чукотский полуостров Ист. Кукун	—	Гранито-гнейсы, PZ_1	61	7,7 / —	N_2 Rn M4,5 $\frac{Cl96}{(Na + K)78\ Ca21}$		75
Ист. Пенгинские	—	—	85	7,0 / —	N_2 Rn M1,4 $\frac{Cl94}{(Na + K)73\ Ca24}$		200
Ист. Сеявинские	—	Граниты PZ_1	81	8,75 / —	N_2 Rn M1,5 $\frac{Cl89}{(Na + K)77\ Ca22}$		273
Чаплинский источник	—	Порфириты, K_2—P_1	80,5	8,5	N_2 M18,1 $\frac{Cl98}{(Na + K)50\ Ca40}$		—
Нешкенский источник	—	Порфириты PZ	45,0	7,8	N_2 M35,5 $\frac{Cl99}{(Na + K)69\ Ca30}$		

Ходжа-Оби-Гармское месторождение азотных вод расположено в высокогорной зоне (1870 *м*) южного склона Гиссарского хребта. Термальные воды приурочены к трещинам гранитного массива среднепалеозойского возраста и разгружаются по зоне разлома, обнажающейся вдоль склона горного ущелья. Суммарный дебит всех скважин равен 14,8 *л/сек*.

Горячинское месторождение термальных вод расположено на восточном берегу оз. Байкал и приурочено к трещиноватой зоне крупного разлома, образовавшегося в связи с формированием Байкальской впадины. Термальные воды (Т 53° С) приурочены к гранитам и древним (домезозойским) метаморфическим породам вблизи контакта с кислыми интрузиями. Суммарный дебит термальных щелочных вод (с pH 9,15), вскрытых в очаге разгрузки несколькими скважинами глубиной до 100 *м*, составляет 14 *л/сек*. Формула химического состава:

$$M0{,}7\,\frac{SO_4 85}{(Na+K)\,89}.$$

Начикинское месторождение термальных вод находится в 40 *км* к западу от г. Петропавловска-Камчатского в долине р. Плотникова. Оно приурочено к северо-западной части Начикинского прогиба, северный борт которого осложнен системой тектонических нарушений. Очаг разгрузки термальных вод связан с зоной тектонических нарушений в толще кремнистых сланцев (роговиков). На участке месторождения широко распространены, кроме того, туфогенно-осадочные породы и эффузивные толщи. Все эти породы прорваны штоком гранодиорита, выраженным в рельефе горой Начикинское Зеркальце. Месторождение разведано скважинами, причем установлено, что термальные воды, поднимаясь с больших глубин по основным узким термовыводящим трещинам, в приповерхностных частях более разрушенных пород (на глубинах обычно менее 100 *м*) растекаются, образуя термальные «воронки» или «языки». Размер основного очага поступления азотных терм составляет по площади 50 × 100 *м*.

В трещиноватых зонах основные скважины (№ 19, 23, 24 и 25) самоизливают с дебитом от 0,4 до 6 *л/сек* при напорах от 1,5 до 5,7 *м* над земной поверхностью. Термогеохимические условия вод: Т 75—85° С; Eh + 60 *мв*; pH 8,4. По ионно-солевому составу все воды являются сульфатно-хлоридными, кремнистыми (H_2SiO_3 от 95 до 135 *мг/л*) с минерализацией от 1,0 до 1,2 *г/л*. Наиболее типичный химический состав выражается формулой:

$$M1{,}2\,\frac{SO_4 61 Cl 31}{(Na+K)\,91}.$$

В табл. 17 приведена характеристика азотных трещинно-жильных вод.

Углекислые воды

В отдельных областях горноскладчатых сооружений выделяются площади, где внутри мощной зоны кислородно-азотных вод отмечаются локальные восходящие углекислые газоводные проявления. Такие наложения зон распространены главным образом в раскрывающихся геоструктурах (Карпаты, Большой и Малый Кавказ, Памир, Восточный Саян, Забайкалье, Сихотэ-Алинь, южная часть Срединного хребта на Камчатке и др.), характеризующихся значительной, иногда затрудненной циркуляцией углекислых (термальных и охлажденных) вод с переходной геохимической средой. В пределах этих областей на дневную поверхность выходят разновозрастные складчатые сооружения (альпийские, герцинские и более древние), затронутые молодыми тектоническими движениями.

Горноскладчатые области имеют специфические черты. Например, относительно низкий геотермический градиент, чаще всего не превышающий

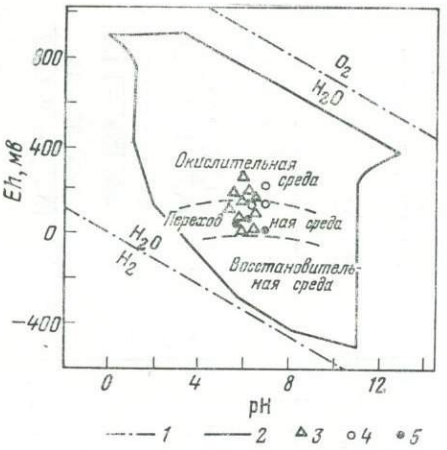


Рис. 26. Изменение Eh и pH в углекислых и радоново-углекислых водах (по А. В. Щербакову)

1 — границы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза;
2 — контур поля природных геохимических сред, по Баас Беккингу и др.;
3 — воды углекислые пластовые;
4 — воды углекислые трещинно-жильные;
5 — воды радоново-углекислые трещинно-жильные

2 *град*/100 *м*. Это объясняется тем, что подобные области, как правило, сложены плотными изверженными, метаморфическими и осадочными литифицированными породами, имеющими наименьшие коэффициенты теплового сопротивления.

На участках, где породы смяты в складки и нарушены разломами, протягивающимися иногда более чем на сотни километров, развиты резко выраженные термоаномалии. Формирование запасов термальных вод здесь определяется степенью тектонической трещиноватости водовмещающих пород, условиями питания водоносных горизонтов и интенсивностью глубинного стока.

Восходящие углекислые источники приурочены к разломам и зонам дробления в разнообразных изверженных, метаморфических и осадочных породах. Повышенную температуру эти воды приобретают на больших глубинах. Геотермический градиент в зоне разгрузки термальных вод резко повышается и бывает значительно выше, чем 2—3 *град*/100 *м*. Обычно углекислые воды характеризуются следующими геохимическими показателями (рис. 26): Eh от + 20 до +450 *мв*, pH от 5,5 до 7,6; среди растворенных в воде газов преобладает CO_2 (от 85,0 до 99,8%); спутником углекислого газа является N_2, содержание которого составляет иногда более 15% и CH_4 (от следов до 0,5%).

Углекислые термальные воды весьма разнообразны по ионно-солевому составу (табл. 18), но в основном среди них выделяется четыре типа вод: гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатные магниевые, гидрокарбонатные натриевые и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые. Первые два типа обычно связаны с карбонатными (известняковыми, мергельными и др.) свитами, имеют пластово-трещинный характер и проявляются на поверхности в зонах тектонических разрывов. Эти воды характеризуются низкой минерализацией (1—5 *г/л*) и незначительным содержанием микроэлементов: йода от следов до 0,1, брома от следов до 0,05 *мг/л*. Подобные воды с высокой температурой известны в пределах Малого Кавказа (Джермук 64,5° С) и предгорьях Большого Кавказа (Славяновский источник, Железноводск 55° С).

Третий тип — гидрокарбонатных натриевых углекислых вод приурочен преимущественно к флишевым отложениям, которые обычно представляют серию пластово-трещинных водоносных песчаниковых горизонтов среди глин и мергелей, осложненных тектоническими разрывами. Разгрузка углекислых вод происходит в тех местах, где глубокие долины прорезают осевые части складок и обнажают зоны тектонических разрывов (Овчинников, 1963). Воды этого типа имеют повышенные минерализацию (от 4,0 до 13,0 *г/л*) и температуру от 20 до 35° С. Они характерны для Малого и Большого Кавказа, где формируются в осадочных и эффузивных

Таблица 18

Термогеохимическая характеристика углекислых вод (термальных и охлажденных)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
Большой Кавказ						
Ставропольский край Курорт Пятигорск, скв. 19	299—335	Песчаники, K_1	60,0	6,7 / +90	5200	$CO_2\ M6{,}8\ \frac{Cl43\ HCO_3 33}{(Na+K)65\ Ca28}$
Курорт Кисловодск, скв. 5	75—147	Доломитизированные известняки, K_1	12,0	6,2 / —	1342	$CO_2\ M4{,}7\ \frac{HCO_3 61\ SO_4 27}{Ca55\ (Na+K)23}$
Абхазская АССР, Авадхара, скв. 1	129—150	Глинистые сланцы с прослоями песчаников и туфогенных пород, J	10,0	6,4 / —	1178	$CO_2\ M6{,}8\ \frac{HCO_3 97\ Cl13}{(Na+K)69\ Ca17}$
Малый Кавказ						
Грузинская ССР, курорт Зваре	10—24	Известняки, песчаники, K_2	10,8	6,3 / —	959	$CO_2\ M5{,}7\ \frac{HCO_3 56\ Cl44}{(Na+K)80\ Ca18}$
Армянская ССР, курорт Арзни, скв. 1/62	54—72	Андезито-базальты, Q	20,4	6,5 / —	1370	$CO_2\ M13\ \frac{Cl67\ HCO_3 25}{(Na+K)73\ Mg15}$
Курорт Джермук, скв. 1-К	55—70	Порфириты, P_2	54,5	6,9 / —	435	$CO_2\ M4{,}3\ \frac{HCO_3 59\ SO_4 25}{(Na+K)78\ Ca14}$
Восточные Карпаты						
Закарпатская область, г. Ужгород (стадион «Спартак»), скважина	48—71	Туфы с прослоями глин, N_1	14,6	5,8 / +130	—	$CO_2\ M1{,}1\ \frac{HCO_3 65\ Cl31}{(Na+K)52\ Ca27}$

породах за счет разложения полевых шпатов и галогенов при высоком содержании свободной CO_2 (до 2,77 *г/л* — Анкаван, Малый Кавказ). В этих водах присутствуют (в *мг/л*): йод от 0,05 до 50, бром от 0,16 до 10, фтор от 0,1 до 8, мышьяк от 0,3 до 15.

Хлоридно-гидрокарбонатные натриевые углекислые воды связаны главным образом с толщей флишевых отложений, сопряженных с галогенами. Воды этого типа характеризуются относительно высокой минерализацией (от 5 до 100 *г/л*) и температурой 21—57° С; формируются они в краевых частях горноскладчатых областей, сложенных осадочными породами. Содержание компонентов (в *мг/л*): йод до 40, фтор до 10, мышьяк до 20 (источники Арзни, Кенсали, Двин, Кармадон и др.).

Наиболее типичные месторождения углекислых вод

Углекислые воды Восточных Карпат. Распределение углекислых вод в Восточных Карпатах определяется главным образом геоструктурными особенностями флишевой горноскладчатой области и зоны Выгорлат-Гутинского вулканического хребта. Флишевая область углекислых вод Восточных Карпат представляет собой линейно вытянутую полосу протяженностью несколько сотен километров и шириной 50—100 *км*. Это в основном южные склоны Восточных Карпат, сложенные мощными толщами четко переслаивающихся песчаников, аргиллитов и реже грубообломочных пород мелового и палеогенового возраста. Очаги разгрузки углекислых вод контролируются размещением участков интенсивно трещиноватых, дробленных и катаклазированных флишевых пород в надвиговых зонах преимущественно антиклинальных структур. Естественные выходы углекислых источников на земную поверхность приурочены к трещиноватым коллекторам, осложненным тектоническими нарушениями разломного и надвигового характера; они наиболее ярко проявляются в местах эрозионных врезов.

По ионно-солевому составу углекислые воды Восточных Карпат можно разделить на три основных типа (см. табл. 18). 1. Углекислые гидрокарбонатные кальциевые (или кальциево-магниевые), с невысокой минерализацией (1—3 *г/л*); они формируются на участках довольно значительного водообмена и расположены в основном на территории водоразделов. Воды этого типа широко распространены в районе Ужгорода (воды неглубокой циркуляции). Кроме существующих здесь колодцев с углекислой водой на участке университета, при разведочном бурении на стадионе «Спартак» с глубины 48 *м* из туфов верхнеплиоценового возраста был получен мощный фонтан углекислой воды, содержащей углекислоту до 2,1 *г/л*; дебит скважины составлял около 2 *л/сек*.

В межгорных долинах Раховского района многочисленные источники углекислых гидрокарбонатных кальциевых вод известны вблизи сел Билин, Косовская Поляна, Кобылецкая Поляна и др. 2. Углекислые гидрокарбонатные натриевые воды приурочены к зоне регионального свободного дренажа водоносных коллекторов, которой является, по данным В. И. Маруса, Закарпатский пограничный глубинный разлом, отделяющий поднимающиеся Карпаты от Закарпатского прогиба. Углекислые воды этого типа характерны для Мукачевского и Свалявского районов Закарпатья, где за последние годы разведано бурением несколько месторождений минеральных вод типа боржоми. Общая минерализация их колеблется от 3 до 15 *г/л*. Наиболее интересными представителями минеральных вод являются углекислые воды в районе курорта Поляна. По данным А. Е. Бабинца и Н. И. Радько, водообильный горизонт углекислых вод, приуроченный к трещиноватым песчаникам палеогена, вскрывается здесь большим числом буровых скважин на глубинах от 35 до 100 *м*. Воды напорные, дебиты скважин от 1 до 2 *л/сек*, а в отдельных местах увеличиваются до 10 *л/сек* (с. Плоское). Формула химиче-

ского состава вод:

$$CO_2 2{,}1 M 9{,}5 \frac{HCO_3 90}{Na 85}.$$

Термогеохимические условия их следующие: T 12,5° C; Eh + 95*мв*; pH 6,5.

3. Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (или натриево-кальциевые) воды приурочены преимущественно к слабо промытым отложениям мела и вскрыты глубокими эрозионными врезами долин Ужа, Рики, Теребли, Тиссы на юго-западном склоне Восточных Карпат. Минерализация этих вод по скважинам колеблется от 5 до 40 *г/л*. Наиболее крупные месторождения закарпатских хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод сосредоточены вблизи сел Соймы, Вышково, Квасы и др.

Пространственно разгрузка углекислых соленых вод в поле флишевых отложений контролируется региональной зоной надвига, которая протягивается в северо-западном направлении. По данным В. О. Волейшо, углекислые воды Горнотисского месторождения (с. Квасы) связаны именно с этой зоной. Здесь скв. 352 в интервале глубин 48—51 *м* вскрыты в раздробленных песчаниках мела хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды, характеризующиеся пониженными значениями Eh (+30 *мв*) и pH (6,4).

Химический состав их выражается формулой:

$$CO_2 1{,}7 M 37 \frac{Cl 80 HCO_3 19}{(Na + K) 95}.$$

Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды, вскрытые скважинами, отличаются разнообразным составом микрокомпонентов (в *мг/л*): мышьяк — от 10 до 135; фтор — от 0,5 до 10; йод — от 0,3 до 20; железо — от 10 до 150.

Кавказские углекислые воды. В районе Кавказских минеральных вод выделяется три основных типа месторождений углекислых вод.

1. Углекислые гидрокарбонатно-хлоридные воды, приуроченные к трещинам слабоводоносных комплексов палеозойских метаморфических сланцев, известняков, филлитов, прорванных гранитами. Например, химический состав вод Кочкаревского источника:

$$CO_2 1{,}5 \frac{HCO_3 68 Cl 31}{(Na + K) 65 Ca 21} 18°.$$

2. Углекислые гидрокарбонатно-сульфатные воды краевых зон артезианского склона с преобладающим трещинно-пластовым характером. К этому типу относятся кисловодские нарзаны, формирующиеся главным образом в гипсоносной терригенно-карбонатной толще титона и в известняках валанжина, вследствие чего в них содержится большое количество сульфатов и щелочных земель. Химический состав воды источника Нарзан:

$$CO_2 0{,}7 M 1{,}4 \frac{HCO_3 47 SO_4 49}{Ca 62 Mg 24}.$$

3. Углекислые хлоридно-гидрокарбонатные (или гидрокарбонатно-хлоридные) натриевые воды, иногда с повышенным содержанием кальция и магния, относятся к трещинно-жильным водам артезианского склона и их пластовым дериватам. Основные представители этих вод (ессентукские соляно-щелочные воды — скв. 14, 17; пятигорские — скв. 19, 33 и др.) характеризуются преобладанием в газовом составе CO_2 (от 85 до 99,5 объемн. %).

Углекислые воды Малого Кавказа. Углекислые гидрокарбонатно-хлоридные натриевые воды типа боржоми приурочены

к флишевым отложениям, представляющим собой серию пластово-трещинных водоносных песчаниковых горизонтов среди глин и глинистых мергелей, местами осложненным смятиями и тектоническими разрывами. Формирование ионного состава этих вод, имеющих pH 6,8, Eh + 85 *мв*, яза о, по данным Г. А. Овчинни (1963), с обменом катионов натр поглощенного комплекса глинистых пород обменивается на кальций воды). Формула химического состава вод месторождения Боржоми (скв. 41, глубина 130 *м*):

$$CO_2 0{,}97 M 6{,}4 \frac{HCO_3 85 Cl 15}{Na 87}.$$

В пределах Малого Кавказа известны углекислые гидрокарбонатные натриевые воды Бжинского месторождения минеральных вод, расположенного на правом берегу р. Раздан в 45 *км* от г. Еревана и приуроченного к висячему крылу Разданского разлома. Выходы углекислых вод здесь связаны с зонами сильно раздробленных метаморфических сланцев нижней арзаканской свиты, прорванной интрузиями древних гранитоидных пород. Основной приток углекислых вод был получен в 1967 г. из скв.1/67, которая при глубине 110 *м* дала фонтан с дебитом 10 *л/сек*, температура воды 35° С, Eh + 87 *мв*; pH 6,1. Формула химического состава этих вод:

$$CO_2 1{,}8 M 4{,}5 \frac{HCO_3 91}{(Na + K) 86}.$$

Углекислые воды Камчатки. На Камчатке углекислые воды широко распространены в Восточно-Камчатской вулканической зоне и в меньшей мере в районе Срединного хребта. Они встречаются также на юге полуострова. Их выходы приурочены к трещинам вулканогенно-осадочных пород палеоген-неогенового возраста. Углекислые воды формируются за счет как современных, так и древних инфильтрационных вод, но в составе многих углекислых терм участвуют и воды седиментационных бассейнов с повышенным содержанием хлорида натрия.

Среди напорных преимущественно горячих углекислых вод Камчатки по ионному составу выделяются два типа. К первому типу относятся хлоридные натриево-кальциевые воды с температурой до 75°С. Их характерными представителями являются воды источников Налачевских, Краеведческих и др. Общая минерализация этих вод колеблется от 3 до 10 *г/л*. Температура вод до 75° С, pH 6,5. Формула химического состава Налачевского источника:

$$CO_2 0{,}457 M 4{,}4 \frac{Cl 72}{(Na + K) 75 Ca 20}.$$

Второй тип представлен углекислыми хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми водами с несколько меньшей минерализацией — от 2 до 6 *г/л* и температурой до 50° С. К нему относятся воды Тимановских, Пущинских, Сторожевских и других источников. Формула химического состава вод Тимановского источника:

$$CO_2 0{,}55 M 3{,}1 \frac{HCO_3 44 Cl 34}{(Na + K) 66 Ca 20}.$$

Источники хлоридных углекислых вод обнаружены на периферии Малкинского массива (Малкинские, Ажицкие и другие источники) и горных хребтов Озерной (Укинские, Македонские, Северо-Начикинские и другие источники). Выходы холодных углекислых вод приурочены к древним кристаллическим и метаморфизованным породам, прорванным интрузиями третичного и четвертичного возраста.

По ионному составу эти воды можно разделить на два типа: 1) гидрокарбонатно-хлоридные (или гидрокарбонатные) натриевые с общей минерализацией от 0,5 до 4 *г/л* и 2) гидрокарбонатно-сульфатные (или сульфат-

ные) кальциево-магниевые с общей минерализацией от 0,5 до 5,5 *г/л*. Формула химического состава воды Малкинского источника:

$$CO_2 1{,}05 M 4{,}3 \frac{HCO_3 55 Cl 39}{(Na + K) 73}.$$

Химический состав воды источника в с. Оганчи следующий:

$$CO_2 1{,}287 M 2{,}3 \frac{HCO_3 68 SO_4 31}{Ca 76 Mg 18}.$$

Геохимическая обстановка вод: Eh от +90 до +110 *мв*, pH 6,0—6,1.

ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УМЕРЕННО И РЕЗКО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Умеренно и резко восстановительная геохимическая обстановки представлены следующими группами газоводных растворов: 1) сероводородно-азотных (сульфидных), 2) сероводородно-углекисло-метаново-азотных и 3) сероводородно-углекислых.

Группа сероводородно-азотных (сульфидных) вод приурочена к верхней части геологического разреза трещиноватых гипсоносных известняков, обычно перекрытых чехлом четвертичных отложений, обогащенных в большей или меньшей степени органическим веществом (торф, сапропелиты). Низкие минерализация (1—3 *г/л*) и температура (8—10° С), а также преобладание азота в газовой составляющей свидетельствуют об относительно неглубокой их циркуляции по трещинам коренных пород. Благодаря щелочной среде (pH от 7 до 8) большая часть растворенного сероводорода находится в неустойчивой форме гидросульфида (HS^-).

Несмотря на то, что поступление органического вещества болотного происхождения в водоносные горизонты в областях их питания может носить региональный характер, общее количество его невелико. В связи с этим для сероводородно-азотных вод характерны небольшие концентрации сероводорода (обычно 1—50 *мг*, иногда больше).

Группа сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод приурочена главным образом к краевым, реже внутренним, частям тектонических депрессий, осложненных кулисообразно расположенными брахиантиклинальными складками, куполами и дизъюнктивными нарушениями. Образование этой группы вод обусловлено взаимодействием сульфатсодержащих водных растворов различной минерализации с битумами коренных пород или углеводородами нефтегазоносных залежей. С возрастанием глубины залегания и, следовательно, повышением пластовой температуры активность редукции сульфатов микроорганизмами заметно снижается, а при температуре 75—90° С их жизнедеятельность практически прекращается. Последнее приводит к накоплению SO_4^{2-} в пластовых водах глубоко залегающих горизонтов и комплексов.

Характерными особенностями сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод являются широкое распространение их в природе, а также высокая концентрация в них растворенного сероводорода (от 50 до 2000 *мг/л*) и низкие отрицательные значения Eh (от —100 до —350 *мв*). Эти воды, как показали расчеты, содержат термодинамически устойчивые формы серы и типичны для умеренно и резко восстановительной геохимической обстановки (*рис.* 27).

Группа сероводородно-углекислых вод приурочена к отдельным участкам горноскладчатых областей, сложенных преимущественно магматическими, вулканогенно-осадочными и осадочно-метаморфическими породами, без регионального распространения основных восстановителей сульфатов (реагирующего органического вещества и углеводородов). Воды этой группы наиболее типичны для областей современной и недавно

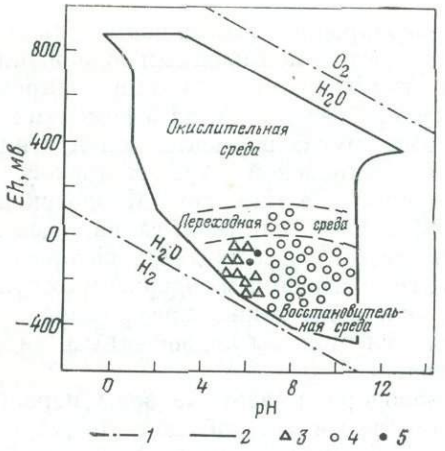


Рис. 27. Изменение Eh и pH в сероводородных водах (по А. В. Щербакову)

1 — границы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза;
2 — контур поля природных геохимических сред, по Баас Беккингу и др.,
3 — воды сероводородно-углекисло-метаново-азотные;
4 — воды сероводородно-азотные (сульфидные);
5 — воды се водородно-углекислые

угасшей вулканической деятельности (Камчатско-Курильская область, Кавказ, Забайкалье и др.). Образование их происходит в приповерхностных условиях на участках разгрузки трещинно-жильных термальных вод. Все эти воды газируют углекислотой и сероводородом.

Сероводородно-азотные (сульфидные) воды

Сероводородно-азотные (сульфидные) воды распространены в районах или на региональных площадях, характеризующихся строго определенными литолого-фациальными, геоструктурными и геоморфологическими условиями. Таким условиям чаще всего соответствуют области развития гипсо-ангидритовых отложений девона, перми, юры и неогена Русской плиты. Сероводородно-азотные воды приурочены преимущественно к верхнему структурному этажу. Контролирующим фактором в данном случае являются регионально распространенные в пределах плиты гипсо-ангидритовые формации пермского бассейна. Эта территория является классической областью развития пермских отложений, представленных континентальными, морскими и лагунно-морскими фациями, что обусловило сложность и разнородность гидрогеологических условий данного региона.

Верхняя граница верхнего геоструктурного этажа сероводородно-азотных вод на востоке проводится условно по кровле казанского яруса, в верхах которого развита относительно выдержанная гипсо-ангидритовая пачка. Нижней границей этажа служат кровли кунгурского и артинского ярусов нижней перми, представленных мощной толщей переслаивающихся водоупорных пачек гипсов, ангидритов, аргиллитов, реже глин. Общая мощность этой толщи 500—2500 *м* в диапировых складках и до 50 *м* в прогибах между ними.

Следует особо отметить, что нижнепермская галогенная толща в основном безводна и служит региональным водоупором, отделяющим слабо минерализованные подземные воды верхнепермских отложений от нижележащих высоконапорных минерализованных вод и рассолов карбона и девона. Вся верхнепермская толща пород Поволжья, отделенная сверху и снизу гипсо-ангидритовыми водоупорами, содержит значительное количество водоносных горизонтов с бóльшим или меньшим количеством сероводорода. Это подтверждается многими тысячами источников, выходящих в речных долинах и оврагах, а также разрезами сотен буровых скважин, вскрывших водоносные горизонты (Афанасьев, 1965). Наличие водоносных горизонтов в разрезе, их мощность и водообильность в разных частях Поволжья и Прикамья различны. К наиболее водообильным относятся морские фации верхнепермских отложений (песчаники, алевролиты, известняки), имеющие максимальную протяженность водоносных горизонтов.

Сероводородно-азотные воды сульфатного кальциевого и натриевого состава, часто с повышенным содержанием сероводорода, связанные с пермскими галогенными толщами, широко распространены в Поволжье, Прикамье, Предуралье, на Уфимском плато, в Западном Притиманье и на площадях других пермских полей. Они известны в Куйбышевской, Горьковской, Кировской, Архангельской, Пермской, Калужской областях, в Татарской, Башкирской, Мордовской АССР и Литовской ССР.

Особое место занимает главное девонское поле (северо-запад Европейской части СССР), в пределах которого в толще верхнего девона известны воды с повышенным содержанием сульфатов и сероводорода (Игнатович, 1948). Эти воды также приурочены к верхнему геоструктурному ярусу и являются как бы подвешенным гидрогеохимическим типом сульфидных вод.

Сероводородно-азотные воды первого геоструктурного этажа широко представлены в краевой части Восточно-Европейской платформы, примыкающей к Предкарпатскому прогибу. Горизонты с этими водами образуют две вытянутые вдоль прогиба полосы, приуроченные к тортонским и сарматским отложениям неогена.

Западноукраинская полоса сероводородно-азотных вод связана с известняками и гипсо-ангидритами тортонского яруса миоцена. Сероводородно-азотные воды выходят в пределах этой полосы в виде многочисленных естественных источников, а также вскрываются буровыми скважинами на глубинах 20—50 *м*, а местами около 250 *м* (Язов).

Еще одна полоса сероводородно-азотных вод широко распространена в Молдавской ССР в отложениях нижнего и отчасти среднего сармата. Нижне- и среднесарматские отложения представлены в основном известняками, песками и песчанистыми глинами, погружающимися на запад и на юг. Площадь проявления сероводородно-азотных вод в отложениях нижнего сармата совпадает с Припрутской депрессией. Водоносный горизонт приурочен к известнякам и мергелям, полого погружающимся в южном направлении, и вскрывается многочисленными буровыми скважинами на глубинах 200—300 *м*.

Сероводородно-азотные воды образуются в результате взаимодействия сульфатсодержащих вод с органическим веществом четвертичных отложений (торфяники, гумусовое вещество почв и др.), а также с битумами или рассеянным в коренных породах органическим веществом. Сульфатный состав воды приобретают за счет растворения гипсо-ангидритовых пород или окисления пирита, содержащегося в водовмещающих толщах.

Сероводород — это непосредственный продукт реакций десульфирования в водах, т. е. восстановления сульфатов органическим веществом. Этот процесс приводит к появлению в воде, наряду с сероводородом, значительных количеств гидрокарбонатов. Наблюдения показывают, что на территории СССР формирование сероводородно-азотных вод за счет восстановления сульфатов органикой, выносимой из четвертичных торфяных отложений, происходит главным образом на региональных площадях. Однако вскрыты они пока скважинами на весьма ограниченных участках. Эти воды, как правило, отличаются небольшими дебитами (около 100—150 $м^3/сутки$) и малыми содержаниями сероводорода, не превышающими 50—100 *мг/л*. Малое содержание в водах сероводорода обусловлено, по-видимому, незначительным количеством реагирующего органического вещества, необходимого для жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов.

В иной природной обстановке идут процессы образования сероводородно-азотных вод при взаимодействии сульфатсодержащих водных растворов с битумами коренных пород. Разнообразие геологических условий Поволжья и Прикаспия обусловило широкое развитие на их территории твердых битумов, приуроченных к песчаникам и карбонатным породам верхнепермского возраста. Битумы встречаются в виде залежей асфальта

пластового или жильного типов. Наиболее известные месторождения асфальта пластового типа расположены в юго-западной части Самарской Луки, в Сергиевском районе Куйбышевской области и в прилегающих с севера районах Татарской АССР. Проявления твердых битумов характерны также для тортона Предкарпатского прогиба и для других районов.

Формирующиеся в этих условиях сероводородно-азотные воды характеризуются, как правило, средней концентрацией сероводорода. В сероводородно-азотных водах доминирует азот — 91—98,3 объемн.%; подчиненное значение имеет сероводород — 0,1—6,64 объемн.%. Метан в этом типе газоводных растворов обычно отсутствует.

Среди месторождений сероводородно-азотных вод Л. А. Яроцкий выделил группу, отличающуюся следующими гидрогеологическими особенностями: близкое к поверхности залегание сульфатных кальциевых вод; наличие эрозионного вреза до пород этого горизонта или до тектонического разрыва, обеспечивающего подъем напорных вод к поверхности; положение уровня сульфатных вод выше уровня грунтовых вод; распространение торфяников, в которые разгружаются сульфатные воды и в которых происходит контакт этих вод с органическим веществом. Сюда относятся следующие месторождения: Краинка (Тульская область, РСФСР), Варзи-Ятчи (Удмуртская АССР), Шатки (Горьковская область, РСФСР) и др.

Сероводородно-азотные воды курорта Краинка приурочены к торфяникам долины р. Черепеть. Согласно данным Л. А. Яроцкого (1960), они образуются в четвертичных отложениях, содержащих залежи торфа. В эти отложения поступают по сбросовой трещине напорные сульфатные кальциевые воды из данково-лебедянского горизонта. Под влиянием биохимической десульфатизации воды лишаются части сульфатов и обогащаются сероводородом. Формула их химического состава:

$$M1{,}9\ \frac{SO_4 77 HCO_3 22}{Ca 84}.$$

Геохимическая среда в водах Краинского источника характеризуется следующими параметрами: Eh + 23 *мв*, pH 7,1; содержание растворенных газов (в *мг/л*): ΣH_2S 15; N_2 17. Температура воды 7° С.

Еще одна группа месторождений сероводородно-азотных вод образуется при взаимодействии сульфатсодержащих вод с органическим веществом четвертичных отложений. Для этой группы характерно развитие торфяников в области выхода на поверхность девонских гипсоносных пород и отсутствие сплошного водоупорного слоя в ложе этих торфяников. Уровень грунтовых вод, пропитывающих торфяники, выше напорного уровня водоносного горизонта, приуроченного к гипсоносным породам. Грунтовые воды, насыщенные органическим веществом, попадают в гипсоносные породы, где приобретают сульфатный кальциевый состав и обогащаются сероводородом. К этой группе сероводородно-азотных вод относятся воды курортов Хилово (Псковская область), Кемери (Латвийская ССР) и др.

Сероводородно-азотные воды курорта Хилово приурочены к напорному водоносному горизонту в серых трещиноватых гипсоносных известняках девона. В области питания самого горизонта залегают торфяники, и в него поступает вода, обогащенная органическим веществом. Таким образом, в напорном горизонте наряду с растворением гипса протекает бактериальная десульфатизация и в результате формируются сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые воды. Формула химического состава хиловской воды из скв. 1:

$$M2{,}1\ \frac{SO_4 69 HCO_3 21}{Ca 91}.$$

Геохимическая среда воды скв. 1 характеризуется следующими параметрами: Eh — 13 *мв*, pH 6,8; содержание растворенных в воде газов (в *мг/л*): ΣH_2S 20; N_2 23; CO_2 15.

Сероводородно-азотные воды курорта Кемери приурочены к доломитам с прослоями гипса (верхний девон). На ряде участков в районе Кемери происходит подпитывание гипсоносной саласпилской свиты болотными водами; на других же участках воды этой свиты имеют возможность разгружаться в торфяники. Характерно, что распространение сероводорода в водах этой свиты более или менее строго ограничивается контурами болот.

Ионно-солевой состав сероводородно-азотных вод Кемери сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый. *Общая минерализация вод колеблется* от 1,5 до 2,4 *г/л*. Наиболее типичная формула химического состава:

$$M2{,}4\ \frac{SO_4 78 HCO_3 21}{Ca 94}.$$

Геохимическая среда вод имеет следующие параметры: Eh от —10 до —140 *мв*, pH от 7,1 до 7,3; *содержание водорастворенных газов* (в *мг/л*): ΣH_2S от 15 до 75; N_2 от 18 до 90.

Сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды

Широкое распространение сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод отмечено в Предуральском прогибе и прилегающей к нему Волго-Уральской антеклизе, в Рязанско-Саратовском прогибе, Прикаспийской синеклизе; в Печорской, Днепровско-Донецкой, Причерноморской, Приазовской, Южнокаспийской, Ферганской впадинах; в предгорных прогибах Карпат, Кавказа, Копетдага, Памира и Тянь-Шаня. *Эти воды приурочены* к зоне замедленного водообмена, для которой характерно постепенное нарастание минерализации воды сверху вниз по разрезу. Процесс изменения ионно-солевого состава сероводородных вод указанных структур с глубиной заключается в уменьшении содержания сульфатов кальция и магния и увеличении содержания гидрокарбонатов натрия, а затем и хлоридов натрия. Соответственно меняется и минерализация вод, от 5—10 до 30 *г/л*. Постепенно они переходят в рассолы предельных концентраций.

За последние годы накопились новые данные о сероводородных водах на территории СССР и начинают вырисовываться некоторые закономерности распределения водорастворенного сероводорода как в разрезе, так и в плане. Именно теперь создались предпосылки для составления газогидрогеохимической карты нижней подзоны гипергенеза на территории СССР как основы для распределения газоводных растворов переходной, умеренно и резко восстановительной геохимической обстановок (см. рис. 24).

Анализ карты позволяет выявить основные черты пространственного *размещения зоны сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод*. Особое место в этой зоне занимает восточная часть Русской плиты, в том числе и Приуралье.

В Поволжье и Прикамье зона сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод имеет региональное распространение (рис. 28). Верхней границей ее служат гипсы, ангидриты, аргиллиты, реже глины кунгурского и артинского ярусов нижней перми. На обширной территории к западу и северо-западу от сплошного развития сульфатно-галогенных толщ нижней перми верхняя граница сероводородной зоны перемещается вниз к кровле каширско-верейских отложений (Татарский свод, Радаевско-Абдулинская впадина, Саратовские и Доно-Медведицкие дислокации). В качестве нижней границы описываемой зоны выступает глинисто-карбонатный водоупор в верхах кыновского горизонта франского яруса.

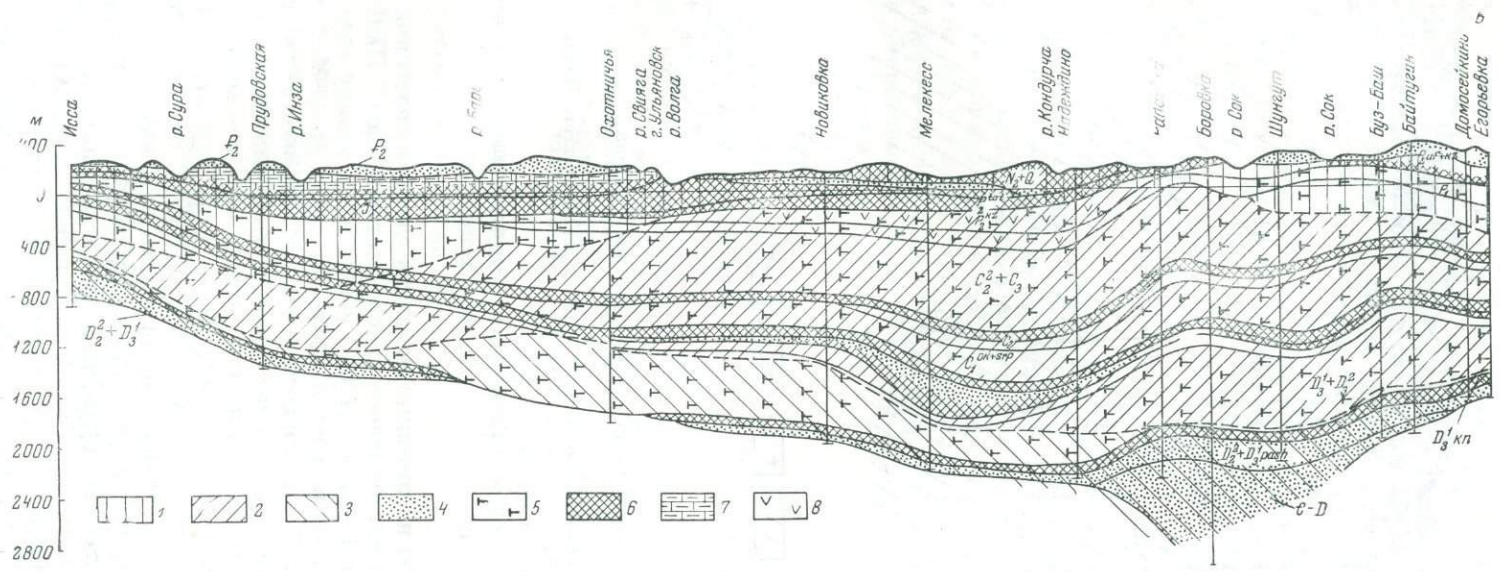


Рис. 28. Газогидрогеохимический разрез по линии Исса — Радаевка — Байтуган—Егорьевка (по М. И. Зайдельсону, с дополнениями А. В. Щербакова)

Зона гипергенеза:

1 — кислородно-азотные воды;

2 — сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды

Зона катагенеза:

3 — азотно-метановые воды

Литология:

4 — водоносная песчано-глинистая толща;

5 — водоносная карбонатная толща;

6 — алевролито-глинистая водоупорная толща;

7 — относительно водоупорная карбонатная толща;

8 — гипсо-ангидрито-соляная водоупорная толща

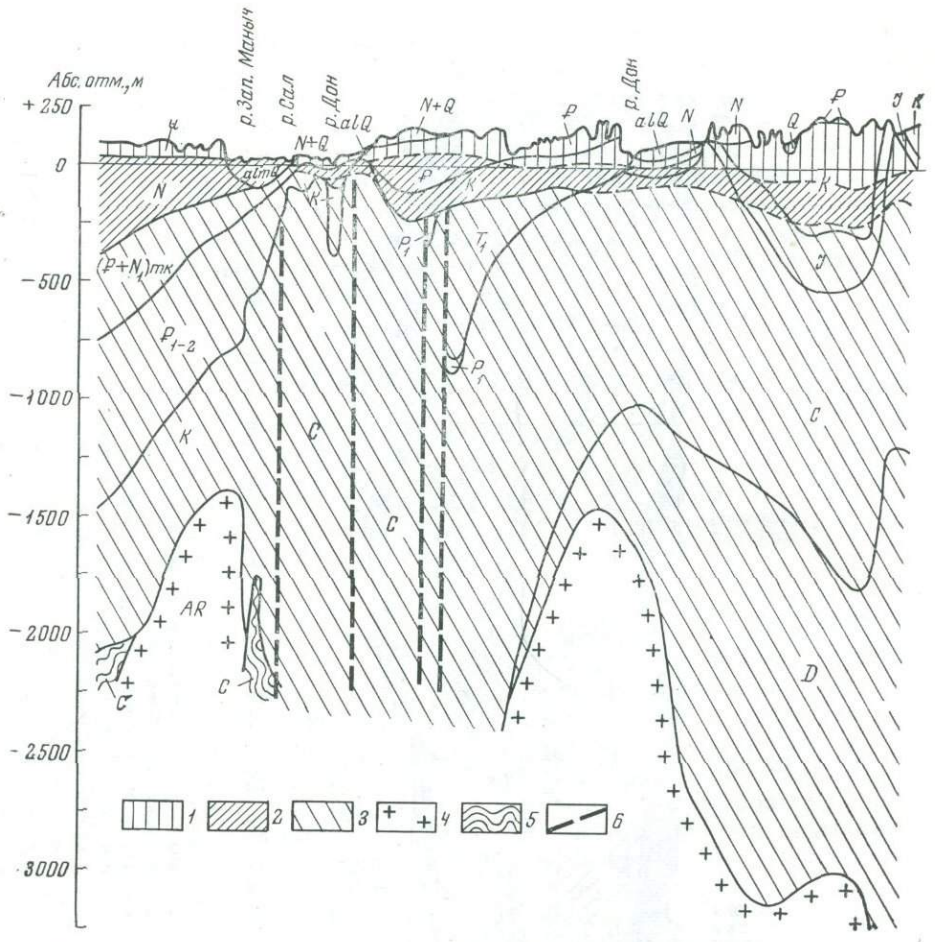


Рис. 29. Газогидрогеохимический разрез Волго-Донского района (по Е. Н. Липацковой)

Зона гипергенеза: *1* — кислородно-азотные воды; *2* — сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды;

Зона катагенеза: *3* — азотно-метановые воды

Литология: *4* — кристаллические породы фундамента; *5* — метаморфические породы фундамента; *6* — тектонические разломы

На карте (см. рис. 24) изолиниями показана глубина залегания подошвы зоны сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод. Наибольшие глубины наблюдаются в Поволжье (1000—3000 *м*), к западу глубина подошвы этой зоны резко уменьшается: 200—600 *м* на Доно-Медведицких дислокациях и др. (рис. 29). Здесь состав водорастворенного газа преимущественно азотный, углеводороды содержатся в небольших количествах (до 5—20 объемн. %). В отдельных же скважинах в составе водорастворенных газов резко преобладают углеводороды — до 50 объемн. %. В водах этой зоны, как правило, присутствуют сероводород и углекислота, генетически связанные с углеводородными газовыми залежами, нефтеносными породами и угленосными проявлениями, образующиеся главным образом в результате редукции сульфатов углеводородами при участии бактерий (Microspira desulfuricans и др.) в анаэробных условиях. Интересный пример в этом отношении представляют собой западная и центральная части Скифской плиты (Предкавказье). Сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды и рассолы распространены в виде полосы вдоль северного склона Большого Кавказа. В нижнемеловых и морских загипсованных

и соленосных терригенно-карбонатных отложениях обнаружены сероводородные воды от пресных (Красно-Дагестанская площадь, интервал глубин 2004—2035 *м*) до рассолов с минерализацией 123 *г/л* (Баракаевская площадь, скв. 25, интервал глубин 1412—1472 *м*). В пределах этой полосы эпигерцинский фундамент вскрыт на абсолютных отметках от 700 до 2500 *м*. Непосредственно на кристаллическом фундаменте залегают нижне- и среднеюрские и нижнемеловые терригенные (преимущественно песчаники и алевролиты) отложения. Водоносные горизонты, приуроченные к основанию осадочного чехла, характеризуются затрудненным водообменом. Это подтверждается соотношением напоров вод и высокой минерализацией (до 150 *г/л*). Воды в основном хлоридные натриево-кальциевые с температурой от 30 до 100° С. Геохимическая среда этой зоны имеет следующие показатели: Eh от — 10 до—320 *мв*; pH от 6,0 до 8,0; среди растворенных газов преобладает азот (до 80%), в подчиненном соотношении находятся углеводороды (до 15—25%), углекислота (до 10—20%) и сероводород (до 2—15%).

Представителями сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод, парагенетически связанных с гипсо-ангидритовыми отложениями и газонефтеносностью осадочных комплексов, являются воды Усть-Качки (Пермская область) и Талги (Дагестанская АССР).

Месторождение сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод Усть-Качка находится на юго-западе Красночамской антиклинали и приурочено к гипсо-ангидритовым фациям перми и терригенно-карбонатным отложениям среднего и верхнего карбона (рис. 30). Химический состав вод:

$$M270\ \frac{Cl99}{(Na+K)94}.$$

Геохимическая среда имеет следующие параметры: Eh — 285 *мв*, pH 6,2; газовая составляющая вод (в *мг/л*): H_2S 570; CO_2 380; CH_4 290; N_2 113.

Месторождение сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод Талги находится в 18 *км* от г. Махачкала, в котловине на высоте 200 *м* над уровнем моря. Выход талгинских сероводородных вод приурочен к меловому куполу Кукуртау, окаймленному относительно водоупорными третичными мергельными и глинистыми породами.

Напорные сероводородные воды вскрыты скв. 3 в интервале глубин 250—387 *м* в битуминозных известняках верхнего мела. Формула химического состава вод из скв. 3:

$$M7{,}1\ \frac{Cl76SO_412}{(Na+K)71Ca21}.$$

Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh — 320 *мв*, pH 6,7; газовая составляющая вод (в *мг/л*): H_2S 750; CO_2 459; CH_4 810; N_2 185. Температура воды на устье скважины 40° С.

Сероводородно-углекислые воды

Эти воды характерны для района КМВ и выведены на поверхность в Ессентуках из известняков верхнего мела глубокими скважинами 1 и 2, пробуренными в 1932—1935 гг. По данным Н. А. Григорьева (Гидрогеология, т. IX, 1968) обе скважины вскрыли мощный поток слабосероводородных гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией около 1 *г/л* и содержанием свободной углекислоты всего лишь 0,5 *г/л*. С течением времени общая минерализация вод, содержание в них свободной углекислоты и сероводорода постепенно возрастали. Формула химического состава

вод скв. 1:

$$M6{,}2\ \frac{HCO_3 59 Cl 41}{(Na + K)\,87}$$

Геохимическая среда вод скв. 1 и 2 характеризуется следующими показателями: Eh от —90 до —150 *мв*, pH от 6,4 до 6,6; газовая составляющая (в *мг/л*): H_2S от 22 до 23; CO_2 от 1030 до 1140.

Сероводородно-углекислые воды вскрыты также рядом скважин в Пятигорске, где они известны с 1867 г. в виде естественных источников *под названием «теплосерных». Формула химического состава вод из скв. 2:*

$$M5{,}4\ \frac{Cl_{40} HCO_3 36 SO_4 24}{(Na + K)\,63 Ca 30}.$$

Геохимическая среда вод в ряде скважин имеет следующие показатели: *Eh от —15 до —135 мв, pH от 6,2 до 6,9; газовая составляющая вод* (в *мг/л*): H_2S от 5 до 11, CO_2 от 790 до 1250.

ГИДРОГЕОХИМИЯ ГАЗОВ ЗОНЫ КАТАГЕНЕЗА

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗОНЕ КАТАГЕНЕЗА

Широкие региональные гидрогеохимические исследования, проведенные на территории СССР за последние 10—15 лет, подкрепленные данными глубокого разведочного и опорного бурения, вскрывшего термальные и перегретые газоводные растворы и крупные месторождения природного газа и нефти, значительно расширили наши знания о формировании, распределении и пространственном изменении водорастворенных и спонтанных газов в различных термобарических и геохимических условиях в зоне катагенеза земной коры. Осадочные толщи в этой зоне, как известно, содержат громадное количество газоводных растворов в виде пленочных, поровых, трещинных и пластовых вод. Эти, преимущественно термальные, *газоводные растворы под влиянием тектонических движений опускаются* вместе с вмещающими их породами на значительные глубины и подвергаются воздействию постепенно повышающихся давления и температуры. Поскольку поры осадочных пород обычно заполнены растворами различного состава, весьма вероятно, что влияние изменения термобарических *условий в глубоких частях зоны катагенеза повлечет за собой перераспределение* газов в системе водные растворы $\rightleftarrows$ породы. Известно, что в осадочных толщах задолго до стадии метагенеза, при сравнительно невысоких температуре и давлении в процессе взаимодействия воды и пород, весьма энергично преобразуется вещественный состав пород. Однако процессы термометаморфизма изучены пока недостаточно, так как они совершаются на значительной глубине, не доступной для непосредственного наблюдения. Проблема изучения этих процессов на разных стадиях катагенеза земной коры — сложная комплексная проблема современной гидрогеохимии, охватывающая большой круг вопросов и требующая применения наиболее совершенных методов исследований.

Проявление процессов термометаморфизма в зоне катагенеза зависит от совокупности ряда факторов, к которым можно отнести: наличие закрытых, погруженных на большую глубину геологических структур (центральные части синеклиз, авлакогены, краевые прогибы и впадины с мощным развитием осадочного чехла); присутствие реагирующего вещественного состава органических и минеральных образований (углеводороды, *битумы, карбонатные, сульфидные и другие породы и ассоциации минералов*); соответствующий термобарический режим водовмещающих пород и т. д.

Наиболее интенсивно процессы термометаморфизма могут протекать в зонах глубоких погружений тектонических депрессий, где водонапорные

системы часто перекрыты мощными толщами плотных пород (глины, гипсы, ангидриты и др.), что обусловливает их естественную герметизацию. В этих условиях (высокие температура и давление) при взаимодействии воды и пород энергично проходит преобразование реагирующего вещественного состава с выделением газов и переходом в водные растворы отдельных компонентов пород.

В зоне катагенеза при высоком давлении должны доминировать преимущественно восстановительные процессы. При этом происходит диссоциация высших окислов с образованием низших при удалении кислорода, что также ведет к разрушению комплексных анионных соединений.

Для зоны катагенеза характерны нормально восстановительная и сложно восстановительная геохимические обстановки.

Газоводные растворы нормально восстановительной геохимической обстановки начального катагенеза в закрытых геологических структурах характеризуются относительным застойным гидродинамическим режимом, повышенными температурой (50—100° С) и давлением (200—500 *атм*). В этих условиях формируется преимущественно хлоридный натриево-кальциевый тип вод и рассолов, парагенетически связанный с галогенными фациями. Минерализация вод в условиях платформ обычно увеличивается с глубиной. Так, например, на Русской платформе минерализация термальных вод достигает 300 *г/л*, на Сибирской платформе 400 *г/л*. В толще соленосных отложений минерализация вод достигает предельных величин (около 650 *г/л*).

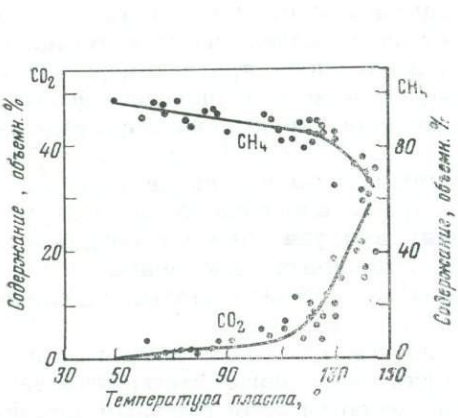
Существуют разнообразные гипотезы о формировании ионно-солевого состава этих рассолов. Некоторые исследователи полагают, что рассолы и вмещающие их породы сингенетичны. Другие считают, что рассолы приносятся извне (просачивание маточных рассолов после садки хлоридов натрия сверху в наиболее глубокие части подземных артезианских бассейнов или же выделение эманаций галогенов снизу, из магмы). Наконец, имеются сторонники воздействия некоторых физических процессов: гравитации ионов, изменения трансляционного движения молекул воды под действием различных ионов в условиях высокого давления и т. п.

С точки зрения авторов настоящей работы соленосность седиментационных водоемов, в которых отлагались осадки, имеет значение основного фактора. Однако накопление хлоридов натрия и кальция в водах с весьма замедленным движением на значительных глубинах и в разнообразных по фациально-литологическому составу вмещающих породах — распространенное явление, и оно должно объясняться физико-химическими процессами (диффузия, гравитация, осмос, ионный обмен, гидратация и др.), характер которых еще нельзя считать достаточно выясненным.

В состав растворенных в водах газов входят преимущественно CH_4 и N_2. Для типичной нормально восстановительной обстановки характерны газы химического происхождения с примесью биогенных и радиогенных газов. Свободный сероводород в составе газов, как правило, не обнаруживается. Воды и рассолы нормально восстановительной обстановки характеризуются следующими показателями: Eh от +100 до —50 *мв*, pH от 5,5 до 7,5.

В областях развития нормально восстановительной геохимической обстановки в закрытых и непромытых структурах или комплексах пород, где доминируют хлоридные натриево-кальциевые рассолы, формируются следующие основные типы газоводных растворов: метаново-азотный, азотно-метановый и метановый.

Газоводные растворы сложно (от нормально до резко) восстановительной геохимической обстановки позднего катагенеза в условиях сильно закрытых структур или комплексов пород характеризуются высокими термобарическими параметрами (Т 100—200° С, $P > 500$ *атм*), хлоридным натриево-кальциевым типом. В отдельных



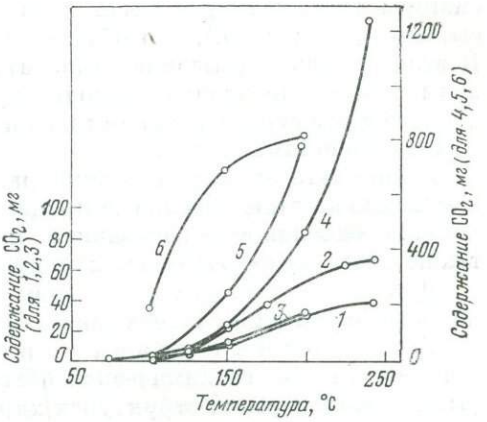


Рис. 31. Содержание углекислоты и метана в подземных водах в зависимости от пластовой температуры мезокайнозойских отложений Предкавказья (по А. В. Щербакову)

Рис. 32. Генерация углекислоты в зависимости от температуры при взаимодействии воды с различными горными породами (по И. Г. Киссину, С. И. Пахомову, 1967)

1 — кальцит; *2* — известняки; *3* — граниты; *4* — доломитизированные известняки; *5* — сарматские глины; *6* — майкопские глины

случаях с глубиной отмечается снижение минерализации вод, при этом *они или сохраняют свой ионный тип, или становятся хлоридно-гидрокарбонатными* натриевыми. Газовая составляющая этих водных растворов включает CH_4, N_2, нейтральные газы, CO_2, H_2S и H_2.

Исследованиями многих ученых установлено, что преобразование органического вещества осадочных пород с выделением в окружающую среду активных в химическом и энергетическом отношениях соединений (CO_2, H_2 и др.) происходит по мере погружения пород и повышения их температуры. Начиная с 110° С в составе водорастворенных газов резко увеличивается содержание углекислоты (рис. 31), а на отдельных участках сероводорода и водорода.

Однако образование свободной углекислоты в таких термодинамических условиях связано не только с изменением органического вещества. *Как показали опыты* Н. И. *Хитарова* (1961), И. Г. *Киссина* и С. И. Пахомова (1967), не менее интенсивно могут видоизменяться и осадочные породы, особенно содержащие карбонаты. Наиболее вероятным процессом, приводящим к образованию углекислоты при взаимодействии карбонатных пород с водой при повышенной температуре (75—250° С), является гидролиз карбонатов (рис. 32). Схематически эти реакции для кальцита и магнезита можно выразить следующими уравнениями:

$$CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows CaOH^+ + OH^- + CO_2;$$
$$2MgCO_3 + H_2O \rightleftarrows Mg_2(OH)_2CO_3 + CO_2.$$

В опыте со сферосидеритом было получено около 2 *г* углекислоты. Образование волластонита при метаморфизме общеизвестно. При этом выделяется большое количество углекислоты. Образование свободной углекислоты можно объяснить также реакциями взаимодействия сернокислых солей (тенардита, мирабилита и др.) и метана при повышенной температуре по уравнению:

$$CH_4 + Na_2SO_4 \rightarrow Na_2S + CO_2 + 2H_2O.$$

Экспериментальные данные подтверждают реальность этой реакции, скорость которой достигает легко обнаруживаемой величины уже при температуре 100° С.

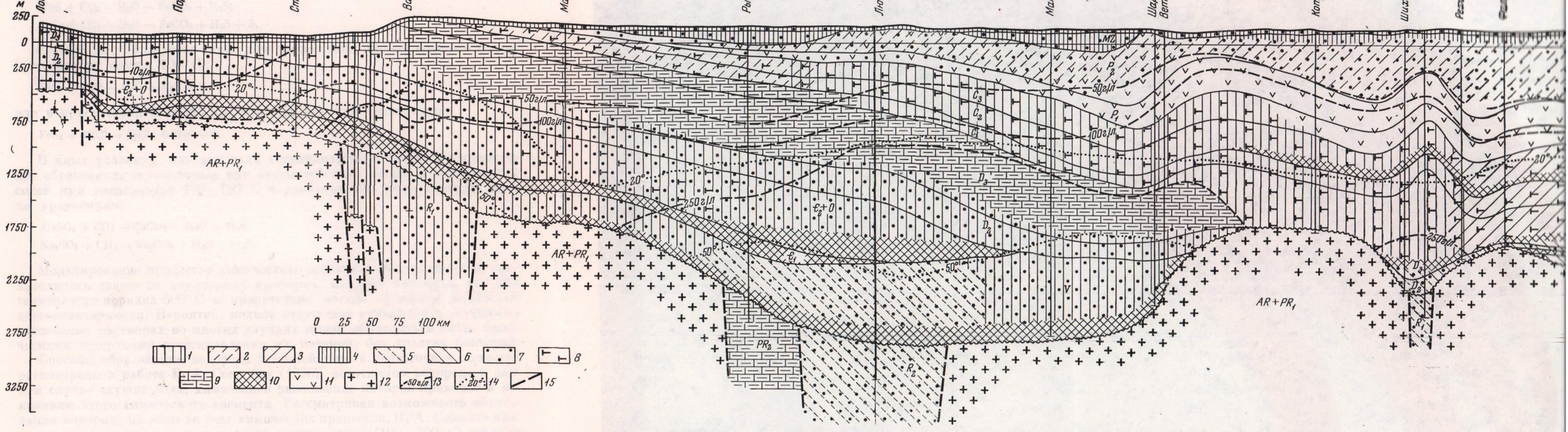


Рис. 30. Газогидрогеохимический разрез по линии Локнс — Валдай — Любим — Краснокамск (по А. В. Щербакову, Н. Д. Козловой)

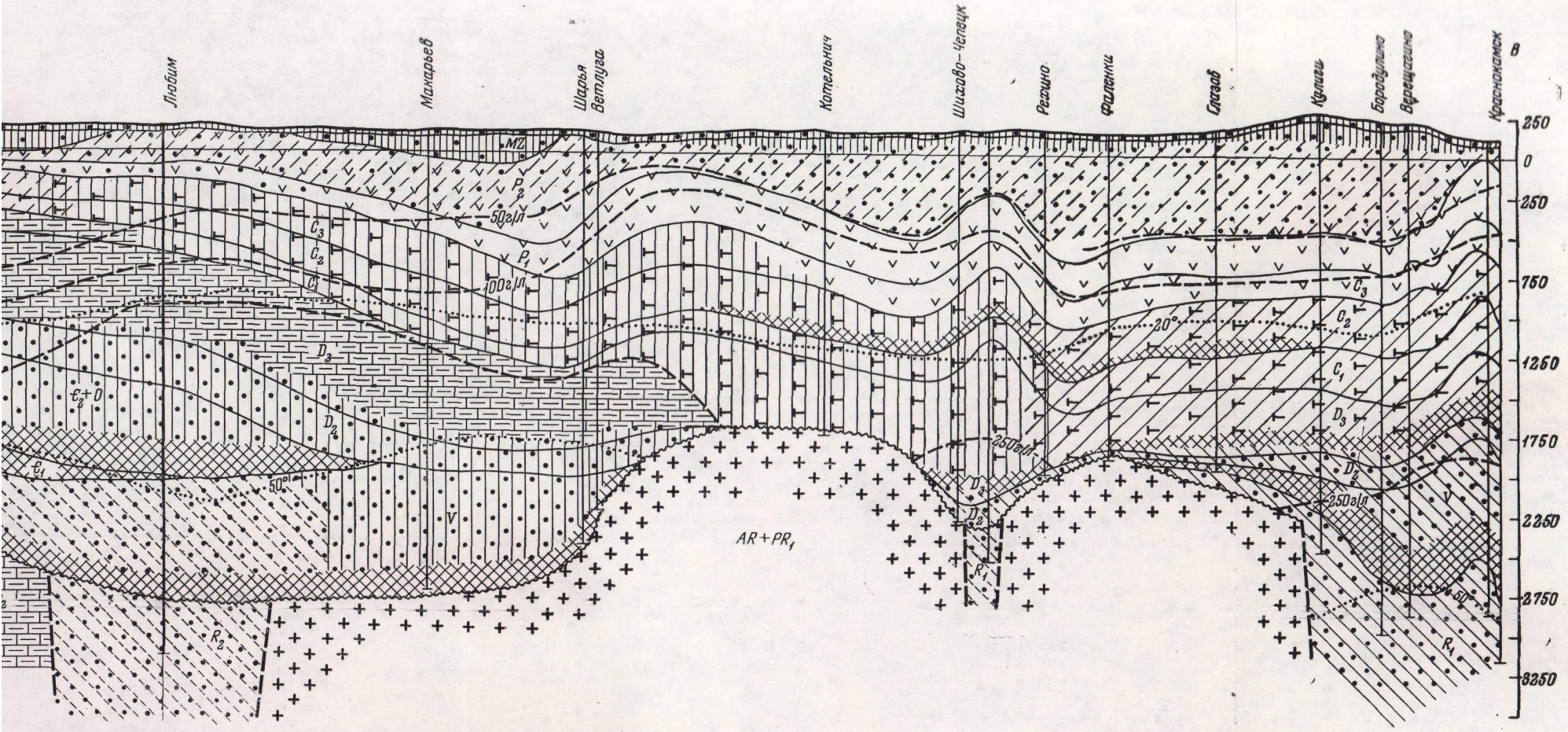
Зона гипергенеза:
1 — азотные воды;
2 — сероводородно-азотные воды;
3 — сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды;
4 — кислородно-азотные воды

Зона катагенеза:
5 — метаново-азотные воды;
6 — азотно-метановые воды

Литология:
7 — водоносная песчано-глинистая толща;
8 — водоносная карбонатная толща;
9 — относительно водоупорная карбонатная толща;
10 — алевролито-глинистая преимущественно водоупорная толща;
11 — гипсо-ангидритовая относительно водоупорная толща;
12 — кристаллические породы фундамента

Дополнительные обозначения:
13 — изолинии минерализации воды, г/л;
14 — изотермы, °С;
15 — тектонические разломы

Заказ № 171



...линии Локнс — Валдай — Любим — Краснокамск (по А. В. Щербакову, Н. Д. Козловой)

Литология:

7 — водоносная песчано-глинистая толща;
8 — водоносная карбонатная толща;
9 — относительно водоупорная карбонатная толща;
10 — алевролито-глинистая преимущественно водоупорная толща;
11 — гипсо-ангидритовая относительно водоупорная толща;
12 — кристаллические породы фундамента

Дополнительные обозначения:

13 — изолинии минерализации воды, *г/л*;
14 — изотермы, °С;
15 — тектонические разломы

Следовательно, при повышенной и высокой температуре в воде в присутствии карбонатов или сернокислых солей и углеводородов могут образовываться значительные количества свободной углекислоты.

Особого внимания заслуживают вопросы изучения генезиса сероводорода и водорода в перегретых водах зоны позднего катагенеза земной коры, где под действием процессов термометаморфизма изменяется вещественный состав органических и минеральных образований. Сила воздействия этих процессов — в их непрерывности и длительности во времени.

Для перегретых газоводных растворов известно несколько схем образования сероводорода чисто химическим путем. Например, при разложении различных сульфидов под действием углекислоты и перегретых вод протекают реакции:

$$FeS + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2S;$$
$$FeS_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2S + S.$$

Сероводород образуется также при разложении пирита водяным паром (температура свыше 100° С):

$$FeS_2 + H_2O \rightarrow FeO + H_2S + S$$

или в присутствии соляной кислоты при высокой температуре:

$$FeS_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S + S.$$

В иных условиях, как показали эксперименты, в автоклаве происходит образование сероводорода при взаимодействии метана и сернокислых солей при температуре 100—150° С и давлении 100 *атм*. Реакция идет по уравнениям:

$$CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + H_2S;$$
$$Na_2SO_4 + CH_4 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + H_2S.$$

Моделирование процессов химического восстановления сульфатов производилось также на аналоговых приборах, которые показали, что при температуре порядка 500° С в присутствии метана сульфаты полностью восстанавливаются. Вероятно, полное отсутствие сульфатов в глубинных газоводных растворах во многих случаях может объясняться чисто химическими процессами восстановления их метаном, без участия бактерий.

Способы образования водорода в земной коре с достаточной полнотой рассмотрены в работе В. А. Соколова (1966); источником водорода в данном случае служит вода, химическое разложение которой приводит к появлению этого химического элемента. Рассматривая возможность образования водорода из воды за счет химических процессов, В. А. Соколов пришел к выводу, что в зоне с высокой температурой (100—200° С) реакции воды с закисью и гидроокисью железа могут приводить к образованию *значительных количеств водорода. Образование водорода при высокой* температуре происходит также путем разложения метана в присутствии воды:

$$2CH_4 + 3H_2O \rightleftarrows CO_2 + CO + 7H_2.$$

В целом вопросы образования в глубоких зонах земной коры больших концентраций углекислоты, сероводорода и водорода и других компонентов газовой составляющей подземной гидросферы осадочных толщ, имеющих большое геохимическое значение, еще далеко не разрешены. Окончательное решение их требует особых региональных исследований с постановкой специальных экспериментов.

В областях развития сложной, преимущественно восстановительной (стерильной), геохимической обстановки позднего катагенеза, в условиях сильно закрытых структур или комплексов пород формируются следующие основные группы газоводных растворов: метановая, углекисло-мета-

Таблица 19

Основные группы природных газоводных растворов зоны катагенеза
по А. В. Щербакову, 1968)

Стадия катагенеза	Геоструктурная обстановка		Динамичность вод	Геохимические условия			Термобарическая обстановка		Общая минерализация вод, г/л	Ионный состав вод	Основные группы газоводных растворов
	степень гидрогеологической раскрытости	характер гидрогеологической раскрытости комплексов пород		геохимическая обстановка	электропотенциал (Eh), мв	pH	температура, °С	давление, atm.			
Начальная	Закрытая структура	Значительная закрытость и залегание между базисами эрозии морских и океанических впадин	Относительно застойный элизионный газоводный режим (подземный сток проявляется в масштабе геологического времени)	Нормально восстановительная (стерильная)	От +100 до —50	От 5,5 до 7,5	50—100	200—500	От 10 до 300, иногда до 650	Cl—Na—Ca, Cl—HCO_3—Na	Метаново-азотная, азотно-метановая, метановая
Поздняя		Повсеместная закрытость и естественная герметичность	Конвективный режим (перенос газоводных растворов происходит благодаря существованию двухфазной системы: вода — газ)	Сложно восстановительная	От +100 до —350	От 5 до 8,5	100—200	Более 500	От 15 до 300	Cl—Na—Ca, Cl—Ca, Cl—HCO_3—Na	Метановая, углекисло-метановая, сероводородно-углекисло-метановая, водородно-метановая

новая, сероводородно-углекисло-метановая и водородно-метановая. В табл. 19 охарактеризованы основные типы природных газоводных растворов зоны катагенеза.

ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НОРМАЛЬНО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ

В газоводных растворах осадочного чехла земной коры, находящихся в нормально восстановительной геохимической обстановке, наблюдается закономерное изменение содержания основных газовых компонентов — углеводородов и азота, в зависимости от их концентрации и интенсивности рассеивания во времени.

Метаново-азотные воды наиболее широко развиты на докембрийских платформах, т. е. платформах завершающего (геосинклинального) этапа байкальской складчатости, со слабо проявляющимися неотектоническими движениями. Эти воды прослеживаются в осадочной толще нижнего протерозоя и палеозоя Восточно-Европейской платформы, в рифейских грабенообразных прогибах (Пачелмский, Вятский авлакогены, грабены Московской синеклизы, Припятский прогиб) и на юге Сибирской платформы. О том, что многие из этих структур закончили свое активное развитие в верхнем рифее, т. е. на байкальском этапе, говорит и характер рельефа фундамента. Так, например, в центральных частях Восточно-Европейской платформы уклоны поверхности фундамента незначительны, от 2 *м/км* по оси до 5—10 *м/км* на бортах прогибов. Глубинный тепловой поток составляет $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ *кал/см*^{2}*·сек*.

Азотно-метановые воды, с преобладанием метана над азотом, наиболее широко распространены на докембрийских платформах с интенсивными тектоническими подвижками в течение герцинского и альпийского этапов (Волго-Уральская антеклиза, восточный склон Воронежского свода, осложненный Доно-Медведицкими и Саратовскими дислокациями, Ангаро-Ленская синеклиза, Днепровско-Донецкий авлакоген). Мобильные зоны этих регионов, часто унаследованные от допалеозойского этапа, продолжали развиваться в палеозое и мезокайнозое с различной интенсивностью. Их оживление сопровождалось дифференциальными движениями отдельных блоков и излиянием лав. Эффузивная деятельность была преимущественно кратковременной, слабо выраженной, сопровождалась выделением газоводных растворов и способствовала не только быстрому накоплению и захоронению органического вещества, но и его превращению в углеводороды. Глубинные газоводные растворы приносили с собой некоторое количество тепла и, смешиваясь с подземными водами, создавали активную химическую обстановку для углеводородных превращений. Эффузивы основного состава в протерозое — среднем палеозое не представляют собой формации, аналогичной триасовым траппам Сибирской платформы или южноафриканским долеритам формации Карру, а образуют локальные тела.

Определенную роль в газонасыщении азотно-метановых вод играла, возможно, и дальняя струйная миграция углеводородов на платформу из прогибов, таких, как Предуральский, Прикаспийская синеклиза и др.

Метановые воды характерны для предгорных и межгорных впадин альпийского этапа тектогенеза, для эпигерцинских платформ с завершающим этапом герцинской складчатости и испытывающим значительные неотектонические подвижки, а также для древних перикратонов, т. е. окраинных частей платформ, втянутых в погружение во время развития примыкающих к ним геосинклиналей: краевых частей Восточно-Европейской платформы (Прикаспийская синеклиза, Предуральский, Причерноморский и другие прогибы) и Сибирской платформы (Приверхоянский прогиб). В этих регионах метановые воды формируются в результате интенсивных процессов генерации углеводородов.

Установлено, что решающее значение в образовании метана и его газообразных гомологов имеют органические вещества, находящиеся в наиболее благоприятных условиях для термокаталитического превращения. На древних платформах этим условиям отвечают пласты глинистых, карбонатно-глинистых, а в отдельных случаях и карбонатных пород преимущественно нижнего палеозоя, среднего и верхнего девона, сформировавшиеся во внутриплатформенных впадинах, удаленных от главных источников сноса терригенного материала. На эпигерцинских плитах это в основном юрские и нижнемеловые, преимущественно глинистые отложения, содержащие наибольшее количество восстановленной нейтральной части рассеянного органического вещества, находящегося на длиннопламенной и газовой стадиях метаморфизма. Азот и углеводороды, образующиеся при разрушении органического вещества, накапливаются в воде, будучи химически слабоактивными газами, тогда как химически активная углекислота, образующаяся одновременно с ними, расходуется на реакции с карбонатами и др.

Основной тенденцией в эволюции метановых вод, от молодых к древним, на различных этапах геологического развития платформы является вытеснение седиментационных вод инфильтрационными, снижение интенсивности генерации углеводородов вследствие невосполнимости исходного органического вещества и изменения термобарических условий, дегазация углеводородов, генерация биогенного и радиогенного азота, уменьшение общей газонасыщенности и др.

На молодых платформах скорость образования углеводородных газов при прогрессирующем погружении отложений превышает рост сорбционной емкости пород и насыщающей их воды и превалирует над скоростью диффузионного рассеивания. Обособление газа в виде свободной фазы является здесь вторичным. На древних платформах, где залежи нефти и газа находятся в состоянии геохимического равновесия с окружающими водами или в стадии сдвига этого равновесия за счет механического и биохимического воздействия водной фазы, повышенная газонасыщенность вод, напротив, указывает на вторичные процессы рассеивания газа из залежей.

Размеры углеводородных ореолов вокруг залежей ограниченны. В хорошо проницаемых песчаниках ($D = 10^{-6}$ *см*^{2}/*сек*) концентрации углеводородов порядка 10% от исходной величины могут быть встречены на расстояниях от 1,5 (при величине диффузии $50 \cdot 10^6$ лет) до 4,5 *км*, если диффузия продолжается в течение 300 млн. лет. В плотных породах ($D = 10^{-9}$ *см*^{2}/*сек*) дальность диффузии сокращается до десятков и первых сотен метров. Расчеты диффузионного перераспределения углеводородов проведены А. И. Чистовским (1965) для условий неустановившегося потока, при допущении одномерной диффузии в однородной среде с постоянной концентрацией на контуре. Движение пластовых вод создает фильтрационную диффузию, скорость которой на несколько порядков превышает скорость молекулярной диффузии (Смирнов, 1971). При движении вод со скоростью хотя бы несколько сантиметров в год углеводородный ореол вокруг залежей становится резко асимметричным и со стороны движения потока практически исчезает (лобовой и тыловой эффекты). Через водоупоры с диффузионной проницаемостью $n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-9}$ *см*^{3}/*сек* влияние залежи (по данным макроанализа) ощущается на расстоянии 50—100 *м* (Зайдельсон, 1969).

Метаново-азотные воды

На древних платформах метаново-азотные воды и рассолы прослеживаются во внутренних, наиболее погруженных частях плит вплоть до кристаллического фундамента. Наиболее развиты они на Русской плите, в нижней части осадочной толщи, в рифейских авлакогенах (Пачелмском и Вятском), в наиболее опущенных ри-

фейских блоках Московской синеклизы, а также в Мезенской и Волго-Камской впадинах и приподнятых сводах Волго-Уральской антеклизы. Мощности зоны этих вод изменяются от 200 до 1000 *м*.

Содержание газов, растворенных в метаново-азотных водах Русской плиты, изменяется в среднем от 100 до 300 *мл/л*, редко достигая 500—550 *мл/л*. Среди растворенных газов преобладает азот (50—85%; табл. 20). При этом количество биогенного азота достигает 92%, или 150 *мл/л*; количество атмогенного азота, поступающего с инфильтрационными водами, не превышает 20 *мл/л*.

Содержание углеводородов в составе метаново-азотных вод изменяется от 10 до 49%, чаще от 10 до 25% или от 150 до 250 *мл/л*. Гомологи метана составляют обычно менее 1%, количество гелия 0,3—1,7%, аргона 0,1— 0,4%.

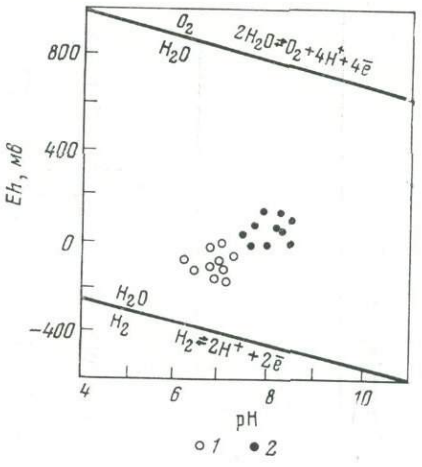


Рис. 33. Изменение Eh и pH в метаново-азотных и азотно-метановых водах Русской плиты

1 — воды Волго-Уральской антеклизы; *2* — воды Московской синеклизы

Геохимическую среду метаново-азотных вод определяют следующие показатели: Eh от +100 до —150 *мв*; pH 4—7,5 (рис. 33). Ионно-солевой состав их хлоридный натриево-кальциевый (см. табл. 20). По содержанию солей это — рассолы, минерализация которых изменяется от 35 до 200 *г/л* на склонах крупных депрессий в окраинных частях Восточно-Европейской платформы и до 250—300 *г/л* в рифейских грабенообразных прогибах и на Волго-Уральской антеклизе.

Из специфических компонентов в метаново-азотных водах присутствуют в незначительных количествах водорастворенные органические вещества— 0,35—20 *мг/л* (из них фенолы нелетучие до 3,7 *мг/л*, фенолы летучие до 0,73 *мг/л*, а также аммоний от 30 до 100 *мг/л* и др. Они переходят в подземные воды преимущественно при деструкции органического вещества пород. Лишь в водах, контактирующих с нефтяными и газовыми залежами, содержание их резко возрастает ($C_{орг}$ до 400 *мг/л*, NH_4^+ до 170 *мг/л*), характерны также большие концентрации двухвалентного железа (до 100—170 *мг/л* при pH 6—6,5). Нафтеновые кислоты содержатся в малых количествах (до 4,3 *мг/л*) ввиду их слабой растворимости в хлоридных натриево-кальциевых водах.

В Пачелмском авлакогене и наиболее погруженных грабенах Московской синеклизы (Валдайском, Солигаличском, Московском и др.) метаново-азотные воды повышенной температуры (50—100° С) распространены в мощном (1—2 *км* и более) рифейско-вендско-нижнекембрийском водоносном комплексе, а также в отложениях среднего кембрия и нижнего-среднего ордовика, мощностью до 200 *м*. От вышележащих отложений среднего-верхнего палеозоя и мезозоя они изолированы относительно водоупорным среднедевонским комплексом пород. Метаново-азотные воды в нижнем додевонском водоносном комплексе имеют локальное распространение, приурочиваясь к отдельным прослоям или линзам, преимущественно песчаных отложений воронской свиты пачелмской серии рифея и гдовского горизонта валдайской серии венда (редкинская свита).

Для пород редкинской свиты и отчасти веденяпинской и воронской свит характерно присутствие в отдельных прослоях органического вещества и глауконита, а также пиритизация и зеленовато-серая окраска пород, указывающие на преимущественно восстановительные условия осадко-

Таблица 20

Термогеохимическая характеристика метаново-азотных вод центральных частей Восточно-Европейской платформы

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Московская синеклиза						
Ярославская область, г. Рыбинск, скв. 5	1953—1968	ϵ_2^{ts}	55,5	—	118,7 / 0,18	$N_2 71\ CH_4 + TY24\ M286\ \frac{Cl100}{(Na+K)67\ Ca20\ Mg13}$
г. Некрасов, скв. 3	2017—2047	ϵ_2^{ts}	52,8	<7 / —	84,5 / 0,13	$N_2 85\ CH_4 + TY11\ H_2 1\ M289\ \frac{Cl100}{Na77\ Ca17\ Mg6}$
г. Данилов, скв. 1	2966—3083	Алевролиты, песчаники R_2 (пачелмская серия)	94	—	11,60 / 0,7	$CH_4 71\ N_2 21\ TY8\ M282\ \frac{Cl100}{(Na+K)67\ Ca20\ Mg13}$
г. Данилов, скв. 1	2134—2153	ϵ_1	60	—	109,2 / 0,14	$N_2 62\ CH_4 + TY33\ CO_3 4\ H_2 1$ —
г. Переславль-Залесский, скв. 1р	2041—2062	Песчаники, алевролиты PR_3	34	5,7 / —102	95,4 / 0,11	$N_2 81\ CH_4 + TY14\ M243\ \frac{Cl100}{(Na+K)52\ Ca36\ Mg13}$
г. Любим, скв. 3	3102—3118	R_2	38		216,9 / 0,26	$N_2 79\ CH_4 + TY15\ M271\ \frac{Cl99,4}{Ca73\ Na25,7\ Mg1\ K0,3}$
Московская область, г. Москва, Боенская скв. 2	1138—1400	$\epsilon_1 + D_2^{gv}$	31	6,5 / —68	84,2 / 0,14	$N_2 77\ CH_4 + TY9\ H_2 12\ M218\ \frac{Cl100}{(Na+K)74\ Ca18\ Mg8}$
с. Поварово, *опорная скважина*	1758—1780	$R + \epsilon$	40	7,7 / —	—	$CO_2 41\ CH_4 + TY27\ N_2 29\ H_2 3\ M264\ \frac{Cl100}{(Na+K)84\ Ca11\ Mg5}$
Новгородская область, Ильменская площадь	816—845	Песчаники, D_2	—	—	120,7 / 0,16	$N_2 49\ CH_4 + TY47\ M116\ \frac{Cl100}{(Na+K)71\ Ca19\ Mg10}$

Таблица 20 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	$t°$, °С	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Смоленская область, г. Ярцево	1026—1037	Песчаники, алевролиты PR_3	27	—	22,1 / 0,03	$N_283\ CH_4 + TY12\ CO_22\ M139\ \frac{Cl98SO_42}{(Na+K)80\ Ca15\ Mg5}$
Калининская область, Редкино, скв. 2	1198—1202	Песчаники, алевролиты, $Є_1$	16	—	—	$N_267\ CH_4 + TY17\ CO_216\ M211\ \frac{Cl100}{(Na+K)80\ Ca14\ Mg5}$
Московская область, г. Коломна, скв. 40	858—859,5	$D_3^{sc_1}$	—	—	234,4 / —	$N_284\ CH_4 + TY9\ H_24\ M89\ \frac{Cl98\ SO_42}{Na70\ Ca19\ Mg10\ K1}$
Пачелмский прогиб						
Рязанская область, Тумская площадь, скважина	1500—1512	R	43	—	75,3 / 0,07	$N_286\ CH_4 + TY13\ H_21$ —
Рязань, скв. 30	1724—2906	Песчаники, R	~38	5,3 / —	—	$N_2(CH_4?)\ M250\ \frac{Cl100}{(Na+K)54\ Ca33\ Mg13}$
Воронежский свод (Хоперская моноклиналь)						
Тамбовская область, г. Инжавино, скважина	935—950	Песчаники D_2	—	—	— / 0,04	$N_282\ CH_4 + TY14\ CO_23\ M120\ \frac{Cl100}{(Na+K)59\ Ca28\ Mg13}$
Воронежская область, Ильменская площадь, скважина	816—845	Песчаники, алевролиты, D_2	—	—	120,7 / 0,14	$N_249\ CH_4 + TY47\ H_21\ M116\ \frac{Cl99}{(Na+K)71\ Ca19\ Mg10}$

накопления. Общее содержание органического вещества в глинах веденяпинской свиты составляет 8—10%. В отложениях нижнего палеозоя содержание общего $C_{орг}$ значительно меньше.

Накоплению органического вещества в толще гдовских и других отложений способствовали удаленность источников сноса и относительно глубоководный характер бассейна, на что указывает большое количество глинистых прослоев.

Газонасыщенность азотно-метановых вод вендско-рифейского и нижнекембрийского водоносных комплексов невысокая и изменяется от 84 до 216 *мл/л* (Мухин, 1970), лишь в отдельных скважинах достигая 500—1160 *мл/л* (скв. 1 в г. Данилове). Коэффициент газонасыщения, представляющий собой отношение общей упругости растворенных газов к гидростатическому давлению, обычно изменяется от 0,1 до 0,2. В вышележащем кембрийско-среднедевонском комплексе повышенное содержание углеводородов наблюдается лишь на участках, примыкающих к полосе выклинивания нижнекембрийских водоупоров в результате разгрузки вод из рифейско-вендско-нижнекембрийского водоносного комплекса (г. Решма, г. Владимир, с. Поварово, г. Редкино, г. Старица). О восходящем движении вод из более глубоких горизонтов свидетельствуют положительные геотермические аномалии. Повышенные температуры по сравнению с фоновыми наблюдаются в Рыбинской скважине на глубине 1900—2000 *м* (55,5° С) при более низком значении температур на этих глубинах (Переславль-Залесский 34° С; Ярославль 47,5° С; Любим 49° С и др.).

Слабая газонасыщенность метаново-азотных рассолов и незначительное количество метана (обычно 7—50 *мг/л*, редко до 350 *мг/л*; скв. 1 в г. Данилове, интервал 2894—2920 *м*) объясняются палеогидрогеологическими условиями развития региона, глубоким промывом структур на инфильтрационном этапе.

Наиболее интенсивное замещение сингенетичных минерализованных морских вод верхнекембрийско-ордовикского и в меньшей степени вендско-рифейского водоносных комплексов инфильтрационными водами происходило с конца ордовика в течение силура и до нижнего девона, т. е. на протяжении более 100 млн. лет. В дальнейшем с конца палеогена гидравлическая связь подземных вод рифейско-нижнекембрийского водоносного комплекса с пресными водами Балтийского кристаллического щита, Воронежской и Белорусской антеклиз и Токмовского свода вновь способствовала снижению их минерализации и температуры и уменьшению количества водорастворенных углеводородов. Об охлаждении вод в пределах описываемых комплексов пород, подвергающихся воздействию гипергенных факторов, говорят повышенные геотермические ступени (56,5—58 *м*) в г. Любиме (скв. 3, 3102 *м*) и Переславле-Залесском (скв. 1, 2190 *м*). Несмотря на замедленные скорости движения вод в рифейско-вендско-нижнекембрийском и средне-верхнедевонском комплексах, близкие к величинам 2—4 *см/год* (Якобсон, 1970), в геологическом аспекте происходит значительный перенос растворенных в воде газообразных углеводородов. Помимо этого существенное влияние оказывают другие процессы, например диффузия растворенных газов.

В Вятском авлакогене азотно-метановые воды прослеживаются тоже в основании осадочной толщи — в терригенном комплексе девона, максимальная мощность которого составляет 623 *м* (г. Советск). Этот комплекс представлен отложениями эйфельского и живетского ярусов нижнефранского подъяруса девона, подстилающимися песчано-глинистой бавлинской толщей. Водоносные горизонты в отложениях терригенного девона приурочены к выдержанным по простиранию пластам песчаников, которые разобщены алевролитами и реже известняками. По данным скважин в Сырьянах, Советске и Верхошижемье, минерализация хлоридных натриево-кальциевых вод составляет 220—269 *г/л*. Коэффициент метаморфизации вод девонского комплекса, контактирующих с нефтью, 0,67 (Мухин, 1970).

Незначительная газонасыщенность вод (162—313 *мл/л*) обусловливает низкую общую упругость растворенных газов.

Помимо широкого распространения азотно-метановых вод в Московской синеклизе, Пачелмском и Вятском авлакогенах, они насыщают нижнюю протерозойско-девонскую терригенную толщу в Мезенской впадине и прослеживаются на опущенных участках Воронежского свода, примыкающих к Прикаспийской моноклинали и по существу относящихся к Прикаспийскому нефтегазоносному бассейну или Пачелмскому прогибу.

Метаново-азотные воды со значительно большим содержанием углеводородов (25—50%) локально распространены в терригенном комплексе девона на приподнятых участках фундамента Волго-Уральской антеклизы: северном склоне южного купола Татарского свода (в зоне Нижнекамских или Грохано-Елабуго-Бондюжских дислокаций), на Коми-Пермяцком и Жигулевско-Пугачевском сводах, а также в Верхнекамской впадине и др. (табл. 21). Наиболее полные разрезы толщи приурочены к впадинам и склонам сводов. В указанных районах эти образования залегают непосредственно на кристаллических породах.

Метаново-азотные воды приурочены к выдержанным по простиранию пластам песчаников, которые перемежаются с алевролитами, аргиллитами и реже с известняками (пашийский горизонт) живетского (муллинский, старооскольский, воробьевский горизонты) и эйфельского ярусов. Здесь преобладание биогенного азота над метаном вызвано относительным усилением водообмена с вышележащими водоносными горизонтами, вследствие отсутствия во многих районах верхнедевонского (кыновского) водоупора, залегающего выше пашийских отложений и выделяемого в пределах глинистой части нижнещигровских слоев. Кыновский горизонт образует здесь единый водоносный комплекс с пашийскими песчаниками (Бондюжская, Усть-Икская, Яблоновооврaжная, Жигулевская площади и др.).

Инфильтрационный водообмен в этих отложениях был наиболее интенсивным в конце намюрского века, когда вся восточная часть Восточно-Европейской платформы представляла собой сушу, а также в конце нижней перми и начиная с конца мела в течение палеогена и нижнего неогена до акчагыльской трансгрессии. Зона активного водообмена на сводах, охватывающая отложения палеозоя до 800 *м* мощности, наиболее ярко выражена в районе Нижнекамских дислокаций. Об этом свидетельствуют повышенные мощности закарстованных пород нижней перми и карбона.

Метаново-азотные воды, кроме того, распространены в терригенных отложениях низов венда (верхнебавлинская серия) и среднего-верхнего девона на вершинах Пермского и Башкирского сводов (Яринская и Старо-Петровская площади), на восточном склоне северной вершины Татарского свода (Ижевск) и в Верхнекамской впадине: в районе Ножовского купола (Ножовская площадь, см. табл. 21), Красноярского вала (Бородулинская, Киенгопская площади) и др.

Газонасыщенность вод невысокая (200—400 *мл/л*; Табаксблат, 1967). Азот в составе водорастворенных газов на 80—90% биогенного генезиса. Содержание гелия менее 1% (обычно 0,3—0,7%), аргона 0,2—0,4%. Минерализация вод достигает 320 *г/л*. В полосе сочленения Верхнекамской впадины и Татарского свода (структуры Покровская, Граховская, Архангельская, Нылгинская, Областновская) наблюдается относительно невысокий метаморфизм вод терригенного девона. Снижение метаморфизма вод в Верхнекамской впадине и повышенное содержание азота в ней связаны с водообменом на выступах фундамента, где кыновский водоупор частично размыт в течение древних инфильтрационных этапов (фаменский и турнейский гидрогеологические циклы). Кроме того, усиление водообмена происходило в зоне Удмуртского регионального разлома в течение альпийского орогенного этапа. Вдоль разлома фиксируется полоса пьезометрических минимумов, образовавшаяся в результате

Таблица 21

Термогеохимическая характеристика метаново-азотных вод восточной части Русской плиты

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Вятский авлакоген						
Кировская область, г. Сырьяны, скв. 6	2182—2192	Алевролиты, песчаники D_3^{psh}		—	313 / —	$N_2 91\ CH_4 + TY9\ M220 \frac{Cl100}{(Na+K)67\ Ca26\ Mg7}$
То же, скв. 17	1588—1599	Песчаники, алевролиты, D_3^{kn}		—	162 / —	$CH_4 + TY50\ N_2 48\ M239 \frac{Cl99}{(Na+K)\,51\ Ca35\ Mg11}$
с. Верхошижемье, скв. 20	2100—2140	Песчаники, алевролиты, D_3^{psh}	36	—	>294 / —	$N_2 80\ CH_4 + TY17\ M231 \frac{Cl100}{(Na+K)\,70\ Ca23\ Mg7}$
Коми АССР, с. Кажим, опорная скважина	2556—2572	Песчаники, R	66	5,3 / —68	—	$N_2\ CH_4\ M237 \frac{Cl100}{(Na+K)\,71\ Ca22}$
Жигулевско-Пугачевский свод						
Куйбышевская область, Жигулевская площадь, скв. 2	1820—1826	D_2^2	48 / —	—	256 / 0,34	$N_2 55\ CH_4 + TY44\ M272 \frac{Cl100}{(Na+K)\,63\ Ca31\ Mg6}$
Яблоновый Овраг, скв. 45	1516—1580	D_3	—	—	—	$N_2 60\ CH_4 + TY37\ M259 \frac{Cl100}{(Na+K)\,76\ Ca18\ Mg6}$
Татарский свод						
Татарская АССР, Елабужская площадь, скв. 131	1533—1540	$D_3^{1\,psh}$	10,5 / —	6,2 / —108	388 / 0,5	$N_2 68\ CH_4 + TY31\ M264 \frac{Cl100}{(Na+K)\,73\ Ca21\ Mg6}$
Бондюжская площадь, скв. 57	1591—1593	$D_3^{1\,psh}$	—	5,5 / —	273 / 0,42	$N_2 73\ CH_4 + TY27\ M265 \frac{Cl99}{(Na+K)\,74\ Ca19\ Mg7}$

Таблица 21 (продолжение)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH, Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Усть-Икская площадь, скв. 76	1516—1518,4	$D_3^{1\,kn}$	34	5,92	275	$N_2 69\ CH_4 + TY30\ M275 \frac{Cl100}{(Na+K)72\ Ca21\ Mg7}$
			—	—138	0,4	
Удмуртская АССР, Ижевская площадь, скв. 164	2002—2005	Песчаники, R_3		5,3		$N_2 73\ CH_4 + TY26\ M253 \frac{Cl100}{(Na+K)70\ Ca23\ Mg7}$
				—		
Верхнекамская впадина						
Ножовская площадь, скв.	2193—2201	Песчаники, D_3^{psh}	41	4,2	290	$N_2 68\ CH_4 + TY31\ H_2\ M278 \frac{Cl100}{(Na+K)57\ Ca35\ Mg8}$
			—	—	0,33	
Башкирский свод						
Башкирская АССР, Старопетровская площадь, скв. 7	1831,5—1834	D_{2-3}	—	—	—	$N_2 76\ CH_4 23\ M282 \frac{Cl100}{(Na+K)52\ Ca43}$
Мелекесская впадина						
Татарская АССР, Бугровская площадь, скв. 12	1850—1860	Песчаники, алевролиты, D_2^2	—	5,55	111,3	$N_2 70\ CH_4 + TY29\ M276 \frac{Cl100}{(Na+K)66\ Ca27\ Mg7}$
				—	0,25	
Серноводско-Абдулинская впадина						
Куйбышееская область, Сосновская площадь, скв. 121	2994—3014 и 3174—3177	Песчаники, R	~70	—	—	$N_2 52\ CH_4 43\ H_2 5\ M209,5 \frac{Cl99,9}{Ca46\ (Na+K)45\ Mg9}$

скрытой разгрузки вод терригенного девона. С этой зоной связаны повышение водообильности пород терригенного девона и месторождения нефти.

Метаново-азотные воды обычно связаны или с непромышленными залежами нефти (Сырьянская площадь в Вятском авлакогене), или с небольшими промышленными залежами (Бондюжская, Архангельская) на северной вершине Татарского свода и в Верхнекамской впадине. Нефть этих залежей обладает большой плотностью в пластовых условиях (до 0,85 *г/см*^{2} при температуре 35°С) и высоким содержанием серы (2,2—2,6%).

Помимо описанных выше основных районов развития метаново-азотных вод во внутренних зонах Русской плиты, они локально встречаются на Восточно-Европейской платформе выше кыновского водоупора, в водоносном комплексе карбонатных отложений верхнего девона и турнейского яруса нижнего карбона, преимущественно в контуре нефтяных и газовых залежей. В аналогичных условиях метаново-азотные воды развиты на Сибирской платформе в карбонатно-галогенных отложениях кембрия, выше области повсеместного распространения азотно-метановых вод протерозойско-нижнекембрийского карбонатно-терригенного комплекса.

Локальное развитие метаново-азотных вод вплоть до фундамента наблюдается в окраинных частях древних платформ (Днепровско-Донецкий, Припятский, Причерноморский прогибы) и на склонах крупных депрессий эпигерцинских плит (Западно-Сибирская, Амударьинская и др.).

Наиболее характерным примером является Припятский прогиб. Метаново-азотные воды прослежены в его северо-восточной части, в подсолевых и местами межсолевых терригенно-карбонатных отложениях наиболее глубоких частей депрессии. В подсолевом комплексе водоносны терригенные отложения среднего и верхнего девона, а также карбонатные породы верхнего девона (средне- и верхнефаменский подъярусы). В составе водорастворенных газов подсолевого комплекса присутствуют (объемн.%): азот от 51 до 75, углекислый газ от 22 до 49, водород до 17, гелий до 0,85, аргон до 0,17 (Вадецкий и др., 1972). Наибольшая концентрация растворенных газов в Речицкой депрессии отмечена на Речицко-Тишковско-Осташковском валу, ограниченном на севере региональным Речицким разломом, протяженностью 180 *км*, с амплитудой 1,5—1,7 *км* (время его возникновения — конец среднего девона). Газонасыщенность вод изменяется от 130 (Малынская площадь, скв. 1, интервал глубины 3316—3322 *м*) до 220 *мл/л* (Давыдовская площадь, скв. 5, интервал 3110—3118 *м*). Давления насыщения невысокие (40—80 *кг/см*^{2}), а коэффициенты газонасыщения не превышают 0,1—0,27.

Местами в межсолевом задонско-елецком карбонатном комплексе, в контуре нефтяных залежей, вскрыты азотно-метановые воды. Газонасыщенность их до 600 *мл/л*, давление насыщения до 200 *атм*, коэффициент газонасыщения до 0,7 (Давыдовская площадь, скв. 7, интервал глубины 2840—2848 *м*). Характерно, что состав газа и газонасыщенность не изменяются на расстоянии до 1,5 *км* от залежи (Вадецкий и др., 1972).

Минерализация вод в подсолевом комплексе, по данным скважин Речицкой площади, в интервале глубин от 2917 до 3005 *м* изменяется от 352 до 391 *г/л*, в межсолевом комплексе — от 327 до 333 *г/л*. Воды подсолевой толщи хлоридные кальциево-натриево-магниевые с преобладанием кальция (56 экв.% от суммы катионов), с большим содержанием магния (16 экв.%), pH 2,5—8,1, температура 60° С. Из специфических компонентов присутствуют (в *мг/л*): NH_4 6—29; $C_{орг}$ 2—10; $N_{общ}$ 0,34 —1,43; устойчивые формы азота 0,24—1,0; подвижной азот 0,1—0,4 (Лавров, Шаповал, Маркова и др., 1968).

Метаново-азотные воды подсолевого комплекса контролируют легкие нефти с малым содержанием серы (0,2—0,35%), тогда как в южной части прогиба, в Ельской депрессии, нефти в соленосной елецко-лебедянской толще — тяжелые высокосернистые (5,4% серы).

Азотно-метановые воды

Азотно-метановые воды широко распространены на древних платформах, имеющих архейско-нижнепротерозойский и рифейский возраст складчатого фундамента. В восточной части Русской плиты эти воды развиты в основном на юго-востоке Волго-Уральской антеклизы и в Приволжской моноклинали. В этих регионах наиболее ярко проявились тектонические субмеридиональные и субширотные движения, активизировавшиеся в рифейский, каледонский, герцинский и альпийский этапы складчатости и оказавшие существенное влияние на образование водорастворенных газов и их последующую миграцию.

Примером таких субмеридиональных глубоких разломов являются Акташский, Покровский, Сокский и Боровский. По данным глубокого бурения, в рельефе фундамента с этими разломами связаны узкие прогибы. Так, например, в Акташской зоне дизъюнктивных нарушений выявлен узкий (1,5—3,0 *км*) прогиб, глубиной 60—70 *м* и протяженностью около 70 *км* (рис. 34). По своему происхождению он является подобием Вятского авлакогена (Козлов, 1963). Оживление мобильных зон, аналогичных Акташской, произошло в начале верхнего девона. Оно сопровождалось кратковременной слабо выраженной эффузивной деятельностью и выделением гидротермальных растворов, что способствовало как быстрому накоплению и захоронению органического вещества, так и интенсивной последующей генерации углеводородов в осадочной толще.

Примером региональных глубинных разломов субширотного направления, с наиболее интенсивными неотектоническими подвижками на альпийском этапе, являются Жигулевский и Серноводско-Большекинельский разломы, протяженностью до 300 *км*, и менее значительные протяженностью до 80 *км*: Красноярско-Хилковский, Мухановский, Кулешовский, Южно-Волжский и другие. На поверхности фундамента им соответствуют уступы с амплитудой от нескольких сотен метров до 2—3 *км* (Валяев, 1970). С подобными разломами, активизировавшимися в альпийский этап, по-видимому, связана локальная миграция газов из фундамента, особенно активно происходившая в конце плиоцена, в послеакчагыльское время, и продолжающаяся на современном этапе. Молодой возраст миграционных процессов подтверждается нахождением залежей нефти и газа в зоне значительного водообмена с земной поверхностью (на Коробковской структуре-блоке Доно-Медведицких дислокаций). Здесь залежи углеводородов приурочены к хлоридным водам с пониженной минерализацией (1—5 *г/л*).

В восточной части Русской плиты азотно-метановые воды распространены преимущественно в терригенном комплексе верхнего и среднего девона, состоящем из отложений франского (пашийский горизонт), живетского (муллинский, старооскольский, воробьевский горизонты) и частично эйфельского ярусов. Общая мощность отложений терригенного девона изменяется от 50—100 *м* на вершинах сводов до 200—250 *м* на их склонах и в Приволжской моноклинали, увеличиваясь до 630 *м* в Бузулукской впадине и на южном склоне Жигулевско-Пугачевского свода. Отложения живетского и эйфельского ярусов распространены в прогибах, выклиниваясь к уступам фундамента. В отложениях терригенного девона водоносны обычно выдержанные по простиранию песчаники, разобщенные алевролитами, аргиллитами, реже известняками.

На юго-востоке, на Башкирском своде, они распространены, кроме того, в вышележащем карбонатном комплексе пород до кровли доманикового горизонта среднефранского яруса. Водоносны прослои известняков, реже песчаников. На юго-западе, на Хоперской моноклинали, азотно-метановые воды постепенно переходят во все более низкие горизонты терригенного девона, а в г. Борисоглебске на глубине 568 *м* отмечаются лишь в карбонатных отложениях эйфельского яруса (табл. 22). В наиболее глубоких депрессиях — Серноводско-Абдулинской и, возможно, Бузулукской —

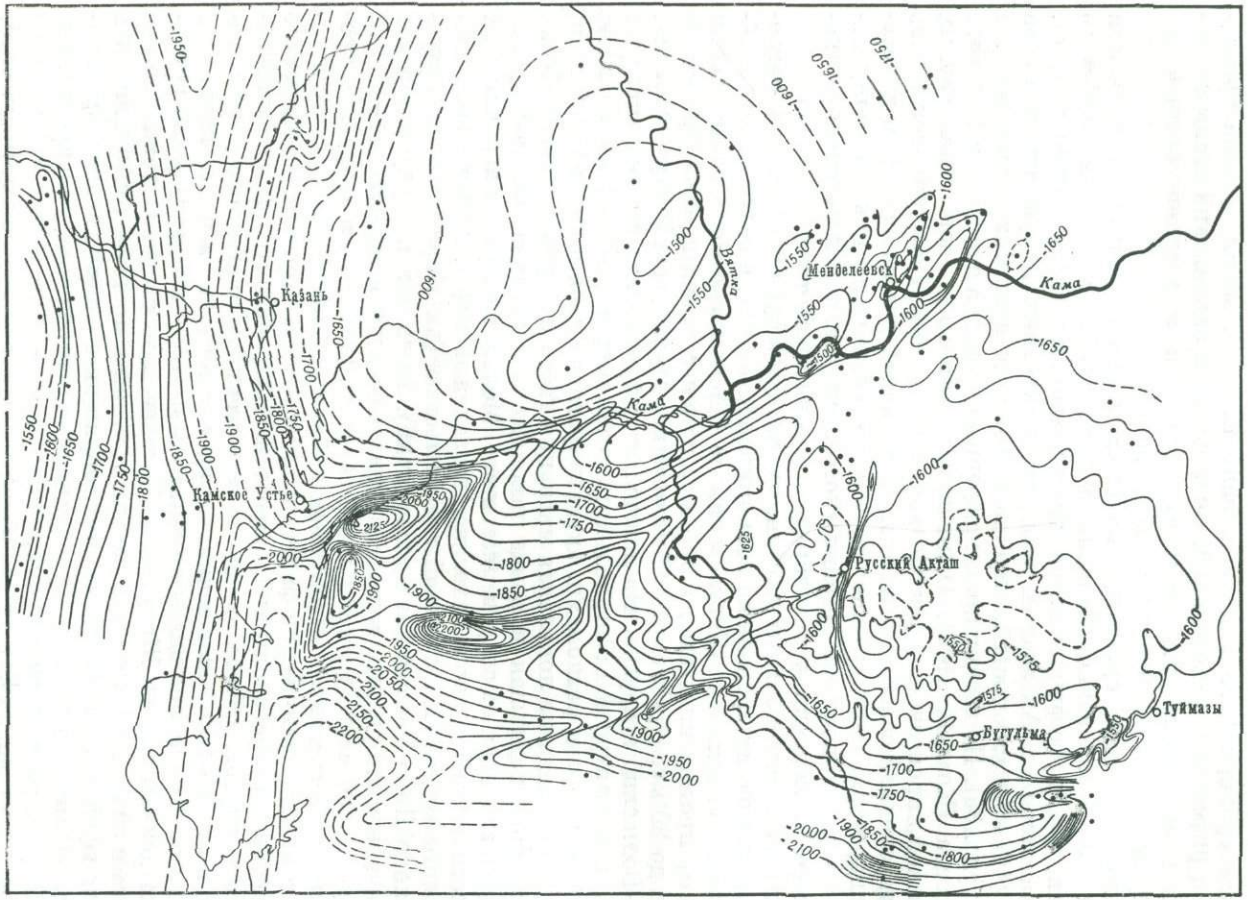


Рис. 34. Карта изогипс кристаллического фундамента Волго-Уральской антеклизы (по А. В. Козлову и Н. Д. Козловой)

Точками обозначены скважины

Таблица 22

Термогеохимическая характеристика азотно-метановых вод восточной части Русской плиты

Название или местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
			Воронежский свод			
Воронежская область, г. Борисоглебск	568—608	Известняки, D_2^{mr}	25	6,4 / —	128,15 / 0,16	$CH_4 + TY62\ N_2 34\ H_2 4\ M79 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 53\ Ca31\ Mg15\ K1}$
			Башкирский свод			
Пермская область, г. Куеда, скв. 5	1998—2001,8	D_3^{psh}	—	—	468 / 0,6	$CH_4 88\ N_2 12\ M288 \frac{Cl100}{(Na+K)\ Ca}$
Батырбайская площадь, скв. 7	2302—2308	PR_{2-3} (нижнебавлинская свита)	—	—	231 / 0,26	$CH_4 + TY51\ N_2 48\ M241 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 72\ Ca21\ Mg7}$
			Шалымо-Сылвенский прогиб			
Юмышская площадь, скв. 55	2329—2335		—	7,1 / —	171 / 0,15	$CH_4 57\ N_2 41\ M228 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 72\ Ca22}$
			Соликамская впадина			
Березники, опорная скважина	2577—2590	D_3^{psh}	>35	5,9 / —	322 / 0,3	$CH_4 + TY52\ N_2 47\ M275 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 74\ Ca11\ Mg7}$
			Пермский свод			
Яринская площадь, скв. 123	2052—2110	D_3^{psh}	32,5 / —	6,1 / —	57,6 / 0,6	$CH_4 + TY56\ N_2 40\ M264 \frac{Cl99}{(Na+K)\ Ca}$

Таблица 22 (продолжение)

Название или местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
			Татарский свод			
Татарская АССР, Южно-Ромашкинская площадь, скв. 94	1795—1814	D_2^3	—	6,8 / —	337,6 / —	$CH_4 + TY64\ N_232\ M275 \frac{Cl100}{(Na+K)71\ Ca23\ Mg6}$
Ямашинская площадь, скв. 200	1734—1766	D_2^3	38,1	6,85 / —136	249 / 0,4	$CH_4 + TY68\ N_231\ M267 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 72\ Ca20\ Mg8}$
Нурлатская площадь, скв. 197	1927,8—1933,2	D_3^{kn}	—	6,76 / —216	355 / 0,35	$CH_4 + TY73\ N_226\ M266 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 64\ Ca30\ Mg6}$
Черемшанская площадь, скв. 197	1720—1785,6	D_3^{kn}	36,5	— / —136	505 / 0,56	$CH_4 + TY64\ N_234\ M276 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 63\ Ca29\ Mg8}$
			Серноводско-Абдулинская впадина			
Куйбышевская область, Султангуловская площадь, скв. 102	2379—2385	PR_3 (верхнебавлинская свита)	—	—	420 / 0,3	$CH_4 + TY70\ N_229\ M245 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 49\ Ca44\ Mg7}$
			Жигулевско-Пугачевский свод			
Куйбышевская область, Мухановская площадь, скв. 408	2888—2900	D_3^{psh}	—	—	540 / —	$CH_4 + TY65\ N_228\ M288{,}8 \frac{Cl99{,}9}{Ca44\ Na49\ Mg6}$
Сидоровская площадь, скв. 1	2589—2591	D_2^2	57	—	810 / 0,3	$CH_4 + TY72\ N_227\ M270 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 57\ Ca36\ Mg7}$
Чапаевская площадь, скв.	1208—1210	D_2^2	35	—	~100 / 0,12	$CH_4 + TY70\ N_228{,}5\ CO_20{,}7\ M214 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 68\ Ca2\ Mg9}$

Таблица 22 (окончание)

Название или местонахождение, номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Прикаспийская моноклиналь						
Куйбышевская область, Кулешовская площадь, скв.	3405—3408	D_2^2	—	—	480 / 0,38	$CH_4 + TY81\ N_2 17\ M270 \frac{Cl100}{Ca66\ Na59\ Mg5}$
Ореховская площадь, скв. 1 оп.	3667—3679; 3750—3768	D_2, D_3^1	71	5,1 / —138	500 / 0,37	$CH_4 + TY66\ N_2 29\ H_2 4\ M262 \frac{Cl100}{Na53\ Ca40\ Mg7}$
Приволжская моноклиналь						
Саратовская область, Соколовогорская площадь, скв. 27	2048—2051	D_2^2	60,3	—	336 / 0,45	$CH_4 + TY62\ N_2 36\ M222 \frac{Cl100}{Na5\ Ca32\ Mg11}$
Тиманская гряда						
Коми АССР, Ярега	431,3	Метаморфические сланцы, R	~26	7,4 / +110	—	$CH_4\ N_2\ M_{43} \frac{Cl100}{(Na+K)\ 75\ Ca17}$
Нибель, скв. 66	1291—1294	То же	38	6,6 / —18	—	$CH_4\ N_2\ M129 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 61\ Ca31}$
пос. Водный	751	»	~25	—	—	$CH_4\ N_2\ M94,5 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 75\ Ca17}$
г. Нижняя Омра, опорная скважина	1917—1932	»	39	6,5 / —53	—	$CH_4\ N_2\ M214 \frac{Cl100}{(Na+K)\ 61\ Ca32}$
Печорская впадина						
площадь Западный Тэбук	2037—2079	Песчаники, D_2	—	4,0 / —	540 / 0,5	$CH_4 63\ N_2 30\ M218,6 \frac{Cl99,7}{(Na+K)\ 59\ Ca33\ Mg8}$

азотно-метановые воды прослеживаются в протерозойских отложениях верхнерифейского (нижнебавлинская свита) и вендского (верхнебавлинская свита) комплексов; их вскрытая мощность около 1000 *м* (Сосновская площадь); часто они замещаются водами с более высоким содержанием азота. В нижнебавлинской свите преобладают песчаники и прослои известняков, доломитов и мергелей; верхнебавлинская свита представлена толщей чередующихся аргиллитов, алевролитов и песчаников с очень низкой водопроницаемостью.

По данным глубокого бурения и геофизических исследований, кристаллический фундамент в депрессиях залегает примерно на абсолютных отметках —3000 — —5000 *м*. На наиболее поднятых сводах — Ростовском и Татарском — кристаллический протерозойский фундамент вскрывается на абсолютных отметках —1000 — —2000 *м*. Кровля азотно-метановых вод с юго-запада на северо-восток постепенно снижается от 550 *м* на Хоперской моноклинали до 1600—1800 *м* на вершинах Жигулевско-Пугачевского, Татарского и Башкирского сводов до 2000—2200 *м* в Бирской седловине. В Латрыкско-Карамышской депрессии, в Саратовском Поволжье, Приволжской моноклинали и в Бузулукской впадине она залегает уже на глубинах 2,7—3,5 *км*.

Азотно-метановые воды приурочены к зоне весьма затрудненного водообмена. Исключительно важную роль в формировании и сохранении углеводородной составляющей вод играет глинисто-карбонатный водоупор в верхней части кыновского горизонта. Последний на большей части территории отграничивает азотно-метановые воды от залегающих выше сероводородсодержащих метаново-азотных и азотно-метановых вод зоны затрудненного водообмена, в которой развиты биогенные процессы. Лишь на отдельных площадях, в районах тектонических нарушений или на участках депрессионных воронок, образующихся в результате разработки залежей (например, в Ромашкино радиус воронки достигает 40—50 *км*), наблюдается гидродинамическая связь с вышележащими водоносными горизонтами.

Пластовые воды средне- и верхнедевонских отложений почти сингенетичны вмещающим породам, судя по возрасту, рассчитанному по отношению гелия к аргону. Иногда их возраст определяется как силурийский или ордовикский, что объясняется, по-видимому, поступлением гелия из кристаллического фундамента платформы.

Термогеохимическую среду азотно-метановых вод определяют следующие показатели: Eh от +13 до —220 *мв*; pH от 3,5 до 7,1; температура от 25 до 100° С (см. рис. 33). Ионно-солевой состав хлоридный кальциево-натриевый. По общей концентрации солей это — рассолы, минерализация которых изменяется от 75 до 330 *г/л*, в Поволжье минерализация рассолов меньше, чем у рассолов в Заволжье. Так, в Латрыкско-Карамышской депрессии, на глубине 2900—2950 *м*, в живетских отложениях минерализация рассолов (230 *г/л*) значительно меньше, чем в Заволжье на южном склоне Жигулевско-Пугачевского свода (330 *г/л*) на таких же глубинах. Это связано преимущественно с засолением вод в результате диффузионного и конвективного переноса солей из вышележащей пермской галогенной толщи.

Газонасыщенность азотно-метановых вод на востоке Русской плиты, по данным А. С. Зингера (1966), В. Г. Герасимова (1968) и М. И. Зайдельсона (1969), изменяется в среднем от 300 до 500 *мл/л*.

К западу от Татарского, Башкирского и Жигулевско-Пугачевского сводов, в переходной зоне к метаново-азотным водам, а также в Серноводско-Абдулинском и Шалымо-Сылвенском прогибах отмечается снижение газонасыщенности до 120—130 *мл/л*. На восток к Предуральскому прогибу и на юго-восток к Прикаспийской впадине, напротив, газонасыщенность возрастает и происходит постепенный переход к метановым водам. Суммарная упругость водорастворенных газов изменяется от 5 *атм* в районе г. Борисоглебска до 280 *атм* в погруженных горизонтах на Кулешовской

площади в Заволжье. Предельное газонасыщение (700—1000 *мл/л*) отмечается преимущественно вблизи контакта с газонефтяными залежами. Так, на Гуселкском нефтяном месторождении (Поволжье) газонасыщенность азотно-метановых вод изменяется от 138 *мл/л* вне контура нефтеносности (скв. 14, глубина 1648 *м*) до 256 *мл/л* в 2,96 *км* от нефтяной залежи и до 947 *мл/л* в 70 *м* от залежи в ее лобовой части (скв. 1, 1832 *м*; скв. 6, 1797 *м*; Зорькин, 1973).

В составе водорастворенных газов, помимо основных составляющих (CH_4 51—58, N_2 15—49 объемн. %), обычно присутствуют углекислота (1—4%) и гомологи метана (1—3%). Из тяжелых углеводородов определены этан и пропан. Лишь в водах, контактирующих с газонефтяными залежами, количество пропана увеличивается до 3% и более, бутана и пентана более 0,5%, а общее содержание тяжелых углеводородов достигает 16%.

Азотно-метановые воды отличаются значительной недонасыщенностью газами. Коэффициент газонасыщения в среднем изменяется от 0,3 до 0,4, увеличиваясь до 0,5 на Приволжской моноклинали и уменьшаясь до 0,2 в краевых частях зоны и в Серноводско-Абдулинской впадине. Из химически нейтральных газов в водах содержатся (в *мл/л*): гелий от 1 до 9,6 и аргон от 0,22 до 1,2. Концентрация воздушного аргона не превышает его количества, захваченного из воздуха (0,33—0,48 *мл/л*). Относительно высокое содержание аргона в водах обусловлено присутствием радиогенного аргона. В азотно-метановых водах Куйбышевского Поволжья в пашийском водоносном горизонте отмечены следующие концентрации радиогенного аргона (% к общему количеству аргона): Султангуловская площадь, скв. 108—43,5; Радаевская площадь, скв. 4—72; Ореховская площадь, скв. 1—44,2 (Зайдельсон, 1969). Формирование аргона происходит главным образом в осадочных породах, о чем говорит отношение радиогенного аргона к гелию (обычно меньше 0,1), в то время как в изверженных породах оно изменяется от 0,141 до 0,6. Местами в составе водорастворенных газов отмечается повышенное содержание водорода — до 30% на Чесноковской площади (западный склон Предуральского прогиба). Водород мигрирует, по-видимому, из фундамента по зонам крупных тектонических нарушений (Щербаков и др., 1972).

Повышенная упругость растворенного газа (от 100 до 280 *атм*) в закрытых частях глубоко погруженных структур, а также присутствие в его составе тяжелых углеводородов могут рассматриваться как благоприятный показатель сохранности больших скоплений углеводородов. В зонах крупных нефтяных залежей (Ромашкино, Туймазы, Шкапово и др.) упругости водорастворенных газов близки к давлению насыщения нефтей.

Характерной особенностью Волго-Уральской нефтегазоносной области является приуроченность к палеозойским отложениям преимущественно нефтяных залежей. Из 370 месторождений, выявленных к 1967 г. в терригенном девоне, газовых всего 9%. Это объясняется преобладанием миграции углеводородных газов над процессами их формирования за счет рассеянного органического вещества. Современное формирование газовых залежей возможно только за счет дегазации нефтей и подземных вод.

Максимальная сернистость нефтей (2,6—3,3%) и повышенная плотность (0,85—0,9 *г/см*^{3} и выше) отмечаются в Серноводско-Абдулинской, Верхнекамской и Мелекесской впадинах, в осевой части Жигулевского свода и на склонах Башкирского свода (Савченко и др., 1968). Температура вод обычно 40—50° С; воды недонасыщены сульфатами, содержание которых составляет 0,4—1,64 *мг·экв*.

На южной вершине Татарского свода и на погруженном юго-восточном склоне Жигулевско-Пугачевского свода распространены наиболее легкие нефти (плотность менее 0,85 *г/см*^{3}) с невысокой сернистостью (0,6—2,1%). Азотно-метановые воды имеют здесь повышенную температуру (75° С и более) и отличаются высокой насыщенностью сульфатами при незначительном абсолютном их содержании (менее 0,4 *мг·экв*/100 *г*). Наименьшая сер-

нистость нефтей наблюдается в Нижнем Поволжье (0,5% и менее); пластовые воды характеризуются здесь повышенными температурами (более 75° С) и насыщением сульфатами, близким к предельному.

Наблюдаемая зональность нефтей в Нижнем и Среднем Поволжье обусловлена в значительной мере окислением углеводородов за счет биохимического восстановления сульфатов на предыдущих этапах гидрогеологического развития. Наиболее благоприятная обстановка для течения этих процессов возникла на герцинском и альпийском этапах тектогенеза, когда происходила перестройка тектонического плана Волго-Уральской области (Козлова, 1965; Виноградов и Кутузов, 1970).

Из специфических компонентов в азотно-метановых водах присутствуют (в *мг/л*): NH_4^+ от 80 до 250; Fe^{2+} от 100 до 810; $P_{орг}$ от 0,3 до 9, органический углерод и др. Наибольшее количество $P_{орг}$ (9 *мг/л*) обнаружено в водах с нефтяной пленкой на Любимовской площади (скв. 15, интервал глубины 2858—2865 *м*). Максимальное содержание Fe^{2+} отмечено в водах терригенного девона Нижнего Поволжья в контуре нефтеносности. Так, на Советской площади в скв. 118 с глубины 2250—2259 *м* получены воды с содержанием Fe^{2+} 808,5 *мг/л* при pH 3,3. Химический состав этих вод выражается следующей формулой:

$$M190 \frac{Cl\,99}{(Na + K)\,66Ca23Mg11}.$$

Общее содержание водорастворенного органического углерода в отложениях терригенного девона Волго-Уральской области, по единичным определениям, изменяется от 46 в Верхнекамской впадине до 60 *мг/л* в Бузулукской впадине (Новосельцева, Мясникова, Якобсон, 1970). Установлено, что по мере приближения к нефтяным залежам наблюдаются определенные количественные и качественные изменения водорастворенного органического вещества. Наибольшее влияние углеводородов сказывается на водорастворенных битуминозных веществах (фенолы и бензол), составляющих в сумме менее 10% от общего количества органического углерода. В водах, контактирующих с нефтяными залежами, уменьшение содержания битума до фонового происходит на расстоянии около 1000 *м* от контура залежи, в водах газонефтяных пластов — на расстоянии 600 *м*, а в водах, контактирующих с газовыми залежами, на расстоянии нескольких десятков метров. Водорастворенный битум может быть только нефтяного происхождения.

Количество битуминозных веществ, характеризующееся величиной содержания органического углерода в хлороформенном экстракте, в водах, контактирующих с нефтью, изменяется от 1 *мг/л* в Саратовском Поволжье до 1,4 в Верхнекамской впадине и 1,8 *мг/л* на Татарском своде и в Бузулукской впадине.

Из кислородсодержащих органических веществ определены фенолы. Концентрация нелетучих фенолов, наиболее тесно связанных с нефтяными месторождениями, изменяется от 0,17 *мг/л* на Кукморской вершине Татарского свода и в Прикаспийской впадине до 0,4 *мг/л* в Бузулукской впадине. Летучие фенолы в водах нефтяных месторождений содержатся в количестве от 0,35 до 4 *мг/л*, а в водах непродуктивных горизонтов от 0,15 до 0,6. Незначительные содержания фенолов объясняются их низкой растворимостью в высококонцентрированных рассолах девонских отложений.

Воды нефтегазовых месторождений, обогащенные летучими фенолами, как правило, содержат и бензол (0,02—1,5 *мг/л*), источником которого, по-видимому, являются ароматические углеводороды.

Содержание органического азота в водах девона и карбона Волго-Уральской области изменяется от 0,01 до 0,4 *мг/л*. Из азотсодержащих органических соединений в водах Нижнего Поволжья определены амины (от 0,02 до 0,4 *мг/л*) и аминокислоты (от 0,07 до 1,7 *мг/л*); содержание их в породах значительно выше.

На северо-востоке Восточно-Европейской платформы — юго-восточном склоне Тиманской гряды и в синеклизе Большеземельской тундры (Печорская впадина и др.) складчатый фундамент имеет более молодой возраст, чем на остальной части платформы,— рифейский. Он сложен дислоцированными филлитами, ожелезненными каолинизированными сланцами и карбонатами; общая мощность этих пород более 6 *км*. Газовая характеристика подземных вод в этих двух районах отличается некоторой спецификой. В Ухтинской приподнятой зоне Тиманской гряды азотно-метановые воды повсеместно распространены в коре выветривания рифейского фундамента и в терригенной толще среднего и верхнего девона (эйфельский, живетский ярусы и нижнефранский подъярус); мощность их от 50 до 350 *м*. Глубина залегания водоносного горизонта изменяется от 200—300 *м* в осевой части (Ярега, Лунь-Вож, Нижняя Чуть) до 350—500 *м* на погружении (Герд-Иоль, Чибью, Верхняя Чуть). Водовмещающие отложения представлены пластами песчаников мощностью до 4—5 *м*. В кровле водоносного комплекса, как правило, залегают кыновские глины мощностью от 10 до 33 *м*.

Термогидрогеохимическая обстановка характеризуется следующими показателями: pH 6—7,5, температура от 20 до 40° С. Здесь преобладают хлоридные натриево-кальциевые воды с относительно низкой минерализацией, изменяющейся в зависимости от удаленности от областей питания (от 20—40 в осевой зоне до 130 *г/л* в зоне погружения).

В составе водорастворенных газов присутствуют метан ($>$ 60%) и азот ($<$ 40%). Концентрации гелия колеблются от 0,02 до 0,3%. Газонасыщенность вод обычно 500—600 *мл/л*, давление насыщения, особенно в осевой зоне поднятий, значительно ниже пластового, коэффициент газонасыщения менее 0,5. В контуре нефтегазоносности общее содержание водорастворенных газов повышается до 700—1000 *мл/л*, коэффициент газонасыщения до 0,8—1,0, а водорастворенные газы становятся преимущественно метановыми, как, например, на площади Лунь-Вож (скв. 5, интервал глубин 302—386 *м*):

$$CH_4{}_{95}N_2{}_4M32{,}4\ \frac{Cl99{,}7}{(Na+K)68Ca20Mg12}.$$

На юго-восточном погружении Тиманской гряды — в Ижма-Омринском и Омра-Сойвинском нефтегазоносных районах, в Печорской впадине и на Малоземельско-Печорской гряде азотно-метановые воды распространены в коре выветривания, нижнепалеозойском ижма-омринском ($S + PZ_1$) и средне-верхнедевонском терригенных комплексах, мощностью до 2000 *м*. Верхним водоупором водоносного горизонта повсеместно служат глины саргаевского и кыновского горизонтов мощностью от 25 до 120—150 *м*. Кровля азотно-метановых вод отмечается на глубинах от 600 до 1000*м* в Ижма-Омринском районе (Вой-Вож, Омра, Нибель) до 1900—2300 *м* в Печорской впадине (Джебол, Тэбук, Ира-Иоль) и Малоземельско-Печорской гряде (Мутный Материк). Здесь преобладают хлоридные натриево-кальциевые воды с минерализацией, изменяющейся от 100—220 в Ижма-Омринском районе до 230—280 *г/л* в Печорской впадине (на глубинах до 3000 *м*).

Термогеохимическая обстановка имеет следующие показатели: pH от 3,0 до 5,5, иногда до 7,2; температура от 25 до 100° С. Из специфических компонентов определен аммиак — от 10 до 75 *мл/л*.

В составе водорастворенных газов в Ижма-Омринском и Омра-Сойвинском районах, помимо преобладающих метана и азота, определены тяжелые углеводороды (до 10% в контуре нефтегазоносности) и гелий (от 0,04 до 0,4%). Количество водорастворенных газов уменьшается до 300—500 *мл/л* по мере удаления от нефтяных залежей. Нефти характеризуются не значительной сернистостью (1—1,7%) (Анищенко, 1965).

В южной части Печорской впадины, в водоносном комплексе терригенного девона состав водорастворенных газов следующий (в объемн.%): углеводороды 55—82; азот 18—45. На Малоземельско-Печорской гряде в этих же отложениях, по данным опорной скважины в Мутном Материке, в составе водорастворенных газов наблюдается незначительное преобладание метана (56,5%) над азотом (40,3%), тяжелые углеводороды составляют 1,2% (Любомиров, 1967).

В Большеземельском артезианском бассейне азотно-метановые и метаново-азотные воды распространены в наиболее глубоких его частях (более 3000 *м*). Они приурочены к песчаникам, чередующимся с алевролитами, аргиллитами и глинами среднего и верхнего девона. Водоносные отложения подстилаются водоупорным терригенно-карбонатным комплексом силура, а перекрываются кыновским водоупором. При опробовании Нарьянмарской опорной скважины на глубинах 3370—3385 и 3478—3483 *м* были получены хлоридные натриево-кальциевые воды с расходом 39—43 *м*^{3}/*/сутки*, минерализация их составила 183—217 *г/л*. Растворенные в подземных водах газы этой зоны изучены недостаточно. Однако, по данным скважины в г. Нарьян-Маре, в их составе присутствуют (объемн.%): N_2 до 59; CH_4 до 33; CO_2 до 1,6. Характерной их особенностью является малое содержание тяжелых углеводородов (1,0%) и большое количество водорода (6—10%) (Любомиров, 1967). Общее содержание газов изменяется от 360 до 610 *мл/л*, воды существенно недонасыщены газами, коэффициент газонасыщения 0,2.

В восточной части Большеземельского артезианского бассейна, особенно в пределах складчатых гряд Чернышова и Чернова, наблюдается разгрузка вод глубоких горизонтов по зонам тектонических нарушений; здесь обнаружены гидрохимические и температурные аномалии в водоносных горизонтах.

На западе Русской плиты в центральной части Балтийской синеклизы (Польско-Литовская впадина), азотно-метановые воды распространены в отложениях нижнего палеозоя (мощность около 100 *м*), залегающих на нижнепротерозойском кристаллическом фундаменте. Водоупором в кровле водоносного комплекса служит мощная толща (до 950 *м*) известковистых алевритистых глин силура.

В составе водорастворенных газов, определенных по пробам из скважин г. Стонишкяй (Литовская ССР), присутствуют (в объемн.%): CH_4 + ТУ от 51 до 72; N_2 от 22 до 49; H_2 от 4,2 до 6; CO_2 от 1,3 до 3,2. Содержание тяжелых углеводородов достигает 8%.

По химическому составу воды хлоридные натриево-кальциевые. Наиболее минерализованы они (от 164 до 183 *г/л*) в отложениях нижнего силура и ордовика, вскрытых в г. Стонишкяй на глубинах 1904—1932 и 1975—1990 *м*. Водоносны слаботрещиноватые маломощные (2—9 *м*) глинистые массивные известняки в нижней части силурийского разреза. В залегающих ниже кембрийских песчаниках, опробованных на глубинах от 2012 до 2112 *м*, минерализация вод несколько меньше — от 164 до 182 *г/л*. Из специфических компонентов в водах присутствует Fe^{2+} в количествах от 31 до 92 *мг/л* (г. Бартошице, на глубине 1899—1909 и 2102—2121 *м*).

Ниже приводится газогидрохимическая характеристика вод кембрийского горизонта по данным скважины в г. Стонишкяй с глубины 2121 *м*:

$$CH_455N_230TY6CO_23M182\frac{Cl99{,}8}{(Na+K)\,50Ca41Mg9}.$$

В южной части Русской плиты (Днепровско-Донецкий авлакоген и др.) азотно-метановые воды развиты лишь на участках нефтегазоносных структур наиболее глубоких нижних этажей, в условиях нормально восстановительной обстановки. В этом регионе наиболее четко прослеживаются субширотные и меридиональные

тектонические разломы древнего заложения, активизировавшиеся преимущественно на герцинском и альпийском этапах.

Азотно-метановые воды распространены в структурах, сопряженных с региональными глубинными разломами субширотного направления, с амплитудами опускания кристаллического фундамента от 2000 до 2500 *м*, ограничивающими авлакоген с севера и юга. В дальнейшем наиболее интенсивно тектонические движения проявились в конце нижне- и верхнекаменноугольной эпох и на альпийском этапе тектогенеза. С этими разломами (Павлоградские поперечные дислокации, Краснорецкий сброс и др.) связана миграция глубоких газоводных растворов.

Примером субмеридиональных глубинных разломов, заложенных в нижнем протерозое и в дальнейшем активизировавшихся, могут служить Криворожско-Кременчугский, Никопольский, Черниговский разломы и разломы, ограничивающие открытый Донбасс. На герцинском этапе тектогенеза они имели унаследованный характер. Оживление этих зон, так же как и аналогичных им в Волго-Уральской области (Акташская и другие), сопровождалось кратковременной и слабо выраженной эффузивной деятельностью и выделением гидротермальных растворов, активно воздействовавших на осадочный комплекс девонских и нижнекаменноугольных отложений, обогащенных органическим веществом. Все это способствовало быстрому захоронению органического вещества и превращению его в углеводороды.

Изученность зон поперечных разломов Днепровско-Донецкого прогиба слабая, хотя они, вероятно, и были аккумуляторами многих полезных ископаемых, образовавшихся при воздействии гидротермальных растворов на осадочные породы (Щербаков, 1968). Эти разломы исследованы преимущественно в местах открытого (район Криворожского и других разломов) или неглубокого (район Волноваxских разломов) залегания фундамента в зоне сочленения с открытым Донбассом. Здесь они несут следы прошлой гидротермальной деятельности (карбонаты, кварциты, сульфиды и др.) и являются четко выраженными металлогеническими зонами.

В Днепровско-Донецком авлакогене азотно-метановые воды распространены в его центральной части и на северном, северо-западном и южном склонах (рис. 35). К высоко расположенным бортам впадин приурочены преимущественно нефтяные месторождения, а в структурах центральной зоны, в наиболее погруженных участках впадины, обнаружены главным образом газовые залежи. Всего здесь открыто более 30 месторождений углеводородов.

Водоносными и продуктивными являются девонский и верхневизейско-нижнепермский комплексы пород, перекрытые пестроцветной толщей нижней перми (глины, известняки, штоки соли) и глинистой толщей верхней перми общей мощностью порядка 1000 *м* и более.

В южной — периферийной зоне, расположенной вдоль регионального краевого разлома — линии Карпинского, азотно-метановые и метаново-азотные воды приурочены к отложениям подсолевого девона и нижне- и среднекаменноугольного комплекса. В юго-восточной части зоны, на Калайдинцевской (скв. 220) и Пирятинской (скв. 1) площадях, в водорастворенных газах отложений подсолевого девона максимальное содержание углеводородов достигает 48%, азот составляет более 50%, содержание углекислого газа не превышает 2% (Козак, 1972). Воды по составу хлоридные натриево-кальциевые, с минерализацией от 148 до 171 *г/л*.

Наиболее широко азотно-метановые воды представлены в нижне- и среднекаменноугольном водоносных комплексах. Западная граница их распространения условно проведена между Шуровской и Прилукской структурами. Водоносны в основном песчаники, пески, алевролиты, менее водообильны трещиноватые карбонатные породы турнейского и визейского ярусов, верхнебашкирского подъяруса и московского яруса среднего карбона, отличающиеся слабой проницаемостью. Водоносные породы пере-

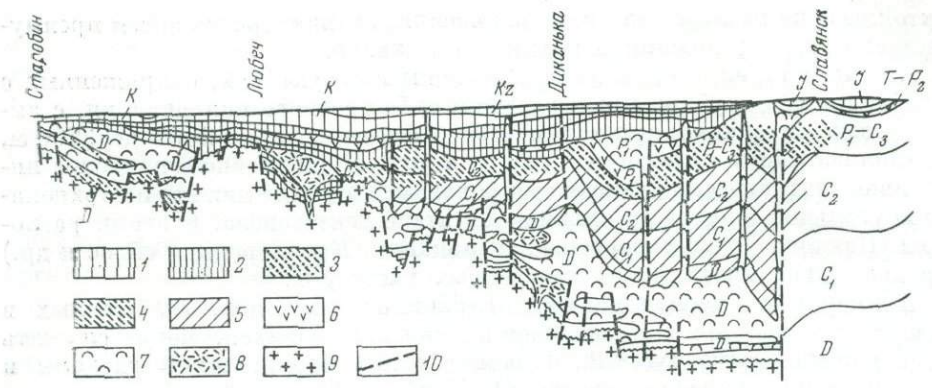


Рис. 35. Газогидрогеохимический разрез через Днепровско-Донецкую и Припятскую впадины (по В. А. Терещенко, 1970, с дополнениями А. В. Щербакова)

Зона гипергенеза:

1 — кислородно-азотные воды с минерализацией до 10 *г/л*; *2* — азотные хлоридные натриевые воды и рассолы с минерализацией менее 150 *г/л*.

Зона катагенеза:

3 — преимущественно метаново-азотные, реже азотные крепкие (> 150 *г/л*) и весьма крепкие (> 400 *г/л*) хлоридные натриевые и натриево-кальциевые рассолы; *4* — метаново-азотные и азотно-метановые рассолы с минерализацией менее 150 *г/л*, хлоридные натриево-кальциевые; *5* — азотно-метановые и метановые крепкие рассолы хлоридные натриево-кальциевые.

Литология: *6* — гипсо-ангидритовая относительно водоупорная толща; *7* — соляная водоупорная толща; *8* — вулканогенная преимущественно водоупорная толща; *9* — кристаллические породы фундамента.

Дополнительные обозначения:

10 — тектонические нарушения

слаиваются с водоупорными глинами, аргиллитами, карбонатными и сульфатными породами.

Основными компонентами в составе водорастворенных газов на Новогригорьевском и Зачепиловском газовых месторождениях в отложениях нижнего карбона являются углеводороды и азот. Подчиненное значение имеют водород и углекислота. В составе углеводородной составляющей преобладает метан. Кроме того присутствуют этан, пропан, бутан и пентан. Концентрация газов обычно больше 500 *мл/л*, а упругость их около 80—100 *атм*. Химический состав вод хлоридный кальциево-натриевый, минерализация достигает 310 *г/л*.

Юго-восточнее, на Перещепинском и Левенцовском газовых месторождениях, в водоносных отложениях визейского, намюрского и башкирского ярусов установлена высокая газонасыщенность пластовых вод (в скважинах, вскрывших присводовую часть структур, более 1000 *мл/л*). В составе водорастворенных газов метан составляет 80—90% и более, коэффициент газонасыщения около 0,9 (Застежко, 1969). По химическому составу это высокометаморфизованные воды, связанные с проявлениями скрытой разгрузки вод из подсолевого девона; их минерализация достигает 200 *г/л*. О современной разгрузке флюидов в верхневизейские отложения свидетельствует крупная линейная температурная аномалия, протягивающаяся вдоль южной зоны краевых нарушений; на участке Зачепиловка — Левенцовка зафиксировано наименьшее значение геотермической ступени — 28—30 *м*/°С (Терещенко, 1970).

Северная зона куполовидных структур, расположенных вдоль зоны разломов Северо-Донецкого надвига, изучена в газогидрохимическом отношении очень слабо. На Бельском месторождении, по результатам опробования в сводовой части поднятия (скв. 100), установлена весьма высокая газонасыщенность вод в контуре нефтегазоносности визейских отложений нижнего карбона. Концентрация водорастворенных газов вблизи нефтя-

ных залежей составила 1500—3000 *мл/л*, упругость их превышала пластовое давление (Застежко, 1969).

На северо-западе северной прибортовой зоны Днепровско-Донецкого авлакогена в пределах солянокупольных структур (Рыбальское месторождение) сложилась специфическая гидрохимическая обстановка. В результате вертикальной миграции углеводородов и глубинных вод газовые залежи и сопровождающие их азотно-метановые воды прослеживаются в 14 нефтегазоносных горизонтах, в отложениях нижнего карбона, нижней перми, триаса и юры.

В юго-восточной части этой зоны, на Северо-Голубовской структуре, метановый состав газов и высокая газонасыщенность вод (более 1000 *мл/л*) в нижнекаменноугольном горизонте сохраняются на расстоянии до 1,5—2,0 *км* от залежи. В то же время в районе Глинско-Розбышевского нефтяного месторождения в пермском водоносном комплексе сфера влияния углеводородных залежей на водорастворенные газы измеряется расстоянием всего в 300 *м*.

В центральной осевой зоне положительных структур, в наиболее погруженных участках авлакогена (Днепровском грабене), основным является нижнепермско-верхнекаменноугольный водоносный комплекс. К нему приурочены месторождения газа, в том числе одно из крупнейших в Советском Союзе — Шебелинское. Водоносными породами здесь являются песчаники и алевролиты, в меньшей степени известняки и гипсы верхнего карбона и нижней части хемогенной толщи нижней перми, бедные органическим веществом. Водоносные комплексы характеризуются высокой закрытостью, так как выше залегает толща соленосных нижнепермских и глинистых верхнепермских отложений, с наибольшей мощностью (более 1000 *м*) в центральной части грабена (Машевская площадь).

На Шебелинском и Ефремовском газовых месторождениях распространены азотно-метановые внутриконтурные воды с высокими концентрациями водорастворенных газов (до 800—1200 *мл/л* на Ефремовской площади); давление насыщения газами от 310 до 370 *атм*; коэффициент газонасыщения составляет 0,84—1,0 (Застежко, 1969). С удалением от контура газонасыщенности отмечается увеличение в составе растворенных газов азота, снижение общего содержания газов до 150—450 *мл/л*; давление насыщения падает до 100—130 *атм*, коэффициент газонасыщения до 0,2—0,4 (Терещенко, 1970). По мнению И. И. Козака (1972), вокруг газовых залежей образуются ореолы рассеяния углеводородов на общем фоне азотных газов.

Существование газовых залежей при отсутствии фазового равновесия с водорастворенными газами свидетельствует об их формировании за счет вертикальной миграции газов по зонам тектонических нарушений в сводах поднятий. Это подтверждается и положительными температурными аномалиями.

Минерализация хлоридных кальциево-натриевых рассолов нижнего карбона и нижней перми, вскрытых на глубинах 2300—3300 *м* и более, изменяется от 275 до 320 *г/л* (Ефремовская, Шебелинская структуры). К северо-западу, в осевой части грабена, газовые месторождения сменяются газонефтяными и нефтяными. На Леляковском нефтяном месторождении в сводовой части структуры (скв. 19), в отложениях среднего карбона водорастворенные газы содержат 60% углеводородов и 38% азота. На расстоянии 825—875 *м* от водонефтяного контакта (скважины 9, 10) в составе водорастворенного газа преобладает азот (от 55 до 90%). Соответственно уменьшаются газонасыщенность вод (от 1980 до 74 *см*^{3}*/л*) и упругость водорастворенных газов — от 45 до 15 *атм* (Козак, 1972).

На Сибирской платформе азотно-метановые воды имеют широкое распространение. В Ангаро-Ленской, Присаяно-Енисейской синеклизах и на северном склоне Алданской антеклизы они развиты преимущественно в подсолевом терригенно-карбонатном комплек-

се пород нижнего кембрия — верхнего протерозоя, залегающем на кристаллических и метаморфических породах фундамента.

Повсеместно водоносной в описываемых районах является терригенная толща песчаников ушаковской свиты верхнего протерозоя и гравелитов и песчаников в основании мотской свиты, а также песчаников в верхней и средней частях нижнемотской подсвиты (марковский и парфеновский горизонты). Мощность водоносных отложений изменяется от 10 до 60—70 *м*. Проницаемость песчаников незначительна (6—80 *мдарси*). Локальное развитие имеет горизонт пластово-трещинных вод в доломитах верхнемотской подсвиты мощностью 10—20 *м* (Осинская, Парфеновская площади). Лучше других изучен регионально распространенный парфеновский водоносный горизонт, с которым связаны многочисленные газонефтепроявления.

Региональным водоупором в кровле водоносных горизонтов, приуроченных к терригенно-карбонатным отложениям нижнего кембрия, служит соляно-ангидритовая нижнеусольская толща нижнего кембрия. Ее экранирующие свойства улучшаются с увеличением глубины залегания. Она представлена (в средней части) каменной солью (80—90%), с редкими маломощными прослоями гипсов, ангидритов и доломитов. Максимальная мощность толщи (150 *м*) прослеживается в центральных частях бассейна, минимальная (45 *м*) — в Приленском районе Ангаро-Ленского артезианского бассейна и в краевых частях синеклиз.

В терригенной толще верхнего протерозоя (венд) и нижнего кембрия, залегающей на докембрийском фундаменте на глубинах от —2,0 до —3,5 *км*, преобладают хлоридные натриево-кальциевые бессульфатные рассолы. Их минерализация увеличивается от 240—300 *г/л* в приподнятой полосе предгорий Восточного Саяна и в пределах древних поднятий (Ийско-Удинское, Иркутское) до 440 *г/л* в погруженных участках и древних впадинах (Присаянская, Окинская) (табл. 23).

В Тунгусской синеклизе азотно-метановые хлоридные натриево-кальциевые рассолы залегают в толще нижне- и среднекембрийских отложений, представленных на Большепорожской площади исключительно карбонатными породами, среди которых преобладают доломиты с прослоями гипсов и ангидритов. На южном склоне Анабарской антеклизы (Верхне-Мунская впадина) и северном склоне Алданской антеклизы (Березовская впадина) азотно-метановые воды приурочены к битуминозным доломитам и известнякам с прослоями мергелей (старореченская свита верхнего протерозоя, Мархинская площадь). В Верхне-Мунской впадине, так же как на Большепорожской площади, галит не встречен. В Березовской впадине, в карбонатных породах верхнего протерозоя, мощностью до 800—1000 *м*, вскрыта каменная соль суммарной мощностью около 200 *м*.

Породы верхнего протерозоя отличаются слабой проницаемостью и малой водообильностью. На Наманинской и Мархинской площадях при опробовании на глубине от 1267 до 1830 *м* дебиты скважин не превышали 0,01—1,5 *л/сек* при понижении уровня воды на 281—762 *м*, статические уровни устанавливались значительно ниже среза долины р. Лены.

Верхним водоупором водоносных горизонтов в Тунгусской синеклизе служат карбонатно-терригенные породы верхней части летнинской свиты среднего кембрия. На Большепорожской площади это — аргиллиты с прослоями доломитов, их общая мощность до 150 *м*. В Верхне-Мунской впадине, в кровле старореченского водоносного горизонта, залегают глинистые известняки и мергели сунагинского и кенядинского горизонтов нижнего кембрия мощностью около 300 *м*.

Рассолы, приуроченные к нижне-, среднекембрийским и верхнепротерозойским карбонатным отложениям, характеризуются высокой минерализацией (361,4—398,7 *г/л*), слабокислой и кислой реакцией (pH 3,5—6,9) и сравнительно низкой температурой (42—44° С). На Мархинской площади в рассолах определены фенолы (1,62%) и органические кислоты (3,8%). Высокое содержание кальция (77 *г/л*), а также обогащение радиогенным

Таблица 23

Термогеохимическая характеристика азотно-метановых и метановых рассолов Восточно-Сибирской платформы

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T, °C	pH	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
			Присаяно-Енисейская синеклиза			
Иркутская область, Тулунская площадь, скв. 1	2785—2795	Песчаники, $Є_1mt_1$	15,4	7,2	—	$CH_4 + TY72\ N_227\ M325{,}8\ \frac{Cl99}{(Na+K)\,61\ Ca28\ Mg7\ K3}$
г. Нижнеудинск, опорная скважина	3218—3233	Песчаники, $Є_1mt_1$	67,0	3,9	—	$CH_449\ N_249\ M414{,}9\ \frac{Cl98{,}7}{Ca59\ (Na+K)\,22\ Mg18}$
			Ангаро-Ленская синеклиза			
Тыретская площадь, скв. 4р	2160—2180	Песчаники, $Є_1mt_1$	31,0	—	—	$CH_4 + TY82\ N_216\ M394{,}1\ \frac{Cl99}{Ca59\ (Na+K)\,23\ Mg17}$
Кутуликская площадь, скв. 2р	2082—2133	Песчаники, $Є_1mt_1$	30,0	—	800	$CH_4 + TY58\ N_240\ M329\ \frac{Cl99}{(Na+K)\,50\ Ca37\ Mg12}$
Парфеновская площадь, скв. 1р	2375—2414	Песчаники, $Є_1mt_1$	~37	2,6	768 (скв. 3, 2276—2290)	$CH_486\ N_214\ M337\ \frac{Cl99}{Na47\ Ca38}$
Марковская площадь, скв. 2	2512—2530	Песчаники, $Є_1mt_1$	~33	—	424 (скв. 67, 2512—2522)	$CH_4 + TY97\ N_22\ M368\ \frac{Cl98\ SO_41Br1}{Ca39\ Na28\ Mg28\ K5}$
			Тунгусская синеклиза			
Красноярский край, Большепорожская площадь, опорная скважина	2742—2793	Мергели, доломиты, ангидриты, $Є_1$	44	6,25	729	$CH_4 + TY74{,}3\ N_224{,}8\ M384\ \frac{Cl99{,}1}{Ca57\ (Na+K)\,22}$
			Алданская антеклиза			
Якутская АССР, Олекминская площадь, скв. 3р. (Березовская впадина)	1267—1666	Доломиты, известняки, PR_3	40	6,0	—	$CH_4 + TY92\ N_27\ M361{,}4\ \frac{Cl99}{Ca77\ (Na+K)\,15}$
Наманинская площадь, скважина (Березовская впадина)	1310—1663	Доломиты, известняки, $Є_1mt_2$	—	6,9	—	$CH_4 + TY63{,}52\ N_231{,}4\ H_22{,}7\ M381\ \frac{Cl99{,}1}{Ca72\,(Na+K)\,16\ Mg1}$

Таблица 23 (*окончание*)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	Т, °С	pH	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
Анабарская антеклиза						
Мархинская опорная скважина	1810—1830	Доломиты, известняки, PR_3	42,2	3,5	—	$CH_4 73\ C_2H_6 13\ M392{,}5 \frac{Cl99}{Ca67\ Mg27\ (Na+K)\,6}$
Вилюйская синеклиза						
Средне-Вилюйская площадь, скв. 3р	1681—1694	T_{2+3}	—	7,5	—	$CH_4 + TY97\ N_2 2{,}4\ M11{,}5 \frac{Cl85\ HCO_3 13{,}7}{(Na+K)\,99}$
Средне-Вилюйская площадь, скв. 3р	2952—2962	Песчаники, $T_1^1 — P_2$	86	8,0	—	$CH_4 + TY98\ M54{,}3 \frac{Cl99}{(Na+K)\,76\ Ca23}$
Средне-Вилюйская площадь, скв. 6	3033—3118	Песчаники, P_2	86,7	—	—	$CH_4 89{,}8\ TY9\ M69{,}43 \frac{Cl99}{(Na+K)\,75}$
Неджелинская площадь, скв. 3р	2952—2962	T_1	—	—	—	$CH_4 89{,}7\ TY5{,}6\ N_2 3{,}3\ M50{,}67 \frac{Cl99{,}3\ CO_3 0{,}6}{(Na+K)\,71\ Ca24{,}7}$
Приверхоянский прогиб						
Бахынайская опорная скважина	2248—2254	Песчаники, J_2	—	—	—	$CH_4 90{,}5\ N_2 9{,}5\ M31{,}27 \frac{Cl99{,}8}{(Na+K)\,75{,}6\ Ca21{,}6}$
То же	2432—2439	Песчаники, J_1	—	6,3	—	$CH_4 97{,}7\ N_2 2\ M43{,}7 \frac{Cl99{,}9}{(Na+K)\,69{,}9\ Ca25}$
Сангарская площадь, скв. Р2	1915—2115	Песчаники, T_{2+3}	—	—	—	$CH_4 97\ TY1{,}3\ N_2 1{,}5\ M126{,}71 \frac{Cl99{,}6}{(Na+K)\,73\ Ca25}$
Нижне-Вилюйская площадь	3158—3179	Песчаники, T_{2+3}	—	—	—	$CH_4 71\ TY13{,}8\ N_2 10\ M79{,}96 \frac{Cl99{,}3}{(Na+K)\,71\ Ca20}$
Джарджанская площадь	1454—1514	Песчаники, алевролиты, P_2	>25	—	—	$CH_4 85{,}1\ N_2 12{,}8\ H_2 1{,}6\ M44{,}92 \frac{Cl99{,}8}{(Na+K)\,50{,}8\ Ca48}$
Лено-Анабарский прогиб						
Улахан-Юряхская площадь, скв. 1	519	Песчаники, Р	—	—	—	$CH_4 92{,}9\ N_2 6{,}6\ M11{,}1 \frac{Cl99{,}8\ HCO_3 1{,}2}{(Na+K)\,95\ Ca3{,}1\ Mg1{,}9}$

аргоном (Ar^{40}/Ar^{36} = 662—725) и дейтерием (1,04, стандарт 0,0117±0,0005 мольных %) свидетельствуют о значительной метаморфизации вод.

По имеющимся данным, в рассолах продуктивных горизонтов терригенно-карбонатной толщи верхнего протерозоя (венд) и нижнего — среднего кембрия, залегающей непосредственно на фундаменте, водорастворенные газы имеют преимущественно углеводородный состав. Концентрация углеводородов составляет обычно 70—88%, возрастая от 150 *мл/л* в полосе предгорий Восточного Саяна и в пределах древних поднятий (Иркутское, Тулунское и др.) до 350—750 *мл/л* в центральных и северных частях впадин (Присаяно-Енисейская, Ангаро-Ленская, Тунгусская, Березовская). Общая газонасыщенность вод изменяется соответственно от 150—350 до 400—1000 *мл/л*. В составе углеводородных газов преобладает метан, тяжелые углеводороды (C_2H_6 + высшие) содержатся в количестве до 12 *мл/л* (1,5—2%). Коэффициент сухости углеводородных газов (CH_4/CH_4 + ТУ) возрастает от 30 в глубоких частях впадин до 180 в Присаянье.

Подземные воды терригенно-карбонатного подсолевого комплекса в значительной степени недонасыщены газами. Коэффициенты газонасыщения изменяются от 0,1—0,35 в Присаянье до 0,51—0,66 в глубоких частях артезианских бассейнов. Региональная недонасыщенность подземных вод газами обусловлена, по всей вероятности, очень незначительной (в настоящее время) продуцирующей способностью органического вещества вследствие высокой степени его метаморфизма. На интенсивность процессов метаморфизма органического вещества указывает ничтожное содержание в них битумов ($n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-3}$%), а также наличие в продуктивных горизонтах залежей легкой нефти с большим содержанием газа и конденсата.

Концентрация азота в водорастворенных газах, имеющих преимущественно углеводородный состав, высокая (15—72, изредка 180 *мл/л*), а упругость азота составляет 4—6 *атм*. Углекислота содержится в количестве 1—2 объемн.%.

В виде примеси в водорастворенных газах присутствуют аргон и гелий (Ar 0,02—0,1%, He 0,1—0,78%), при этом более 50—60% аргона приходится на его тяжелый изотоп Ar^{40}. Упругость аргона в водах обычно не превышает 0,2—0,5 *атм*.

Гелий-аргоновый коэффициент для свободно выделяющихся газов в зоне азотно-метановых вод обычно больше четырех, что свидетельствует о весьма затрудненном водообмене в подсолевом водоносном комплексе. Концентрация гелия увеличивается сверху вниз по разрезу от 0,1—0,2 объемн.% в карбонатных верхнемотских отложениях до 0,4 объемн.% (3 *мл/л*) в продуктивных отложениях терригенной части разреза (парфеновский, марковский и боханский горизонты), залегающие в непосредственной близости от докембрийского фундамента, обычно не более 100 *м*). На границе мотских отложений с солевым комплексом концентрация гелия резко снижается до 0,02% (Балыхтинская площадь, скв. 4р, глубина 1875 *м*).

В глубоких частях бассейнов максимальные концентрации гелия отмечаются в интервалах глубин 2600—2800 *м* (рис. 36).

Главным фактором, определяющим гелиеносность подземных вод вендских и нижнекембрийских терригенных отложений, является интенсивность диффузии гелия из консолидированных пород фундамента в осадочную толщу. Максимальные концентрации гелия отмечаются в приангарском районе Ангаро-Ленского бассейна и на Усть-Кутском и Непском сводах в Приленском районе, т. е. там, где терригенная толща марковского и парфеновского горизонтов залегает в 75—95 *м* от эродированной поверхности фундамента. В Приангарье, на Жигановском и Верхне-Ленском валах, гелиеносность заметно снижается ввиду того, что мощность толщи, подстилающей парфеновский горизонт, увеличивается до 400 *м*.

Высвобождению гелия из пород способствовали активные блоковые подвижки фундамента (Бирюсинский, Хор-Тагнинский глубинные разломы

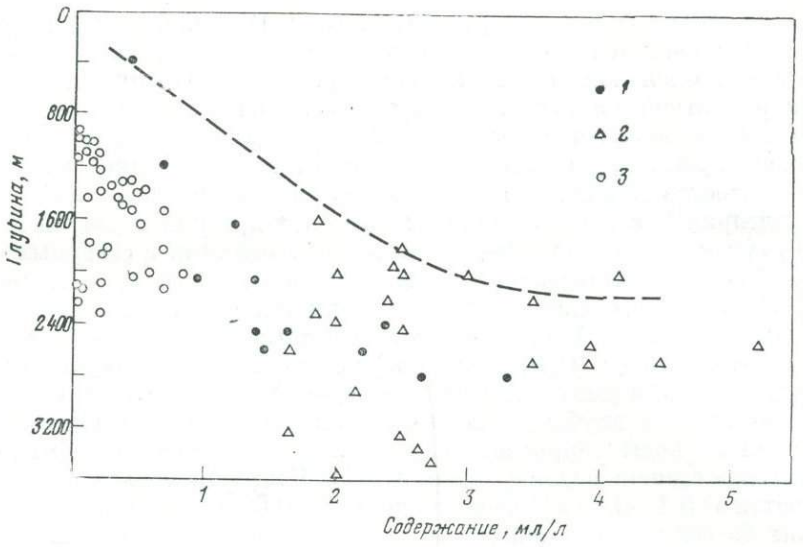


Рис. 36. Содержание гелия в зависимости от глубины залегания водоносных комплексов

1 — воды кембрийских отложений Восточно-Сибирской платформы; *2* — воды девонских отложений Печорской синеклизы и Тиманской гряды; *3* — воды юрских и неокомских отложений Западно-Сибирской плиты

и др.). Кроме того, обогащение вод подсолевого комплекса гелием в условиях затрудненного водообмена возможно за счет радиоактивного распада растворенного радия. Воды парфеновского горизонта относятся, по классификации А. Н. Токарева и А. В. Щербакова (1956), к радиевым водам. Количество радия в них достигает $n \cdot 10^{-10}$ *г/л*, что на два порядка превышает его фоновые концентрации.

В Вилюйской синеклизе азотно-метановые воды, содержащие азот в количестве от 32—37 до 50%, приурочены к наиболее погруженным горизонтам верхнеюрских песчаников (низы J_3). В Намской опорной скважине азотно-метановые хлоридные натриевые воды с минерализацией около 30 *г/л* вскрыты на глубине 2093—2200 *м*.

Азотно-метановые воды широко распространены на эпигерцинских платформах. Как пример можно привести Скифскую плиту, где они занимают почти всю восточную половину Вала Карпинского (за исключением наиболее погруженных ее юго-восточных частей), а также Сальское поперечное поднятие и Кума-Манычский прогиб. На Валу Карпинского (изученном лучше других районов), в алевролито-песчаных отложениях аален-байоса-бата, а в районах их отсутствия (на юго-западе) в апт-альбских отложениях, распространены азотно-метановые рассолы с минерализацией от 80—150 (Ремонтненский и Бузгинский блоки) до 200 *г/л* (Промысловско-Цубукский и Астраханский валы). Рассолы характеризуются хлоридным натриево-кальциевым составом. В составе водорастворенных газов, помимо преобладающих CH_4 (60—85 объемн. %) и N_2 (15—30), присутствуют (объемн. %): тяжелые углеводороды 0,01—3,0, реже до 6,0; CO_2 0,2—2,0; H_2 0,08—8,0; Ar 0,052—0,19; He 0,085—0,75 (табл. 24).

Повышенное содержание азота в подземных водах юрских горизонтов связано с незначительным прогибанием структуры и инфильтрационным водообменом, осуществляющимся на протяжении почти всей геологической истории. Областью питания водоносных горизонтов в юрский период, а также, начиная со среднего плиоцена, было в основном Бузгинское поднятие. Как показывает анализ состава углеводородной составляющей водорастворенных газов, их «сухость» увеличивается со снижением газонасыщенности. Коэффициент сухости ($CH_4/\Sigma TY$) возрастает от 10—20 на

Таблица 24

Термогеохимическая характеристика азотно-метановых вод и рассолов Скифской плиты

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	Т, °С	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
		Вал Карпинского			
Калмыцкая АССР, Манычская площадь, скв. 8	1632—1648	Песчаники, K_1al	73	396	$CH_4 63\ N_2 34\ TY2\ M78{,}6\ \frac{Cl99{,}8}{Na82\ Ca14\ Mg4}$
Бузгинская площадь, скв. 1	1238—1241	Песчаники, J_2	51	508	$CH_4 84\ N_2 14\ TY2\ M112{,}4\ \frac{Cl99}{Na86\ Ca9\ Mg5}$
Полдневская площадь, скв. 1	1557—1560	Песчаники, J_2	69	66	$CH_4 + TY79\ N_2 20\ M175\ \frac{Cl99}{Na87\ Ca10\ Mg3}$
		Астраханский вал			
Астраханская область, Бешкульская площадь, скв. 2	1432—1436	Песчаники, J	55	1000	$CH_4 + TY87\ N_2 12\ M152{,}42\ \frac{Cl99}{Na82\ Ca14\ Mg4}$

Промысловско-Цубукском валу до 20—40 на Бузгинском и Ремонтненском блоках. На Астраханском валу углеводородные газы представлены почти полностью метаном.

На увеличение сухости углеводородных газов, помимо струйной миграции *газоводных растворов*, *большое влияние оказывает диффузионное* рассеивание в процессе миграции. Скорость диффузии тяжелых углеводородов почти вдвое меньше скорости диффузии метана.

Газонасыщенность пластовых вод незначительная и изменяется обычно от 100 до 500 *мл/л* на глубинах 700—2000 *м*, увеличиваясь местами до 1000 *мл/л*. Повышение газонасыщенности и уменьшение дефицита упругости (30 *атм* и меньше) вызвано затрудненной гидродинамикой и значительным диффузионным рассеиванием газов из газовых залежей на отдельных структурах, например, на Бешкульской структуре Астраханского вала (*скв.* 2, *глубина* 1432—1436 *м*).

Упругость газов, обычно составляющая 10—80 *атм*, возрастает в районах максимальной газонасыщенности до 100—125 *атм*. Рассолы значительно недонасыщены газами. Коэффициент газонасыщения, представляющий собой отношение упругости газов или давления насыщения к пластовому давлению, обычно равному гидростатическому ($P_{газ}/P_{пл}$), изменяется от 0,15 до 0,44, уменьшаясь на отдельных участках до 0,06 (Полдневская структура Промысловско-Цубукского вала, скв. 1, глубина 1557—1560 *м*, J) или увеличиваясь в непосредственной близости от газовой залежи до 0,9 (Бешкульская структура, скв. 2, глубина 1432—1436 *м*, J). В связи с неблагоприятными условиями для выделения газа в юрской водонапорной системе рассматриваемого региона залежи газа не обнаружены.

В вышезалегающем нижнемеловом терригенном водоносном комплексе валанжинского, барремского, аптского и альбского ярусов распространены аналогичные юрским азотно-метановые рассолы. На Промысловско-Цубукском валу увеличиваются газонасыщенность вод (800—1000 *мл/л*), и *коэффициент газонасыщения* (0,7—0,9). В *отдельных структурах* воды предельно насыщены метаном, а общее содержание водорастворенных газов увеличивается до 1200—1670 *мл/л* (Тенгутинская структура, скв. 140, глубина 1028—1033 *м*; скв. 119, глубина 1128—1132 *м*). Это объясняется перетоком газоводных растворов из юрских горизонтов и более благоприятными гидродинамическими условиями образования и сохранения газа, существующими длительное время в нижнемеловых водоносных комплексах.

В районе Промысловско-Цубукского вала разгрузка началась со второй половины четвертичного периода (около 500 тыс. лет назад).

На большинстве поднятий этой структуры в нижнемеловом водоносном комплексе вскрыты газовые месторождения и газоконденсатные залежи с нефтяными оторочками. В своде Бузгинского поднятия и на Ремонтненском блоке размыв нижнемеловых песчаников в среднем плиоцене привел к усиленному инфильтрационному водообмену в нижнемеловом водоносном комплексе, что сказалось на увеличении содержания азота в составе водорастворенных газов многих структур (30% и более).

Метановые воды

Метановые воды связаны преимущественно с альпийскими геосинклинальными бассейнами, в которых интенсивно продуцируются газообразные углеводороды, а также с эпигерцинскими неотектонически активными платформами. На древних платформах они характерны для окраинных частей, втянутых в погружение в период развития примыкающих к ним геосинклиналей. На Восточно-Европейской платформе это Прикаспийская синеклиза, Предуральский и Причерноморский прогибы, на Сибирской платформе — Приверхоянский прогиб и Вилюйская синеклиза. Кроме того, эти воды прослеживаются в прибортовых участках Прикаспийской

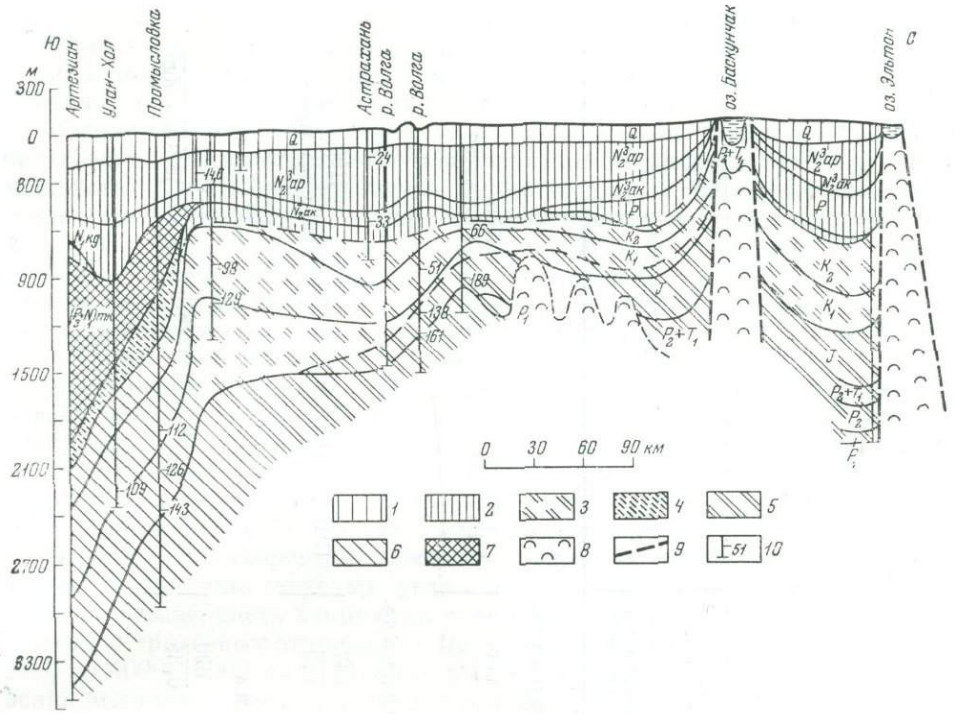


Рис. 37. Газогидрогеохимический разрез по линии Артезиан — Астрахань — оз. Эльтон (по Н. К. Казаковой с дополнениями Н. Д. Козловой)

Зона гипергенеза:

1 — кислородно-азотные воды с повышенной минерализацией, от 1 (линзы пресных вод) до 100—180 *г/л* (области засоления), хлоридные, реже хлоридно-сульфатные; *2* — азотные воды и слабые рассолы, с минерализацией до 50 *г/л*, хлоридные, реже хлоридно-гидрокарбонатные и хлоридно-сульфатные; *3* — азотные, реже метаново-азотные рассолы, с минерализацией до 150 *г/л*, хлоридные натриевые

Зона катагенеза:

4 — метаново-азотные воды с минерализацией до 50 *г/л*, хлоридные натриевые; *5* — метаново-азотные и азотно-метановые, реже азотные крепкие рассолы (минерализация до 150 *г/л*), хлоридные натриевые и натриево-кальциевые; *6* — преимущественно азотные-метановые и метановые рассолы хлоридные натриево-кальциевые с минерализацией до 200 *г/л*.

Литология:

7 — алевролито-глинистая преимущественно водоупорная толща; *8* — каменная соль

Дополнительные обозначения:

9 — тектонические нарушения; *10* — скважина (цифра у скважины — минерализация, *г/л*)

синеклизы (рис. 37; в Бузулукской и Печорской впадинах, на Прикаспийской и Приволжской моноклиналях, табл. 25).

В Вилюйской синеклизе и в центральной части Приверхоянского прогиба метановые воды распространены в мощной (несколько тысяч метров) юрско-триасовой терригенной толще, залегающей на вулканогенно-терригенных, галогенных и терригенно-карбонатных отложениях палеозоя и, возможно, верхнего протерозоя.

Отложения нижней юры и триаса насыщены метановыми хлоридными кальциево-натриевыми термальными (50—100° С) водами, содержащими 20—25% кальция. Минерализация вод юры обычно изменяется от 30 до 125 *г/л*. В нижнетриасовых водоносных горизонтах минерализация хлоридных натриево-кальциевых вод, содержащих 25—35% кальция, изменяется от 35 до 105,5 *г/л*.

Локальное повышение минерализации в нижнеюрском комплексе (до 100—125 *г/л*) на Усть-Вилюйской и Сангарской площадях, вероятно, связано с разгрузкой подземных вод по тектоническим нарушениям Усть-

Таблица 25

Термогеохимическая характеристика метановых вод Восточно-Европейской платформы

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Возраст пород	*T* воды, °C	pH	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
			Приволжская моноклиналь			
Волгоградская область, Верховская площадь, скв. 22	2468—2473	D_2^2	—	—	$\frac{600}{—}$	$CH_4 + TY90\ N_2 10\ M218\ \frac{Cl100}{Na44\ Ca48\ Mg8}$
			Прикаспийская моноклиналь			
Саратовская область, Марьевская площадь, скв. 13	2377—2381	D_2^1	—	—	$\frac{647}{0,9}$	$CH_4 + TY90\ N_2 9\ CO_2 1\ M214\ \frac{Cl100}{Na67\ Ca28\ Mg5}$
			Печорская впадина			
Коми АССР, с. Пашня, скв. 71	3287—3295	D_2^1	73	4,0	$\frac{890}{0,35}$	$CH_4 + TY90\ N_2 10\ M218,5\ \frac{Cl99}{(Na + K)67\ Ca27\ Mg6}$

Вилюйского, Китчанского и других разломов. Об интенсивной разгрузке подземных вод по зонам молодых кайнозойских разломов, неконсолидированных мерзлотными процессами, свидетельствуют также источники и многочисленные газопроявления в русле р. Берге и др.

Водоносные горизонты этих толщ представлены переслаивающимися среднезернистыми песчаниками и алевролитами нижнего и среднего лейаса мощностью 200—300 *м*, среднего — верхнего триаса (бегиджинская свита) мощностью 400—800 *м*. Максимальные мощности отмечаются в восточной части Вилюйской синеклизы (Лунхинская впадина). Региональным водоупором в кровле водоносной толщи служат плотные аргиллиты с прослоями глинистых алевролитов верхнего лейаса мощностью 60—90 *м*, а в подошве среднего и верхнего триаса — аргиллиты моюмской свиты нижнего триаса мощностью до 80—100 *м*.

В отложениях нижнего триаса выделяются два водоносных горизонта общей мощностью до 600 *м*, разделенных двумя (около 100 *м*) пачками аргиллитов и алевролитов. Водоносные горизонты юрско-триасовых отложений отличаются незначительным водообилием и высокими гидростатическими напорами. Дебиты скважин при понижении уровней на 217—603 *м* составляют 0,3—1,0 *л/сек*, местами наблюдается слабый самоизлив.

В составе растворенных газов продуктивных горизонтов преобладает метан, содержание тяжелых углеводородов обычно составляет 2—10%.

Газонасыщенность хлоридных натриево-кальциевых рассолов в нижнеюрских и триасовых отложениях Вилюйской синеклизы очень высокая, от 2400 до 4000—6000 *мл/л*. Наибольшая насыщенность газами, преимущественно метаном, отмечается в отложениях усть-кельтерской свиты.

В Лено-Анабарском прогибе и в северной части Приверхоянского прогиба метановые воды приурочены к пермским, преимущественно прибрежно-морским и морским терригенным отложениям, содержащим прослои углей: песчаникам и алевролитам, разделенным невыдержанными по простиранию глинами и аргиллитами. Общая мощность пермских отложений колеблется от 300—500 *м* на южном борту Приверхоянского прогиба до 1500—1800 *м* во внутренних его частях.

Химический состав вод изменяется от хлоридного натриевого в Лено-Анабарском прогибе на глубинах около 500 *м* (Улахан-Юряхская площадь) до хлоридных натриево-кальциевых с высоким содержанием кальция (20—40% и более) в Приверхоянском прогибе. Минерализация вод увеличивается при этом от 11 до 48,5—54,5 *г/л* (при погружении кровли пермских отложений на глубину до 1000—1500 *м* на Джарджанской и Средне-Вилюйской площадях).

Широкое распространение метановых вод наблюдается на эпигерцинских платформах, испытывающих неотектонические движения положительного знака в неоген-четвертичное время. Эти районы характеризуются повышенным тепловым режимом. При значении среднего теплового потока около $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ *кал/сек·см*^{2} геотермические градиенты в осадочном чехле, благодаря его низкой теплопроводности, достигают 3,5—5 *град*/100 *м*.

На Западно-Сибирской плите метановые воды наиболее широко распространены в самом нижнем — юрском гидрогеологическом комплексе. Они занимают всю центральную и северную ее части и в значительной степени западный склон. На западе плиты граница метановых вод с азотно-метановыми прослеживается вблизи восточного склона Урала, тогда как южная и восточная границы удалены от обрамления Западно-Сибирской плиты на 200—500 *км*. В залегающих выше неокомском и апт-альб-сеноманском водоносных комплексах площадь метановых вод значительно меньше, особенно на востоке и юге, в связи с более существенным влиянием инфильтрационных вод. Распространение метановых вод в апт-альб-сеномане ограничивается линией Березово — Октябрьская площадь — Барабинская — Колпашевская—Тымская опорные скважины.

В юрском водоносном комплексе метановые воды приурочены к континентальным и прибрежно-морским нижне- и среднеюрским отложениям (тюменская свита). Кроме того, водоносны прибрежно-морские осадки в основании марьяновской свиты келловея (на западе вогулкинская, на востоке барабинская песчаные пачки). Наличие в кровле водоносного комплекса толщи глинистых пород, мощностью 100—400 *м* (марьяновская свита), свидетельствует о его надежной изоляции от вышележащих водоносных отложений. Залегающий выше нижнемеловой водоносный комплекс перекрыт глинистым водоупором палеоген-верхнемелового возраста мощностью 400—800 *м*. Суммарная мощность водоносных комплексов изменяется от 100 *м* в окраинных частях плиты до 2000—3000 *м* в ее центре и в северной части.

Материнскими толщами для нефти и газов на Западно-Сибирской плите служили, вероятно, глинистые отложения марьяновской свиты, обогащенные органическим веществом (1,5—25%), часто с сапропелитовой основой и рассеянными битуминоидами (до 3—4%), а кроме того, глинистые отложения нижнего мела и тюменской свиты юры, содержащие незначительные количества органического вещества с гумусовой основой.

Кровля метановых вод отмечается на глубине от 1095 в Приуралье до 1800—3000 *м* в центре и на севере впадины. На северо-западе плиты — в Приуралье — метановые воды вскрыты на Медведевском, Ярудейском, Куноватском поднятиях, в зонах Березовских и Шаимских дислокаций.

Наиболее изученными в газогидрохимическом отношении являются Березовский газоносный и Шаимский нефтеносный районы.

В Березовском газоносном районе метановые воды, связанные с газовыми залежами, распространены на северо-восточном склоне Северо-Сосьвинской гряды, на Алясовском валу и локальных поднятиях к юго-востоку от него (Чуэльском, Тугиянском, Пунгинском), а также на расположенных южнее Игримском и Шухтунгортском валах. Они вскрываются на глубинах от 1095—1360 *м* на северо-востоке Березовских дислокаций до 2150 *м* на погруженных структурах.

Метановые воды приурочены к верхнеюрской вогулкинской песчаной толще и отложениям тюменской свиты нижней — средней юры, залегающим непосредственно на складчатом фундаменте. Мощность водоносных комплексов достигает 185 *м* в погруженных участках на юго-востоке гряды. На газоносных структурах вогулкинская толща сложена хорошо проницаемыми разнозернистыми песчаниками (пористость 10—32%) с прослоями гравелитов и органогенно-обломочных известняков. На погружениях она замещается алевролитами. Коллекторские свойства водоносных пород тюменской свиты, сложенной углистыми глинистыми песчаниками, плохие, их пористость часто снижается до 3—10%. В сводах некоторых структур, как, например, в южной части Игримского вала, водоносный комплекс выклинивается. В межструктурных прогибах и на некотором удалении от локальных поднятий наблюдается частичное, а иногда полное замещение проницаемых пород глинистыми. Вследствие этого суммарная мощность проницаемых отложений на периферии структур уменьшается до 5—10 *м*.

Ухудшение коллекторских свойств, по данным Р. А. Абдуллина (1968 г.), связано с уплотнением пород, увеличением содержания глинистого, а местами карбонатного цемента и т. д. Проницаемость крупнозернистых песков при содержании в них до 2% монтмориллонитовой глины снижается в 10 раз, а при содержании ее 6—9% породы становятся практически водонепроницаемыми.

К северо-западу от Березовских дислокаций, на глубинах 1000—1100 *м* юрские отложения выклиниваются. Вследствие этого, а также в связи с изоляцией от вышележащих горизонтов мощной водоупорной толщей (от 120 до 310 *м*), метановые воды в юрских отложениях находятся в условиях очень затрудненного водообмена. Скорости движения их не превышают 1—

2 *см/год* (Толстиков, Сторожев, 1968). На северо-западе и западе метановые воды приурочены к песчаникам леушинской свиты готерив-баррема (Сосьвинская, Усть-Ляпинская, Алясовская и другие площади).

На значительной части площади распространения, за контуром газовых залежей, метановые воды характеризуются следующим составом водорастворенных газов (в объемн. %): CH_4 90,5—99,2; N_2 от долей процента до 5, реже до 8—10 (Пунгинская площадь); CO_2 0,2—1, реже до 2,8 (Тугиянская площадь); He от 0,003 до 0,134; Ar от 0,007 до 0,13 (Толстиков, Сторожев, 1968). Содержание тяжелых углеводородов изменяется в зависимости от близости к газовым залежам от 0,2 до 0,8, редко до 3—4,4 объемн. %. Углеводороды тяжелее пропана отсутствуют. Высокие содержания этана отмечаются на Устремской, Макаркинской и Чуэльской структурах.

Газонасыщенность вод в неокомском водоносном комплексе не превышает 900—1000 *мл/л*. В отложениях юры она изменяется от 400—600 *мл/л* на Березовских дислокациях, примыкающих к Ляпинскому желобу и Мужинскому поднятию (Усть-Ляпинская, Сосьвинская и другие площади), до 860—2000 *мл/л* на погружении гряды. Наибольшая газонасыщенность вод юрского горизонта (2320—2500 *мл/л*) отмечена на Чуэльской (табл. 26) и Шоганской площадях (скв. 81, глубина 1428—1732 *м*, скв. 84, 1667—1672 *м*).

Здесь встречены два типа метановых вод: хлоридные натриевые с минерализацией 11—19 *г/л*, содержащие гидрокарбонаты в количестве менее 3 *экв.* %, а кальция более 7 *экв.* %, и хлоридные натриевые с минерализацией менее 16 *г/л*, с бо́льшим содержанием гидрокарбонатов и меньшим кальция. Из специфических компонентов в метановых водах встречен аммоний — от 25 до 51 *мг/л*. В хлоридных натриевых слабоминерализованных метановых водах присутствуют нафтеновые кислоты, содержание которых достигает 60 *мг/л* на Неремовской площади (скв. 104, глубина 1419—1422 *м*). Состав вод из скв. 104 следующий:

$$M13{,}3\ \frac{Cl96HCO_34}{(Na+K)\,91Ca6Mg3}.$$

Термогеохимическая среда вод из этой скважины определяется следующими показателями: pH от 6,8 до 8,8; температура за контуром нефтегазоносности изменяется от 48 до 68,2° С. На погруженных южном и юго-восточном склонах Северо-Сосьвинской гряды температура пластовых вод, вероятно, значительно выше (Нарыкарская площадь и др.). На Тугиянской структуре (правобережье Оби) температура вод повышается до 91° С, одновременно наблюдается увеличение содержания углекислоты в составе водорастворенных газов (до 2,8% и скв. 95, глубина 1784 *м*).

В Шаимском нефтеносном районе (Шаимский вал) метановые воды, связанные с нефтяными месторождениями, распространены в базальных верхнеюрских песчаниках (вогулкинская толща) мощностью до 30 *м*. Водоупором служат глинистые породы верхней юры — валанжина мощностью до 150—225 *м* (абалакская и тутлеймская свиты). Так же, как и в Березовском газоносном районе, водоносные отложения выклиниваются в сводах структур.

На значительной части площади Шаимского вала (Мулымьинская, Трехозерная, Мортымьинская и другие структуры) метановые воды развиты на глубинах 1205—1673 *м*. Водорастворенные газы имеют преимущественно метановый состав. Содержание метана до 91,2—98,2, тяжелых углеводородов обычно до 3, азота до 8 объемн. %. Азот по генезису преимущественно биогенный. На долю углекислоты приходится 1—3, водорода до 3 объемн. %. Газонасыщенность вод 1000—2500 *мл/л*. Тип вод — хлоридный натриево-кальциевый, минерализация 14—19 *г/л*. Геохимическая среда вод этого состава определяется следующими показателями: Eh от +0,5 до —120 *мв*, pH от 6,8 до 7,6. Температура вод в пластовых условиях 62—87° С.

Таблица 26

Термогеохимическая характеристика метановых вод и рассолов Западно-Сибирской плиты

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
Северо-Сосьвинская гряда (Березовский газоносный район)						
Сосьвинская площадь, скв. 151	1218—1230	Песчаники, K_1^v	46	>7 / —	600	$CH_4 + TY97\ N_2 3\ M12{,}8\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)91\ Ca7\ Mg2}$
Березовская площадь, скв. 34	1283—1285	Песчаники, $K_1^v + J_3$	50,5	7,6 / —	2000	$CH_4 + TY95\ N_2 5\ M12\ \frac{Cl98\ HCO_3 2}{(Na+K)89\ Ca9\ Mg2}$
Устремская площадь, скв.	1271—1273	Песчаники, K_1^v	~46	>7 / —	1200	$CH_4 + TY98\ N_2 2\ M15{,}5\ \frac{Cl99}{(Na+K)86\ Ca13}$
Алта-Тумпская площадь, скв. 160	1415—1419, 1425—1428	Песчаники, J_3'	68,2	~7,5 / —	900	$CH_4 94\ N_2 5\ CO_2 1\ M18{,}3\ \frac{Cl99}{(Na+K)88\ Ca9\ Mg3}$
Северо-Игримская площадь, скв. 217	1600—1612	Песчаники, J_{2-3}	59,5	>7,5 / —	2100	$CH_4 97\ N_2 2\ CO_2 1\ M15{,}9\ \frac{Cl95\ HCO_3 5}{(Na+K)90\ Ca7}$
Чуэльская площадь, скв. 84	1667—1672	Песчаники, J_3	~61	7,0 / —	2500	$CH_4 + TY97{,}4\ N_2 2\ CO_2 0{,}5\ M15\ \frac{Cl98\ HCO_3 2}{(Na+K)91\ Ca7}$
Нарыкарская площадь, скв. 120	2028—2030, 2041—2037	Песчаники, $J_3—K_1^v$	>60	—	2176	$CH_4 + TY94\ N_2 5\ CO_2 1\ M11{,}2\ \frac{Cl80{,}5\ HCO_3 19{,}5}{(Na+K)98{,}5\ Ca0{,}6}$
Шухтунгортская площадь, скв. 312	1740,5—1742,5	Песчаники, J_{2-3}	65,9	—	1838	$CH_4 + TY92{,}7\ N_2 5\ CO_2 1{,}3\ H_2 1\ M13\ \frac{Cl84\ HCO_3 16}{(Na+K)95\ Ca4}$

Таблица 26 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
Верхне-Кондинская впадина						
Верхне-Кондинская площадь	1930—1943	Песчаники, J_{1-2}	~83	$\frac{\geq 7}{-}$	2174	$CH_4 + TY98{,}6\ N_2 0{,}7\ CO_2 0{,}5\ M14{,}7\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)93\ Ca3}$
Шаимский выступ						
Шаимская площадь, скв. 45	1504,5—1508,5	Песчаники, J_{1-2}	~76	—	380	$CH_4 + TY86\ N_2 8\ CO_2 0{,}2\ M18\ \frac{Cl96\ HCO_3 4}{(Na+K)92\ Ca6}$
Мортымьинская площадь, скв. 91	1611—1615	Песчаники J_3	62	$\frac{6{,}8}{-16}$	—	$CH_4 + TY95{,}4\ N_2 3{,}6\ CO_2 1\ M17{,}2\ \frac{Cl95\ HCO_3 5}{Na91\ Ca7\ Mg2}$
Хантейская антеклиза						
Тазовская площадь, скв. 3	2157—2170	Песчаники, алевролиты, K_1^{nc}	56,3	$\frac{5}{-}$	$\frac{2400}{0{,}73}$	$CH_4 98{,}4\ N_2 1{,}4\ CO_2 0{,}2\ M14\ \frac{Cl98\ HCO_3 1}{(Na+K)77\ Ca19}$
Пурпейская площадь, скв. 6	807—820	Песчаники, алевролиты, $K_1^{al-ap} + K_2^{cm}$	23	$\frac{7}{-}$	$\frac{1680}{0{,}87}$	$CH_4 97{,}6\ N_2 1{,}5\ CO_2 0{,}5\ M18\ \frac{Cl99\ HCO_3 1}{(Na+K)90\ Ca6}$
Пурский желоб						
Уренгойская площадь, скв. 8	1270—1275	Песчаники, алевролиты, K_2^{cm}	32,8		$\frac{7}{-}$	$CH_4 M_{19}\ \frac{Cl98\ HCO_3 2}{(Na+K)95\ Ca3}$

Выше по разрезу метановые воды распространены в отложениях готерив-баррема на глубинах 1000—1200 *м*. В составе водорастворенных газов присутствуют (объемн.%): CH_4 до 98; N_2 до 1,5; CO_2 до 0,1; тяжелые углеводороды до 0,4. Газонасыщенность вод 900—1200 *мл/л*. Температура подземных вод 53—59° С. Воды хлоридные натриевые с минерализацией до 14,7 *г/л*.

Аналогичные воды вскрыты к северу от Шаимского выступа на газовом месторождении в Верхне-Кондинской впадине на глубинах 1711—1973 *м* (см. табл. 26). Состав водорастворенных газов (объемн.%): CH_4 92—99; N_2 меньше 6,6; CO_2 0,2—1; H_2 меньше 0,2; тяжелые углеводороды 0,5—0,8. Газонасыщенность вод по двум замерам 2000—2174 *мл/л*. Водоносны здесь базальные песчаники тюменской свиты, мощностью до 20—40 *м* на крыльях структуры. Они залегают на складчатом фундаменте, представленном эффузивами кислого состава.

Аномальные по составу воды вскрыты в Шаимском нефтеносном районе на восточном крыле Шаимского вала. Здесь развиты углекисло-метановые гидрокарбонатно-хлоридные воды с минерализацией 24—30 *г/л*. Гидравлическая связь между западным и восточным крыльями структуры отсутствует или очень затруднена. Главную роль в этом играют, по мнению Г. А. Толстикова (Толстиков, Сторожев, 1968), литологический барьер в своде нефтеносного поднятия, а также возможное ухудшение коллекторских свойств пород за его пределами. Пьезометрические уровни пластовых вод за контуром нефтяных залежей устанавливаются на западном крыле структуры на 15—35 *м* выше, чем на восточном.

Нефти, подпираемые высоконапорными водами, малосернистые, содержащие серу до 0,5%; газовый фактор нефтей 58—130. В районах широтного Приобья, в центральной части Хантейской антеклизы, метановые воды вскрываются в отложениях неокома на глубинах 1928—2523 *м*. Общая мощность преимущественно глинистых комплексов готерив-баррема (вартовская свита) и валанжина (мегионская свита) достигает 840 *м*. Мощность отдельных водоносных песчаных прослоев изменяется от 5 до 40 *м*, а в основании неокома достигает 70 *м* (ачимовская пачка). Пористость песчаников ачимовской пачки, являющейся основным водоносным и нефтегазоносным горизонтом, улучшается на восток от Салымского поднятия (от 10 до 30%), в зависимости от характера цемента. Цемент песчаников кварцево-хлоритовый, гидрослюдисто-хлоритовый, реже карбонатный.

Растворенные в водах газы имеют метановый состав (в объемн.%): CH_4 + ТУ до 99; N_2 до 10; CO_2 меньше 2. Характерно, что в районах нефтяных залежей отмечено повышенное содержание тяжелых углеводородов: на Мегионской структуре до 6, Локосовской до 6,6, Усть-Балыкской и Западно-Сургутской до 3%. Одновременно с увеличением доли тяжелых углеводородов по направлению от окраин к центру Западно-Сибирского артезианского бассейна в их составе появляются этан, пропан и бутан. Следует отметить, что аналогичные повышенные содержания высших гомологов метана (5—6% и более) отмечаются также в пределах отдельных структур на Межовском своде и в Верхне-Тазовской антеклизе (Пудинская, Колпашевская площади и др.). Обычно распространение таких вод контролируют небольшие залежи нефти. Вверх по разрезу в апт-альб-сеноманском водоносном комплексе содержание тяжелых углеводородов снижается до 0,5%.

Газонасыщенность вод 1400—2000 *мл/л*. Они значительно недонасыщены газом, коэффициент газонасыщения 0,69—0,77. Воды по составу хлоридные натриевые, с минерализацией от 12—18 на Сургутском своде до 25 *г/л* на Нижне-Вартовском (Дьяконов, Уточкина, Гаттенбергер, 1970 г.). Температура вод 65—90° С, pH 7,2.

Состав метановых вод можно охарактеризовать следующими формулами: на Сургутском своде (Усть-Балыкская площадь), в скв. 64, интервал

глубин 2115—2117 *м*

$$M16{,}5\,\frac{Cl99HCO_31}{(Na+K)\,96Ca3Mg1};$$

на Нижне-Вартовском своде (Мегионское поднятие), в скв. 23, глубина 2162—2167 *м*

$$M25{,}2\,\frac{Cl99HCO_31}{(Na+K)\,79Ca21}.$$

Из специфических компонентов в хлоридных натриевых водах обнаружен аммиак (6 *мг/л*, скв. 52 на Сургутской структуре, глубина 2100—2115 *м*).

В формировании подземных вод с относительно пониженной минерализацией в неокомском и юрском комплексах Средне-Обского района главную роль играет смешение седиментационных вод с поровыми растворами, отжатыми из уплотняющихся глин фроловской толщи. По данным Л. И. Флеровой (1966 г.), минерализация поровых растворов, отжатых из алевролитов и аргиллитов неокома и юры, составляет 7,3—8,5 *г/л*.

На севере Хантейской антеклизы (Пурпейский и Северо-Тазовский своды) и в центральной части Пурского желоба (Уренгойский прогиб) метановые воды развиты в отложениях неокома и апт-альб-сеномана (усть-тазовская серия). Отложения эти обогащены гумусовым углистым веществом (до 3,5%). Общая мощность континентальных и прибрежно-морских песчано-алевролитовых отложений с прослоями угля достигает 2000 *м*. Водоносные комплексы перекрыты турон-палеогеновым водоупором. Залегают они на глинистых отложениях верхней юры, вскрытых на глубине 3530 *м*, на Тазовской площади (скв. 29).

Газы пластовых вод характеризуются преимущественно метановым составом (в объемн. %): CH_4 96—99, N_2 0,13—4,7, CO_2 до 0,5—1,6. Содержание тяжелых углеводородов в водах газовых месторождений обычно менее 1%. Воды по составу изменяются от хлоридных натриевых в отложениях сеномана до хлоридных натриево-кальциевых в отложениях неокома; минерализация их 13—30 *г/л*. Гидрогеохимическая среда определяется следующими показателями: pH от 5 до 7; температура вод в пластовых условиях изменяется от 23° С на глубине 800 *м* до 73,5° С на глубине 2380 *м*. Несмотря на высокую газонасыщенность (1950—3500 *мл/л*), воды недонасыщены газом, коэффициент газонасыщения 0,73—0,87. Недонасыщенность вод газом, по мнению Ю. С. Шилова и З. С. Крюковой (1969 г.), обусловлена неотектоническими движениями в предъямальскую регрессию. В результате понижения регионального базиса разгрузки (Полярный бассейн) в песчано-алевролитовых отложениях верхневаланжинско-сеноманского возраста произошло значительное падение гидростатического давления (на 17—18 *атм*), и газ выделился в свободное состояние. Образовались гигантские залежи газа — Заполярная, Пурпейская или Губкинская, Уренгойская и др.

По мнению многих исследователей, состав водорастворенных газов в значительной степени определяется компонентным составом летучей фазы, образующейся в процессе катагенных преобразований рассеянного органического вещества пород. По подсчетам Л. М. Зорькина (1973), в водонапорной системе юрских и меловых отложений в настоящее время содержится только 0,2% газа, образовавшегося при термокатализе рассеянного органического вещества пород и мигрировавшего в проницаемые толщи с элизионными водами при геостатическом уплотнении осадочных толщ. В свободных скоплениях содержится только 0,007% первоначально образовавшегося газа.

В составе газовой фазы рассеянного органического вещества сапропелитов в аргиллитах марьяновской, тутлеймской и абалакской свит валанжина и верхней юры, по экспериментальным данным Е. А. Рогозиной

(1964 г.), установлены следующие компоненты: содержание углекислоты на Мегионской и Нижневартовской площадях изменяется от 8,4 до 9,1%; несколько больше азота — 26,1—46%; количество метана 7,0—11,9, тяжелых углеводородов от 31,0 до 59,6, окиси углерода до 1,1, водорода до 2,3%. В составе органического вещества класса сапропелитов-гумитов в аргиллитах тюменской свиты содержание метана увеличивается до 26,2—51%, а количество тяжелых углеводородов уменьшается до 6,5—22,3%. Помимо образования углекислого газа, процессам углефикации сопутствует образование и таких химически активных и неустойчивых газов в данной термогеохимической обстановке, как сероводород и аммиак.

На территории Скифской плиты метановые воды в нижней части осадочного чехла распространены лишь на Ставропольском поднятии и на севере Ейско-Березанских поднятий, где складчатый фундамент залегает на глубине 1—2 *км*. Здесь распространены метановые хлоридные натриевые и натриево-кальциевые воды с минерализацией 30—70, реже 90 *г/л*, вскрытые в нижнемеловых терригенных отложениях на глубинах 1700—2300 *м*. Температура вод 75—100° С. Водорастворенные газы мезозойских отложений этой части плиты по составу преимущественно метановые. Из других компонентов иногда встречаются азот, углекислый газ, реже водород. Газонасыщенность вод изменяется от 200 до 1000 *мл/л* воды, а упругость растворенного газа составляет от 30 до 506 *атм*.

ГАЗЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЛОЖНО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ

Углекисло-метановые воды

Высокотемпературные, сильно перегретые, углекисло-метановые воды и рассолы являются одним из весьма характерных примеров изменения *газового состава глубинных вод осадочной толщи под влиянием процессов* термометаморфизма. Эти изменения определяются, с одной стороны, свойствами самих химических элементов и их соединений, с другой — термогеохимической обстановкой окружающей среды: температурой и давлением, вещественным составом реагирующих образований, наличием воды и т. д.

В наиболее глубоких частях эпигерцинских плит — Скифской, Западно-Сибирской и Туранской — перегретые воды и рассолы являются преимущественно углекисло-метановыми, хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми или хлоридными натриево-кальциевыми, с общей минерализацией от 15 до 150 *г/л* (рис. 38).

В пределах Скифской плиты они связаны с наиболее прогнутой южной частью доюрского фундамента, примыкающей к альпийским геосинклинальным прогибам. В Центральном Предкавказье зоны высокотемпературных вод (до 150° С) располагаются на глубинах 3,0—3,5 *км*, а изотерма 100° С проходит на глубинах 2,0—2,5 *км*. Это свидетельствует о значительном повышении геотермического градиента в осадочном чехле, особенно в пределах Ставропольского поднятия, где он достигает 4,5—4,7 и даже 5,0 град/100 *м*.

Собственно зона перегретых углекисло-метановых вод в области погружения эпигерцинского складчатого основания приурочена к абсолютным отметкам от —3000 до —4000 *м* (северная и центральная части Предкавказья). Эпигерцинский складчатый фундамент в северной части плиты трансгрессивно перекрыт нижнемеловыми, а в районах Северо-Восточного Ставрополья, Восточного и Западного Предкавказья — юрскими и нижнемеловыми отложениями, которые чаще всего представлены алевролитами, песчаниками, глинами, иногда известняками, гипсами и каменной солью (верхнеюрские отложения бассейнов Кубани и Терека).

Состав вод нижнемеловых и юрских песчаников, как правило, хлорид-

1 2 3 4 5 6 7 а б 8 9 10 11 12 13 14 15 150 16 17

200 0 200 400 км

12 24 36 48 60 72 84 96 108 120 132 144 156 168

48

40

НОРВЕЖСКОЕ МОРЕ

БАРЕНЦЕВО МОРЕ

СЕВЕРНЫЙ ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН

БАЛТИЙСКОЕ МОРЕ

БЕЛОЕ МОРЕ

ПЕЧОРСКОЕ МОРЕ

КАРСКОЕ МОРЕ

МОРЕ ЛАПТЕВЫХ

ЧЕРНОЕ МОРЕ

АЗОВСКОЕ МОРЕ

КАСПИЙСКОЕ МОРЕ

АРАЛЬСКОЕ МОРЕ

Ладожское озеро

Чудское озеро

Ильмень

Онежское озеро

Байкал

Ленинград

Архангельск

Москва

Горький

Куйбышев

Саратов

Свердловск

Тюмень

Омск

Томск

Тобольск

Иркутск

Якутск

Усть-Кут

Дудинка

Игарка

Енисейск

Подкаменная Тунгуска

Нижняя Тунгуска

Ангара

Лена

Обь

Иртыш

Ишим

Тобол

Тавда

Тура

Печора

Вычегда

Сев. Двина

Зап. Двина

Днепр

Дон

Ока

Волга

Кама

Вятка

Белая

Урал

Сулак

Терек

Кура

Аракс

Амударья

Сырдарья

Или

Чу

Шилка

Аргунь

Оленек

Котуй

Хатанга

36 48 60 72 84 96 108 120 132 144 156 168 180 168

СЕВЕРНЫЙ ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН

КАРСКОЕ МОРЕ

МОРЕ ЛАПТЕВЫХ

ВОСТОЧНО-СИБИРСКОЕ МОРЕ

ЧУКОТСКОЕ МОРЕ

БЕРИНГОВО МОРЕ

ОХОТСКОЕ МОРЕ

Обь

Енисей

Таз

Пясина

Хатанга

Анабар

Оленёк

Лена

Колыма

Индигирка

Яна

Анадырь

Нижняя Тунгуска

Подкаменная Тунгуска

Ангара

Шилка

Аргунь

Амур

Томск

Чульым

Иркутск

Якутск

Хабаровск

Байкал

56

48

Рис. 38. Карта газов подземной гидросферы СССР в зонах различного термогеохимического режима нижней части осадочного чехла, масштаб 1 : 10 000 000 (схематизиро-

Области глубокого развития воздушно-окислительной геохимической обстановки, активного газоводного обмена и малых температур с локальным наложением газогидротермальных проявлений:

1 — зона кислородно-азотных преимущественно холодных вод различного ионного состава с газами атмосферного происхождения (O_2, N_2, CO_2 и др.);

2 — то же, с наложением радоновых вод (холодных и термальных) различного ионного состава;

3 — то же, с наложением углекислых восходящих вод (холодных и термальных) различного ионного состава;

4 — то же, с наложением азотных щелочных восходящих гидротерм различного ионного состава;

5 — то же, с наложением газоводных проявлений современного вулканизма, различного ионного состава

Области развития переходной геохимической обстановки, замедленного водного обмена, умеренных и повышенных температур с растворенными и свободными газами атмосферного и биохимического происхождения:

6 — зона азотных холодных и термальных вод и рассолов различного ионного состава;

Заказ № 171

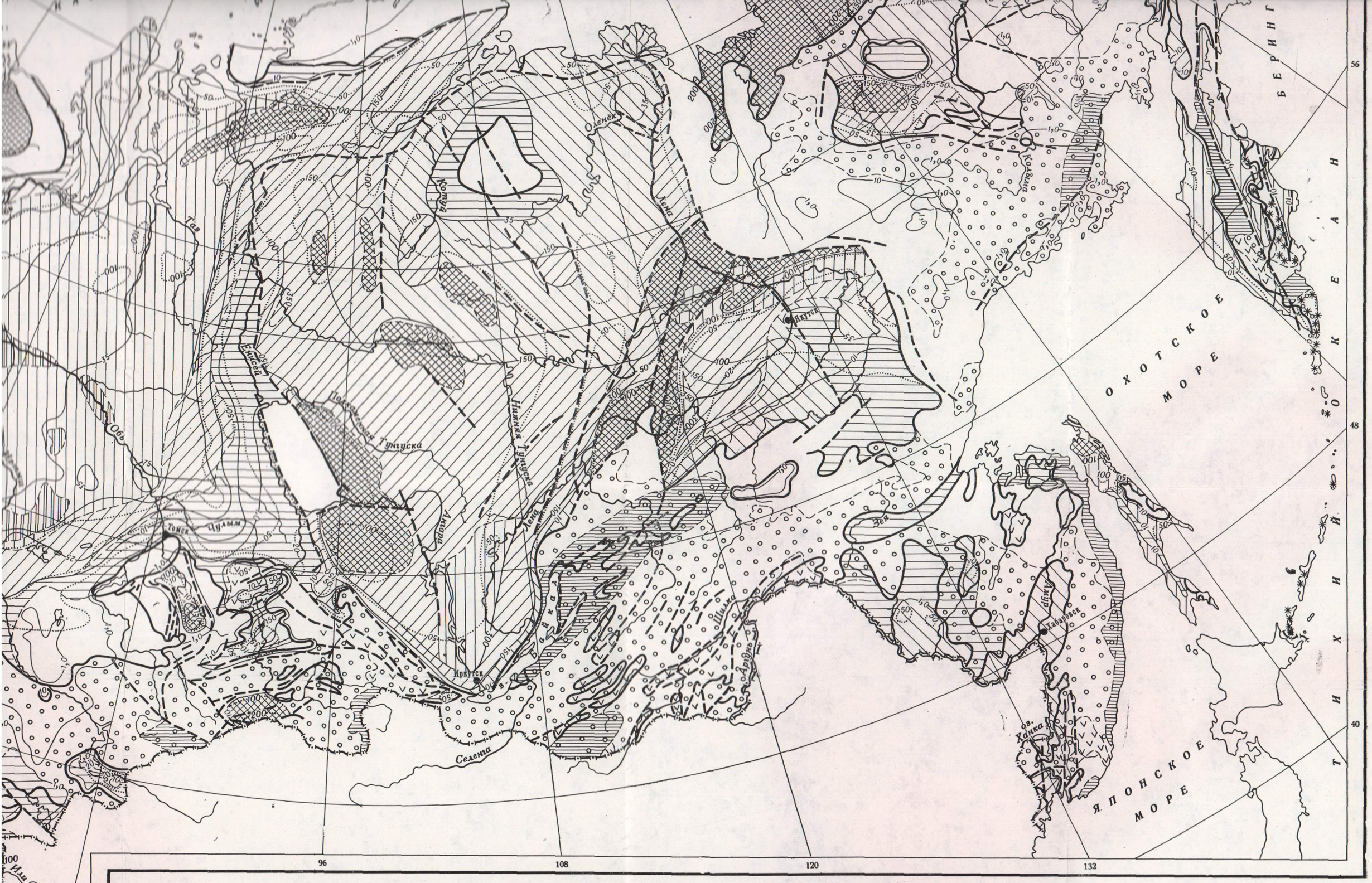


Рис. 38. Карта газов подземной гидросферы СССР в зонах различного термогеохимического режима нижней части осадочного чехла, масштаб 1 : 10 000 000 (схематизированный вариант). Составлена коллективом авторов (Н. Д. Козлова, Е. Н. Куцель, Ф. А. Макаренко, Г. Н. Смирнова, А. В. Щербаков) под редакцией А. В. Щербакова, 1969 г.

Области глубокого развития воздушно-окислительной геохимической обстановки, активного газоводного обмена и малых температур с локальным наложением газогидротермальных проявлений:

1 — зона кислородно-азотных преимущественно холодных вод различного ионного состава с газами атмосферного происхождения (O_2, N_2, CO_2 и др.);

2 — то же, с наложением радоновых вод (холодных и термальных) различного ионного состава;

3 — то же, с наложением углекислых восходящих вод (холодных и термальных) различного ионного состава;

4 — то же, с наложением азотных щелочных восходящих гидротерм различного ионного состава;

5 — то же, с наложением газоводных проявлений современного вулканизма, различного ионного состава

Области развития переходной геохимической обстановки, замедленного водного обмена, умеренных и повышенных температур с растворенными и свободными газами атмосферного и биохимического происхождения:

6 — зона азотных холодных и термальных вод и рассолов различного ионного состава;

7 — зона сульфидно-углекисло-метаново-азотных вод и рассолов, преимущественно термальных хлоридных натриевых

Области развития преимущественно восстановительной (стерильной) геохимической обстановки, относительно застойного водного режима, повышенных и высоких температур, с растворенными и свободными газами биохимического и термометаморфического происхождения:

8 — зона метаново-азотных (*а*) и азотно-метановых (*б*) термальных вод и рассолов, преимущественно хлоридных натриево-кальциевых;

9 — зона метановых термальных вод и рассолов, хлоридно-гидрокарбонатных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых;

10 — зона преимущественно углекисло-метановых термальных и перегретых вод и рассолов, хлоридно-гидрокарбонатных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых;

11 — зона сероводородно-углекисло-метановых термальных и перегретых вод и рассолов, преимущественно хлоридных натриево-кальциевых;

12 — площади неизученные (глубина более 5 *км*);

13 — границы между зонами с различным газовым составом;

14 — границы горноскладчатых сооружений;

15 — линии наиболее крупных разломов;

16 — изолинии минерализации вод и рассолов, *г/л*;

17 — изотермы, °С

Заказ № 171

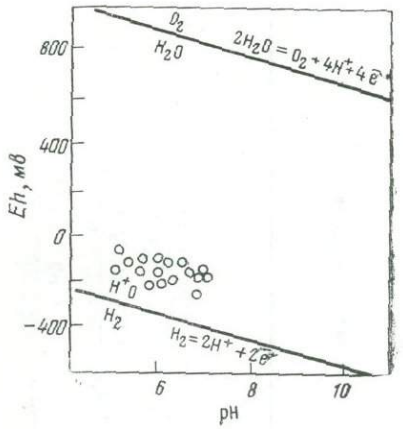


Рис. 39. Изменение Eh и pH в углекисло-метановых водах

ный натриево-кальциевый с минерализацией от 18 до 131 *г/л*. Геохимическая среда этой зоны определяется следующими показателями: Eh от 0 до —150 *мв*; pH от 4,5 до 7,3 (рис. 39). Температура вод на глубине 2400—4300 *м* изменяется от 110 до 178° С. Растворенные газы представлены главным образом углеводородами — до 95 объемн. % и углекислотой до 56 объемн. % (табл. 27). Газонасыщенность вод колеблется от 1000 до 5000 *мл/л*, коэффициент газонасыщения изменяется обычно от 0,15 до 0,7. Лишь в районах Березанско-Каневской группы поднятий содержание CO_2 в углекисло-метановых водах снижается до 3,0—7,0 объемн. %, при этом pH увеличивается до 7,8—8,6. Воды по составу хлоридно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые, общая минерализация 30—55 *г/л*.

На Туранской плите углекисло-метановые воды распространены преимущественно в юрских карбонатных отложениях Амударьинской синеклизы, на наиболее погруженной Чарджоуской ступени. Как видно по табл. 27, в составе водорастворенных газов средне- и верхнеюрского водоносного комплекса на глубине 2864—2988 *м* преобладает метан; углекислота содержится в подчиненных количествах (до 15 объемн. %).

В пределах Западно-Сибирской плиты углекисло-метановые воды повсеместно связаны с базальным водо-газонефтеносным комплексом, захватывающим верхнюю часть складчатого фундамента, кору выветривания, средне- и верхнеюрские, реже неокомские песчаные проницаемые отложения.

Метаморфический комплекс в основании осадочного чехла сложен метаморфизованными известняками, глинистыми сланцами и интрузивно-эффузивными породами. Вся толща смята в складки и разбита серией разломов. На севере плиты фундамент погружается на глубины 4—8 *км* (Надымская, Шеркалинская впадины, Северо-Тазовский свод и др.). На таких участках устойчивого и наибольшего погружения, которое могло начаться в конце карбона, т. е. до момента замыкания Западно-Сибирской геосинклинали, могли сохраниться древние палеозойские поля осадочных слабо метаморфизованных пород.

Наиболее ярко углекисло-метановые воды проявляются на восточном склоне Шаимского выступа в базальном юрском водоносном комплексе, на относительно небольшом участке Трехозерной площади. Этот участок расположен в зоне крупного дизъюнктивного нарушения субмеридионального простирания. Здесь, на глубине 1510—1545 *м*, скважинами 12, 46 и 67 вскрыты гидрокарбонатно-хлоридные воды, общая минерализация которых изменяется от 19 до 29,6 *г/л*. В составе водорастворенных газов преобладает углекислота (63—98%); метан содержится в количестве от 2 до 37% (табл. 28). Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh от +143 до 150 *мв*, pH от 8 до 8,4 (рис. 40). Температура вод в пластовых условиях около 100° С.

Таблица 27

Термогеохимическая характеристика перегретых углекисло-метановых вод и рассолов

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Скифская плита, Азово-Кубанская впадина						
Краснодарский край, Сердюковская площадь, скв. 23	2704—2730	Эффузивно-осадочные породы, K_1	111,5	7,8 / −113,5	3006 / 0,75	$CH_4 95\ CO_2 3\ M21,6\ \frac{Cl94\ HCO_3 6}{(Na+K)98}$
Брюховецкая площадь, скв. 1	3188—3200	Песчаники, алевролиты, известняки, K_1	126,5	8,6 / −117	5000 / >1	$CH_4 92\ CO_2 7\ M18,7\ \frac{Cl77\ HCO_3 22}{(Na+K)98}$
Березанская площадь, скв. 22	2745—2758	То же	116,5	7,8 / +48	2594 / 0,7	$CH_4 89\ CO_2 6\ N_2 5\ M18,5\ \frac{Cl89\ HCO_3 11}{(Na+K)95\ Ca4}$
Великая площадь, скв. 8	3650—3662	Песчаники, K_1	152,0	—	1875 / 0,2	$(CH_4+TY)55\ CO_2 37\ M23,6\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)95\ Ca4}$
Медведовская площадь, скв. 1	4265—4280	Песчаники, K_1^{nc-al}	178,0	—	— / 0,6	$CH_4 87\ CO_2 7\ TY3,4\ M54,6\ \frac{Cl\ 99}{(Na+K)75\ Ca24}$
Майкопская площадь, скв. 12	2730—2750	Пески, песчаники, K_1^{al}	117,0	8,4 / −150	3246 / —	$(CH_4+TY)88\ CO_2 11\ M40,8\ \frac{Cl98\ HCO_3 2}{(Na+K)93\ Ca6}$
г. Кропоткин, скв. 2	3524—3535	То же	134,2	—	2186 / —	$CH_4+TY84\ CO_2 11\ N_2 5\ M33,9\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)93\ Ca5}$
Темиргоевская площадь, скв. 3	3700—4427	»	135,0 (3075 м)	—	1780 / 0,17	$CH_4 54\ CO_2 39\ N_2 7\ M48,8\ \frac{Cl98\ HCO_3 2}{(Na+K)89\ Ca8}$
Ставропольский свод						
Ставропольский край, Мирненская площадь, скв. 63	3018—3025	»	151,0	—	3450 / 0,5	$CO_2 52\ CH_4 28\ M71,7\ \frac{Cl99,3}{(Na+K)81\ Ca17}$

Таблица 27 (продолжение)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Терско-Кумская впадина						
Ставропольский край, Прасковейская площадь, скв. 23	3687—3696	Песчаники, J_2	160,0	—	826 / 0,17	$(CH_4 + TY)55\ CO_233\ H_29\ M70{,}4\ \frac{Cl99}{(Na+K)92\ Ca6}$
Гороховская площадь, скв. 2	3300—3337	Песчаники, J — T	142,0	—	2000 / 0,42	$(CH_4 + TY)67\ CO_217\ N_29\ H_27\ M88\ \frac{Cl99{,}6}{(Na+K)84\ Ca14}$
Величаевская площадь	3659—3663	Песчаники, алевролиты, J_1	142,0	—	1284 / 0,15	$CO_253\ (CH_4 + TY)33\ N_215\ M71$
Площадь Озек-Суат, скв. 53	3335—3343	Песчаники, J_2	146,0	6,4 / —133	2998 / —	$(CH_4 + TY)71{,}3\ CO_220{,}6\ N_28\ M108\ \frac{Cl99{,}7}{(Na+K)71\ Ca24}$
Чкаловская площадь, скв. 8	3719—3734	Песчаники, J_2	163	—	1067 / 0,15	$CO_256{,}9\ (CH_4 + TY)27\ N_216\ M80\ \frac{Cl99}{Na80\ Ca18}$
Дагестанская АССР, Восточная площадь, скв. 7	3409—3473	Песчаники, J_2	~134,3	—	2470 / 0,4	$CH_459,\ CO_231{,}7\ TY5{,}3\ N_241\ M76{,}7\ \frac{Cl99}{(Na+K)84\ Ca15}$
Перекрестная площадь, скв. 4	3930—3935	Песчаники, J_2	149,3	—	3780 / 0,77	$(CH_4 + TY)66\ CO_231{,}8\ M123{,}3\ \frac{Cl99}{(Na+K)71\ Ca24}$
Вал Карпинского						
Калмыцкая АССР, Каспийская площадь, скв. 8	2472—2480	Песчаники, алевролиты, J	120,0	—	1018 / 0,44	$(CH_4 + TY)73\ N_214\ CO_2\ M131\ \frac{Cl99{,}7}{(Na+K)75\ Ca11}$
Терско-Каспийский прогиб						
Дагестанская АССР, площадь Хаян-Корт, скв. 42	4280—4290	Песчаники, $K_I^{пс}$	>142,0	—	>2000 / ~0,5	$CH_477{,}5\ TY9\ CO_210{,}1\ H_21{,}2\ M91{,}7\ \frac{Cl99}{(Na+K)74\ Ca23}$

Таблица 27 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, *мэ*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Терско-Каспийский прогиб						
Площадь Гаша, скв. 26	2750	Известняки, K_2	115,8	—	775 / 0,15	$(CH_4 + TY)79\ CO_2 18{,}3\ N_2 2{,}6\ M25{,}8\ \frac{Cl99}{(Na+K)70\ Ca27}$
Туранская плита						
Туркменская ССР, площадь Зекры, скв. 4	2978—2988	Известняки, J_{1-2}	122,0	—	1820 / 0,7	$(CH_4 + TY)82\ CO_2 14{,}8\ N_2 3\ M150{,}6$
Площадь Фераб, скв. 6	2864	Известняки, J_2	~110,0	—	—	$CO_2{}^*114{,}4\ M257{,}2\ \frac{Cl99{,}5}{(Na+K)86\ Ca11}$
Центрально-Сахалинский синклинорий						
о. Сахалин, Охинский район, площадь Тунгор, скв. 19	2141—2154	Пески, песчаники, N_1^3	>61	7,6 / —	—	$CH_4 62\ CO_2 32\ M50{,}0\ \frac{HCO_3 81\ Cl18}{(Na+K)100}$
Южно-Сахалинский грязевый вулкан (22/X 1969)	—	K_2	—	—	—	$CO_2 81{,}2\ CH_4 17{,}8\ M22{,}5\ \frac{HCO_3 62\ Cl37{,}6}{(Na+K)98}$
Пугачевский грязевый вулкан (август, 1969)	—	K_2	—	—	—	$CH_4 81\ CO_2 15\ N_2 4\ M9{,}2\ \frac{HCO_3 59{,}8\ Cl35{,}4}{(Na+K)98}$

* Содержание CO_2, *мг/л*.

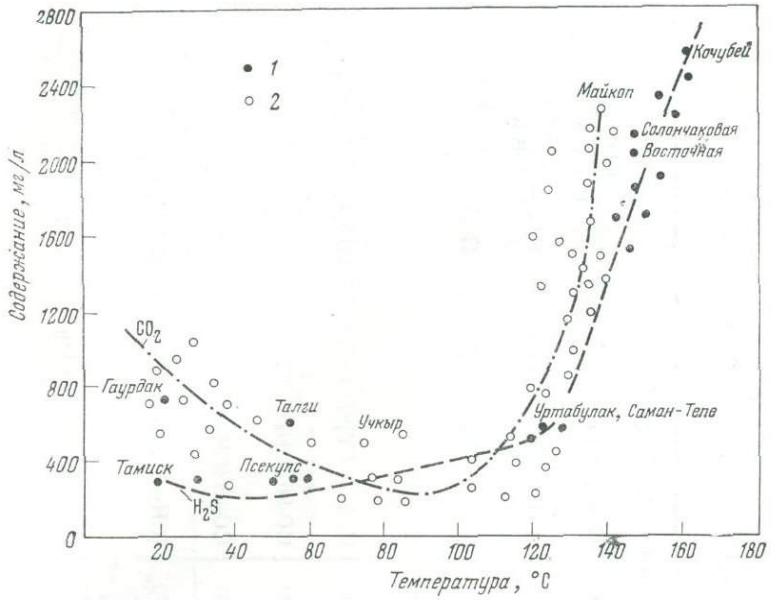


Рис. 40. Зависимость содержания углекислоты и сероводорода от температуры
1 — H_2S; *2* — CO_2

По данным Г. А. Толстикова (1962), из фундамента по тектоническим нарушениям происходит внедрение струй углекислого газа. В силу этого фоновые хлоридные натриево-кальциевые воды преобразуются на отдельных участках в аномальные щелочные.

К востоку и северо-востоку от Шаимского выступа углекисло-метановые воды меньшей минерализации и обычно с меньшим содержанием CO_2 вскрыты в Ханты-Мансийской, Надымской, Омской впадинах и на погруженном склоне Северо-Сосьвинской гряды (см. табл. 28). Они обычно тяготеют к полосе аномальных температур, где, по данным сейсморазведки, отмечаются крупные разломы в складчатом фундаменте. Так, в районе Увата, в песчаниках тюменской свиты, на глубине 2891—2894 *м* вскрыты щелочные воды с минерализацией 13 *г/л* и высокой пластовой температурой (122° С). В водорастворенных газах преобладает углекислота — 65 объемн.%. Углеводороды, представленные в основном метаном, содержатся в количестве 18, азот около 15 объемн.%.

В Надымской впадине, на Мало-Атлымской и Шеркалинской площадях, в базальных отложениях тюменской свиты встречены метановые воды с повышенным содержанием углекислоты. Их температура 110—153° С. Воды по составу хлоридные натриевые с содержанием гидрокарбонатов до 5 экв.%, минерализация вод 12—18,6 *г/л*.

В центральной части плиты, на Межовском своде (Межовская, Бочкаревская, Веселовская площади), углекисло-метановые воды и рассолы распространены на глубинах 2287—2604 *м* в отложениях юры и валанжина. По составу воды хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые, с минерализацией от 22 до 44 *г/л*. На Восточно-Межовской площади, в верхнеюрских (васюганских) отложениях, на глубине 2287—2299 *м*, скв. 11 вскрыла углекисло-метановые воды следующего состава:

$$CH_4CO_2M\,44\,\frac{Cl74HCO_326}{(Na+K)\,98Ca2}.$$

В скв. 4, на Межовской площади, на глубине 2123—2242 *м* (граниты фундамента, песчаники средней и верхней юры и неокома) получен приток свободного газа, состоящего преимущественно из углекислоты (96,1%);

Таблица 28

Термогеохимическая характеристика углекисло-метановых вод и рассолов Западно-Сибирской плиты

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносная порода и ее возраст	*T* воды, °C	$\frac{pH}{Eh}$, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	*Формула Курлова*
Северо-Сосьвинская гряда (Березовский газоносный район)						
Шаховская площадь, скв. 99	1528—1535 1548—1552	Песчаники, $J_3 + Cr_1$	>64	$\frac{7,1}{-}$	794	$CH_4 + TY)80\ CO_2 13,9\ N_2 6\ M15\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)91\ Ca8}$
Северо-Игримская площадь, скв. 226	1600—1612	Песчаники, J_{2+3}	>62	—	800	$(CH_4 + TY)83\ N_2 13\ CO_2 3,6\ M14\ \frac{Cl95\ HCO_3 3}{(Na+K)96\ Ca3}$
Тугиянская площадь, скв. 95	1784—1786	Песчаники J_3	91	$\frac{\geq 7,5}{-}$	1480	$(CH_4 + TY)94\ N_2 2,6\ CO_2 2,8\ M13,7\ \frac{Cl84\ HCO_3 16}{(Na+K)90\ Ca7\ Mg3}$
Шаимский выступ						
Трехозерная площадь, скв. 13	1657,7—1673	$J_{1-2} + Pz$	83,5	$\frac{7,6}{-12}$	1200	$(CH_4 + TY)87\ CO_2 7,8\ N_2 5\ M15,6\ \frac{Cl95\ HCO_3 5}{(Na+K)93\ Ca5}$
Трехозерная площадь, скв. 12	1530—1540	J_{2+3}	~100	$\frac{8,4}{+151}$	>3000	$CO_2 96\ (CH_4 + TY)4\ M29,6\ \frac{Cl63\ HCO_3 24}{(Na+K)99}$
Трехозерная площадь, скв. 67	1533—1545	J_{2+3}	>85	$\frac{\sim 8,0}{\sim +143}$	2670	$CO_2 63\ (CH_4 + TY)37\ M19\ \frac{Cl76\ HCO_3 24}{(Na+K)97\ Ca2}$
Евринская площадь, скв. 18	1205—1228	$J_{1-2} + Pz$	66,3	$\frac{7,1}{-0,5}$	1170	$(CH_4 + TY)90,1\ N_2 5,8\ CO_2 3,9\ M16\ \frac{Cl96\ HCO_3 4}{(Na+K)94\ Ca4}$
Ханты-Мансийская впадина						
Уватская площадь, скв. 1	2891—2894	J_3	122	$\frac{8,2}{+68}$	—	$CO_2 65\ (CH_4 + TY)19\ N_2 16\ M17\ \frac{Cl79\ HCO_3 21}{(Na+K)98}$
Омская впадина						
Омская опорная скважина	2724—2731	J_2	~100	$\frac{62}{=}$	—	$CH_4 90,5\ CO_2 4,9\ N_2 4\ M30,9\ \frac{Cl97\ HCO_3 3}{(Na+K)82\ Ca13}$

Таблица 28 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносная порода и ее возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л*	Формула Курлова
Межовский свод						
Бочкаревская площадь, скв. 1	2597—2604	J_{2+3}	>87	5,6 / —	1115	$CO_2 43\ N_2 42\ (CH_4 + TY)15\ M40{,}3\ \frac{Cl98}{Na94\ Ca4}$
Веселовская площадь, скв. 1	2338—2359	$Pz + J_3^{vs}$	85	—	—	$(CH_4 + TY)93\ CO_2 6{,}8\ M39\ \frac{Cl92\ HCO_3 8}{(Na + K)93\ Ca5}$
Верхне-Тазовская антеклиза						
Ларьякская площадь, опорная скважина	2802—2802,5	J_{2+3}	108	—	—	$CH_4 89\ CO_2 6{,}4\ N_2 6\ M29\ \frac{Cl95\ HCO_3 5}{(Na + K)92\ Ca5}$
Усть-Сильгинская площадь, скв. 1	2487—2551	Известняки Pz_1 алевролиты J_2	110	—	—	$(CH_4 + TY\ *)94\ CO_2{}^*\ 3{,}1\ M59{,}2\ \frac{Cl99\ HCO_3 1}{(Na + K)88\ Ca11}$
Колпашевская площадь, скв. 5	2716—2723	J_{2+3}	134,6	—	—	$(CH_4 + TY)90\ CO_2 8\ M79{,}8\ \frac{Cl99}{(Na + K)84\ Ca13\ Mg3}$

Свободный газ из интервала 2744,6—2805,2 м (J_{2+3}).

содержание метана 3,1%. В своде поднятия (скв. 1, Веселовская площадь) в спонтанном газе углекислота составляла 83—88%. В то же время на поднятии (скв. 3, глубина 2270,4—2277,2 *м*) свободный газ состоял в основном из углеводородов (CH_4 78; ТУ 14,9; CO_2 6,8; N_2 0,3 объемн. %). На Межовской и Веселовской площади в скважины 4 и 1, через несколько дней после ввода их в эксплуатацию, вместе с углекислотой стали поступать вода и нефть, а расход CO_2 уменьшился от 46—250 тыс. до 2 тыс. $м^3/сутки$. Восточнее Межовского свода, в Верхне-Тазовской антеклизе, углекисло-метановые воды вскрыты в отложениях тюменской свиты на Ларьякской, Усть-Сильгинской, Назинской, Нарымской, Колпашевской и других площадях. Воды преимущественно хлоридные натриевые с минерализацией, достигающей 79,8 *г/л* (Колпашевская площадь), и температурой до 134,6° С.

Обогащение углекисло-метановых вод гидрокарбонатом и натрием связано с преобразованием минералогического состава вмещающих пород под влиянием углекислоты. Происходит распад полевых шпатов и выпадение кальцита в осадок. Для отложений валанжина и готерив-баррема обычно характерны кварц-полевошпатовый комплекс породообразующих минералов при высокой роли хлорита и гидрослюды в цементе, а также сфен-эпидотовый комплекс руководящих акцессорных минералов. Совершенно иной минералогический состав имеют отложения валанжина и готерив-баррема на тех участках Межовской, Веселовской, Чебачьей и других площадей, где распространены углекисло-метановые воды. Здесь в зонах тектонических нарушений, по которым происходит внедрение струй углекислого газа, породы отличаются повышенной карбонатностью и каолинизацией. Так, если среднее содержание полевых шпатов в породообразующем комплексе нижнего мела обычно составляет 50% (иногда более), то в скв. 217 на Чебачьей площади их почти нет. По данным А. А. Розина и З. Я. Сердюка (1970 г.), интенсивность процессов карбонатизации и каолинизации резко убывает вверх по разрезу.

Нами были рассмотрены примеры распространения углекисло-метановых вод на эпигерцинских плитах, где они обычно вскрываются скважинами в отложениях юры и нижнего мела на глубинах от 1500 до 3350 *м*. Помимо этого, на территории СССР углекисло-метановые воды регионально распространены в нижней части осадочного чехла альпийских геосинклинальных прогибов и впадин. Залегая, как правило, под зоной метановых вод с нормально восстановительной обстановкой углекисло-метановые воды встречаются обычно на глубине более 4 *км*, в третичных и мезозойских водоносных комплексах, представленных терригенными и карбонатными нормально морскими фациями. Зона углекисло-метановых вод распространена преимущественно в альпийских прогибах, испытывающих неотектонические поднятия (Индоло-Кубанский, Терско-Каспийский, Апшеронский, Северо-Сахалинский).

Мощности ее колеблются от 1—2 *км* на платформенных склонах прогибов до 8—10 *км* в их центральных частях.

В этих регионах, в низах осадочных чехлов и на поверхности складчатого фундамента, установлены температуры от 150 до 300° С. Так, в Индоло-Кубанском прогибе, на максимальной глубине залегания фундамента, вблизи Азовского моря, расположена замкнутая зона с температурой более 300° С. Такая же зона отмечается в Южно-Каспийском артезианском бассейне на несколько большей глубине (около 15 *км*). Зоны температур 150—200° и 200—300 ° С располагаются на поверхности палеозойского складчатого фундамента соответственно на абсолютных глубинах 4,5—6,5 и 6,5—12,0 *км*. В Южно-Каспийском геосинклинальном прогибе температура на максимальной глубине (20—25 *км*) залегания обводненных осадочных толщ мезозоя, обогащенных органическим веществом, достигает 500—600° С. Для углеводородов это уже вполне термокаталитическая зона метанизации. С этой зоной также связаны интен-

сивные метаморфические выделения CO, CO_2, H_2S, H_2 и др. Геотермические градиенты в геосинклинальных прогибах по сравнению с эпигерцинскими плитами имеют пониженные значения (2,5—3,5 *град*/100 *м*), в связи с высокой теплопроводностью пород и др.

Газовый состав наиболее глубоких горизонтов толщи осадочных пород (до 10—12 *км*), по мнению В. А. Соколова, Ф. Г. Дадашева и других исследователей, контролируется газами, выделяющимися из грязевых вулканов.

Региональное распространение углекисло-метановых вод и рассолов показано на газогидрогеохимическом разрезе (рис. 41).

Приведем несколько примеров распространения углекисло-метановых вод в прогибах.

О газовом составе углекисло-метановых вод Индоло-Кубанского прогиба (Западное Предкавказье) можно судить, вероятно, по составу газов, выделяющихся из грязевых вулканов Краснодарского края и Крыма. Так, например, на Таманском полуострове в газах грязевого вулкана Карабановка содержится (объемн.%): CH_4 около 70, CO_2 около 30. На Керченском полуострове в газах углекисло-метанового состава вулканов Тарханской группы в периоды их активизации, содержание углекислоты достигает 92 объемн.%. Содержание тяжелых углеводородов в газах этих грязевых вулканов колеблется от 0,01 до 0,1 объемн.%.

В Терско-Каспийском прогибе (Восточное Предкавказье) углекисло-метановые воды вскрываются изредка в среднеюрском и меловом терригенно-карбонатном комплексах пород на глубине 3500—4300 *м* при температуре более 125° С. В составе водорастворенных газов обычно преобладает метан, содержание тяжелых углеводородов изменяется от 2 до 10 объемн.%, углекислоты от 2 до 10 объемн.%. Наибольшие концентрации CO_2 (6—10 объемн.%) установлены в Сунженской и Терской зонах дислокаций на Малгобек-Вознесенской и Хаян-Кортской площадях (см. табл. 27). Воды по составу хлоридные натриево-кальциевые с минерализацией 55—127 *г/л*, газонасыщенность 2000—4000 *мл/л*.

В Кусары-Дивичинской зоне дислокаций углекисло-метановые воды с бо́льшим количеством CO_2 (18 объемн.%) вскрыты в известняках верхнего мела на меньших глубинах (2750 *м*). В Кобыстано-Апшеронской зоне нарушений Южно-Каспийского прогиба состав газов углекисло-метановых вод глубоких горизонтов, вероятно, отражается в газах, выделяющихся из многочисленных грязевых вулканов. Содержание CO_2 в составе спонтанных газов часто превышает 5 объемн.%, в периоды извержений достигает 16—38 объемн.%.

Особенно отчетливо углекисло-метановые воды проявляются в современных геосинклиналях. В Сахалинской геосинклиноли, входящей в состав Японо-Охотской геосинклинали, концентрация CO_2 в углекисло-метановых водах третичных и меловых отложений отмечается в количествах 32—81 объемн.%. Воды в скважинах площадей Тунгор, Эхаби, а также грязевых вулканов — хлоридно-гидрокарбонатные.

Если углекисло-метановые воды на эпигерцинских платформах и в областях альпийской складчатости имеют широкое распространение, то на древних платформах они развиты локально. Углекисло-метановые воды известны в окраинных частях Русской плиты в Волго-Уральской антеклизе и Днепровско-Донецком авлакогене.

В Волго-Уральской антеклизе высокое содержание в водах углекислоты (66,8%) обнаружено между Бирской седловиной и Предуральским прогибом в скв. 2 на Чесноковской площади (Ткачев, 1972). Здесь на глубине 2213—2229 *м* воды кыновско-пашийского горизонта имеют следующую газогидрохимическую характеристику:

$$CO_267CH_420N_210TY3M\,256\,\frac{Cl100}{(Na+K)62Ca29Mg8}.$$

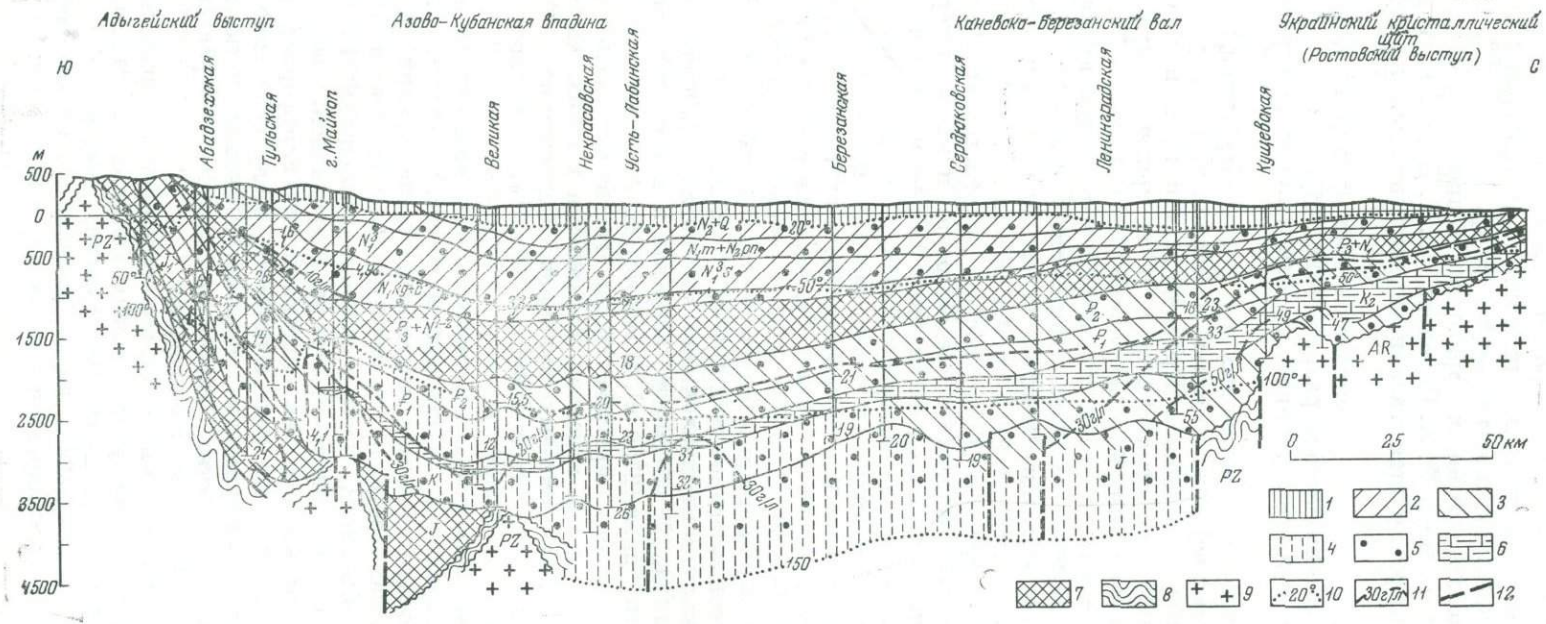


Рис. 41. Газогидрогеохимический разрез по линии Абадзехская — Майкоп — Кущевская (по Н. Д. Козловой и А. В. Щербакову)

Зона гипергенеза:

1 — кислородно-азотные воды;

2 — сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды

Зона катагенеза

3 — азотно-метановые и метановые воды;

4 — углекисло-метановые воды

Литология:

5 — водоносная песчано-глинистая толща;

6 — относительно водоупорная терригенно-карбонатная толща;

7 — алевролито-глинистая преимущественно водоупорная толща;

8 — метаморфизованные породы складчатого палеозойского фундамента;

9 — кристаллические породы складчатого фундамента

Дополнительные обозначения:

10 — изотермы, °С;

11 — изолинии минерализации воды, *г/л*;

12 — тектонические разломы

Общее содержание водорастворенных газов 1160 *мл/л*, а их упругость 159,5 *атм*.

В Днепровско-Донецком авлакогене на Грибово-Руднянской структуре в составе водорастворенных газов терригенного девона отмечается высокое содержание углекислоты (58%); углеводороды содержатся в количестве 42% (скв. 1, глубина 2650—2710 *м*); азот отсутствует (Козак, 1972). Минерализация хлоридных натриево-кальциевых вод, в составе которых хлориды кальция составляют около 50 экв. %, колеблется от 232 до 259 *г/л*.

Интересно отметить, что распространение углекисло-метановых вод тяготеет к зоне крупных разломов субширотного направления с амплитудой до 2—3 *км* (северо-восточное ответвление Серноводско-Большекинельского разлома, Северо-Донецкий надвиг и др.).

Сероводородно-углекисло-метановые воды

Сероводородно-углекисло-метановые перегретые воды и рассолы формируются в глубинной восстановительной обстановке, в сфере воздействия термометаморфических процессов, приводящих к образованию сероводорода и углекислого газа. В отличие от углекисло-метановых перегретых вод их образование происходит только при наличии в породах гипса, ангидрита или сульфидов. В этих условиях могут накапливаться большие концентрации сероводорода за счет восстановления сульфатов метаном при температуре 100—200° С и выше.

Примером могут служить данные опробования сверхглубокой скважины на северном борту Терско-Каспийского прогиба (Галюгаевская площадь, скв 1), а также скважин, пробуренных на плитах Скифской (Перекрестная площадь, скв. 2, 4, Мартовская площадь и др.) и Туранской (площади Саман-Тепе, Уртабулак). Этими скважинами на глубине 2440—5430 *м* в водах сульфатно-карбонатных пород обнаружены значительные концентрации сероводорода. В табл. 29 приведены их термогеохимические характеристики.

На Скифской плите кровля сероводородно-углекисло-метановых вод вскрывается в Терско-Кумской впадине, на глубине 3500—4900 *м*, в водоносном карбонатно-сульфатном комплексе келловея — титона и неокома. Для этого комплекса характерно чередование карбонатных, терригенно-карбонатных пород, гипса и ангидритов, а для отложений титона и галита. Мощность галогенной толщи титона увеличивается от 50—100 *м* вблизи границы выклинивания, намечаемой к западу от линии Марьинская — Отказненская—Моздокская площади, до 100 *м* на юге, в Кабардинской впадине.

Воды по составу хлоридные натриево-кальциевые, с минерализацией 70—140 *г/л* и значительной величиной общего газонасыщения (1790—3670 *мл/л*). Геохимическая среда характеризуется следующими показателями: pH 5,3—5,8; Eh — 314 *мв*, температура 138—181° С. Суммарное содержание сероводорода и углекислоты достигает 19,5 объемн. % (Галюгаевская площадь, скв. 1, 4923—4942 *м*).

В Терско-Каспийском геосинклинальном прогибе сероводородно-углекисло-метановые воды аналогичного состава вскрыты в известняково-гипсоносной толще юры на площади Заманкул (глубина 3934—4229 *м*).

На Туранской плите сероводородно-углекисло-метановые перегретые воды и рассолы известны на наиболее погруженной Чарджоуской ступени Амударьинской синеклизы. Воды приурочены к регионально нефтегазоносным келловей-оксфордским известнякам и доломитам, залегающим под галогенной гаурдакской толщей (J_3^{km-tit}). Состав вод хлоридный натриево-кальциевый, с минерализацией от 87 до 230 *г/л* (рис. 42). В составе водорастворенных газов преобладает метан, сероводород и углекислота содержатся в подчиненных количествах (11 объемн.%, скв. 2,

Таблица 29

Термогеохимическая характеристика перегретых сероводородно-углекисло-метановых вод и рассолов

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	Общая газонасыщенность, *мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Скифская плита, Терско-Кумская впадина						
Дагестанская АССР, Перекрестная площадь, скв. 4 *	3718—3722	Доломиты, гипсы, ангидриты с прослоями известняков, J_{2-3}	143,0	5,6 / —	1790 / 0,46	$(CH_4+TY)86\ H_2S+CO_2\ 10{,}2\ N_2 3{,}3\ M119{,}8\ \frac{Cl99}{(Na+K)80\ Ca16}$
Солончаковая площадь, скв. 6	3680—3691	Доломиты, J_2	~140,0	—	3670 / >1	$CH_4 77{,}1\ (CO_2+H_2S)11{,}8\ TY8{,}6\ N_2 2{,}3\ M123{,}5\ \frac{Cl99}{(Na+K)85\ Ca13}$
Мартовская площадь, скв. 5 *	3507—3510	Доломиты, глины, ангидриты, J_{2-3}	138,0	5,3 / —314	2520 / 0,88	$(CH_4+TY)87\ (CO_2+H_2S)4{,}9\ H_2 3{,}8\ N_2 4{,}3\ M139{,}12\ \frac{Cl99}{(Na+K)79\ Ca18}$
Кочубеевская площадь, скв. 1 *	4226—4230	Доломиты, гипсы, J_3^{tit}	~158,0	—	2880 / —	$(CH_4+TY)68{,}5\ (N_2S+CO_2)14{,}7\ H_2 16{,}8\ M108\ \frac{Cl97}{(Na+K)71\ Ca24}$
Ставропольский край, Галюгаевская площадь, скв. 1	4923—4942	Известняки, гипсы, K_1^{nc}	>152,0	—	—	$(CH_4+TY)77\ (CO_2+H_2S)19{,}5\ N_2 3\ M71\ \frac{Cl99\ HCO_3 1}{(Na+K)90\ Ca7}$
То же	5384—5429	То же	181,1	—	2493 / 0,52	$(CH_4+TY)90{,}2\ CO_2 3{,}9\ N_2 4{,}2\ H_2 1{,}7\ M137{,}8\ \frac{Cl98\ HCO_3 1{,}7}{(Na+K)85\ Ca14}$
Терско-Каспийский прогиб						
Кабардино-Балкарская АССР, Заманкул, скв. 61	3934—3964	Известняки, гипсы, J_{2+3}	131,0	—	3661 / 0,9	$CH_4 73{,}5\ TY12{,}5\ (CO_2+H_2S)4{,}5\ N_2 6\ M83{,}6\ \frac{Cl97}{(Na+K)71\ Ca23}$
То же	4176—4229	То же	139,0	—	—	$(CH_4+TY)95\ (CO_2+H_2S)1{,}6\ M87{,}8\ \frac{Cl97{,}5}{(Na+K)70\ Ca27}$
Туранская плита, Амударьинская синеклиза						
Туркменская ССР, Саман-Тепе, скв. 3	2446—2550	Известняки, доломиты, J_3^{cl-ox}	97,5	— / —368	—	$CH_4 93{,}4\ CO_2+H_2S 6{,}5\ M88\ \frac{Cl99\ SO_4 1}{(Na+K)74\ Ca12\ Mg12}$
Узбекская ССР, Уртабулак, скв. 2	2720—2768	Известняки, доломиты, J_3^{cl-ox}	104,5	—	848,7 / —	$CH_4 54\ H_2 30\ (CO_2+H_2S)11\ H_2 3{,}6\ N_2 3\ M228{,}3\ \frac{Cl100}{(Na+K)69\ Ca29}$

* Свободный газ.

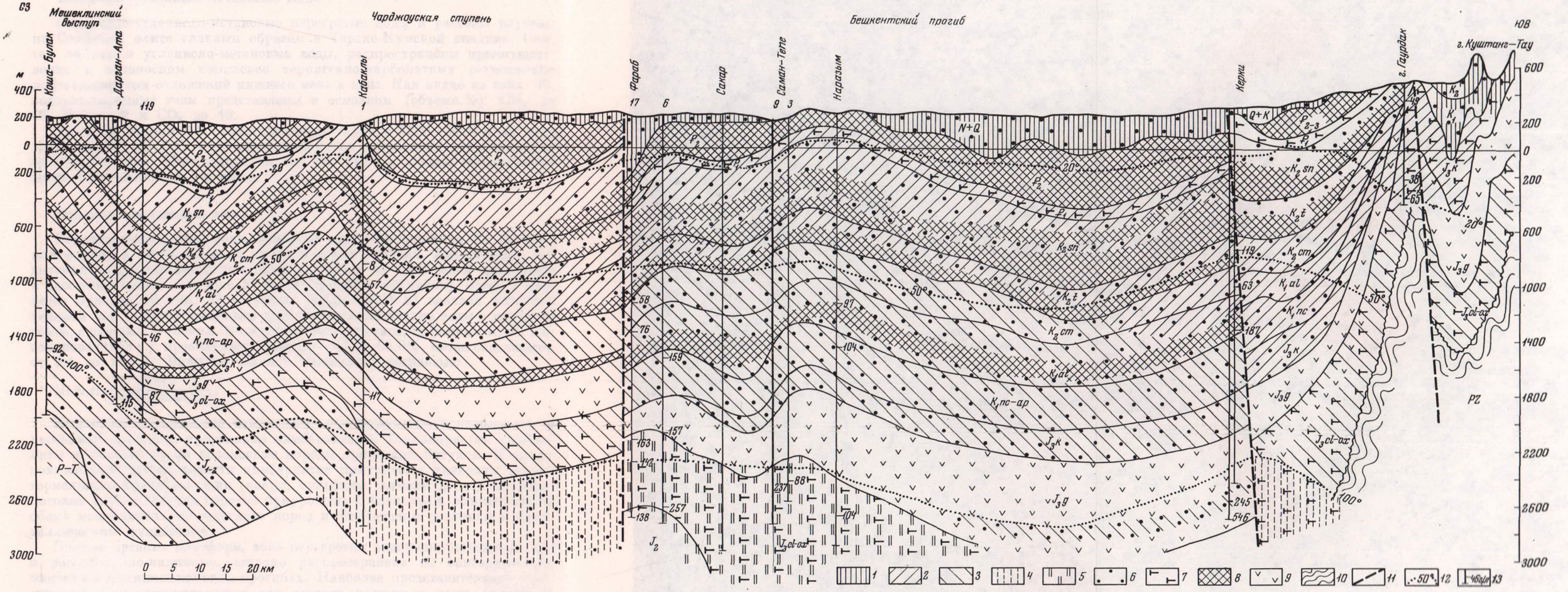


Рис. 42. Газогидрогеохимический разрез по линии Коша-Булак — Саман-Тепе — Гаурдак (по Н. Д. Козловой и А. В. Щербакову)

Зона гипергенеза:

1 — кислородно-азотные и азотные воды;

2 — сероводородно - углекисло - метаново-азотные воды

Зона катагенеза:

3 — азотно-метановые и метановые воды;

4 — углекисло-метановые воды;

5 — сероводородно-углекисло-метановые воды

Литология:

6 — водоносная песчано-глинистая толща;

7 — водоносная карбонатная толща;

8 — алевролито-глинистая преимущественно водоупорная толща;

9 — гипсо-ангидрито-соляная относительно водоупорная толща;

10 — метаморфизованные породы складчатого фундамента

Дополнительные обозначения:

11 — тектонические разломы;

12 — изотермы, °С;

13 — скважина (цифра у скважины — минерализация, *г/л*)

Заказ № 171

площадь Уртабулак, глубина 2740—2768 *м*). На площади Саман-Тепе концентрация CO_2 и H_2S (глубина 2246—2550 *м*) составляли соответственно 704 и 374 *мг/л*.

Водородно-углекисло-метановые воды

Водородно-углекисло-метановые перегретые воды и рассолы изучены на Скифской плите главным образом в Терско-Кумской впадине. Они, так же как и углекисло-метановые воды, распространены преимущественно в водоносном комплексе терригенно-карбонатных регионально нефтегазоносных отложений нижнего мела и юры. Как видно из табл. 30, водорастворенные газы представлены в основном (объемн.%): CH_4 до 69, H_2 до 22 и CO_2 до 19.

Эти воды вскрываются скважинами на глубине 3100—4000 *м*, их температура 126—150° С. Они характеризуются хлоридным натриево-кальциевым составом. Минерализация вод 80—142 *г/л*, общая газонасыщенность 1000—2000 *мл/л* и выше.

Водородно-метановые воды

Водородно-метановые воды наиболее ярко проявляются на древних платформах в кимберлитовых вулканических трубках. Интенсивные выделения водородно-метановых газов известны на Сибирской платформе в бассейне Вилюя, в трубке Удачная (Далдынский район). Здесь в процессе бурения из скв. 42 (глубины 364,2—367,9 *м*) сначала поступал водяной пар, а через несколько дней начался самоизлив воды с горящим газом, с напором 5—8 *атм*. В составе свободного газа, по данным А. И. Косолапова (1963 г.), преобладает водород — 52,3—53,6%, метан содержится от 9,1 до 11,8%. Воды по составу хлоридные натриевые:

$$M149{,}41\ \frac{Cl99{,}3}{(Na+K)87Ca8Mg4}.$$

Водоносны кавернозные известняки, известковистые конгломераты и песчаники ордовика, прорванные кимберлитами. Тонкопористые кимберлиты и вмещающие их водоносные породы пропитаны битумом. К зонам повышенной трещиноватости кимберлитов приурочены минералы гидротермального происхождения (кварц, сульфиды, алмазы и др.). Кимберлитовые трубки Якутии нередко приурочены к флексурам, осложняющим общее моноклинальное залегание пород и отвечающим разломам в кристаллическом фундаменте.

Помимо древних платформ, зона перегретых водородно-метановых вод и рассолов, по-видимому, широко распространена на эпигерцинских плитах и в геосинклинальных прогибах. Наиболее представительной провинцией водородно-метановых вод служит восточная часть Скифской плиты, где они вскрыты в самых погруженных участках Терско-Кумской впадины и Чернолесском прогибе (глубина 3500—3912 *м*). Воды приурочены к терригенно-карбонатным регионально нефтегазоносным отложениям юры. Среди перегретых вод и рассолов, с температурой 155—162° С, преобладает хлоридный натриево-кальциевый тип с минерализацией 100—135 *г/л*.

В табл. 31 перечислен ряд скважин, в глубоких горизонтах которых водорастворенные газы состоят преимущественно из водорода и метана.

Таблица 30

Термогеохимическая характеристика перегретых водородно-углекисло-метановых вод Скифской плиты

Местонахождение, название или номер водопункта	Интервал опробования, *м*	Водоносные породы и их возраст	T воды, °C	pH / Eh, *мв*	*Общая газонасыщенность, мл/л* / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Терско-Кумская впадина						
Дагестанская АССР, Солончаковая площадь, скв. 6	3969—3975	Песчаники, J_2	150 (3900 *м*)	—	1040 / 0,32	$CH_4 53{,}4\ H_2 20{,}8\ CO_2 18{,}5\ N_2 4\ TY3\ M142{,}2\ \frac{Cl99}{(Na+K)79\ Ca17}$
Ставропольский край, Колодезная площадь, скв. 11	3120—3223	K_1^{nc}	126,0	—	1550 / 0,41	$(CH_4+TY)69\ CO_2 14\ H_2 13\ M106\ \frac{Cl99}{(Na+K)83\ Ca14}$
Гороховская площадь, скв. 2	3307—3313	J_2	141,0	—	2155 / 0,5	$(CH_4+TY)57\ H_2 22\ CO_2 14{,}6\ M80{,}8\ \frac{Cl99{,}9}{(Na+K)80\ Ca17}$

Таблица 31

Термогеохимическая характеристика перегретых водородно-метановых вод

Местонахождение и номер водопункта	Интервал опробования, м	Водоносные породы и их возраст	Т воды, °С	pH / Eh, мв	Общая газонасыщенность, мл/л / Коэффициент газонасыщения	Формула Курлова
Скифская плита, Терско-Кумская впадина						
Ставропольский край, Журавская площадь, скв. 13	3888—3912	Песчаники, алевролиты, J_2	162,0	—	1745 / 0,5	$CH_474\ N_214\ H_211\ M108{,}9\ \frac{Cl99}{(Na+K)66\ Ca32}$
Дагестанская АССР, Восход, скв. 3	3584—3587	Песчаники, J_2	155,0	—	1530 / 0,4	$H_260\ CH_429{,}1\ N_28\ M118\ \frac{Cl99}{(Na+K)77\ Ca20}$
Октябрьская площадь, скв. 2	3875—3881	Песчаники, J_2	155,0	—	3185 / 0,8	$H_247{,}5\ CH_437{,}5\ TY8{,}2\ N_25\ M134{,}9\ \frac{Cl99}{(Na+K)76\ Ca20}$
Терско-Каспийский прогиб						
Чечено-Ингушская АССР, Малгобек-Вознесенская площадь, скв. 817	4000—4015	K_1^{nc}	130,0		1983 / 0,42	$CH_473\ TY9\ H_28{,}9\ N_27\ CO_22\ M67{,}5\ \frac{Cl98{,}7}{(Na+K)91\ Ca7}$

ГИДРОГЕОХИМИЯ ГАЗОВ ЗОНЫ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Необходимость в систематизации и научном обобщении данных по геохимии газоводных растворов Курило-Камчатской вулканической зоны, так же как и по другим областям современного вулканизма, назрела уже давно. Подобная работа нужна для дальнейшего развития теоретической газогидрогеохимии и смежных с ней разделов науки, а также для решения ряда практических задач. Одной из первоочередных таких задач является комплексное использование тепла парогидротерм и растворенных в них ценных химических компонентов (серы, бора, лития, рубидия, цезия и др.). Известно, что благоприятной геологоструктурной обстановкой для формирования термальных и перегретых газоводных растворов являются раскрывающиеся геологические структуры областей современного вулканизма, где комплексные соединения редких химических элементов и их соединений выходят на поверхность Земли вместе с газоводными конденсатами и гидротермами. Однако вулканические и магматические проявления газоводных растворов и газовых эксгаляций могут быть изучены только при углубленном геохимическом анализе современных и древних растворов литосферы в аспекте геологического времени. Такое изучение возможно лишь при обобщении имеющихся данных.

Научный анализ эмпирически установленных фактов дает основание считать, что газоводные растворы и дисперсные смеси имеют глобальное распространение в земной коре и верхней мантии, непрерывно получая, наряду с тепловой энергией, флюиды и другие легколетучие вещества из глубоких недр Земли. Но связь глубинных газоводных растворов земной коры с мантией или с очагами магмы еще мало изучена. К сожалению, и возможности магматических газоводных проявлений, особенно в платформенных условиях, ограниченны.

Наиболее ярко термальные и перегретые газоводные растворы проявляются в районах современной или недавно угасшей вулканической деятельности, в тектонически активных горно-складчатых областях и в сопряженных с ними мобильных геологических структурах (краевые прогибы и межгорные впадины). Такая их приуроченность в течение долгого времени способствовала односторонним представлениям о термах как о водах неизменно глубинного характера — специфических, редких (магматических) и ювенильных. Ранее существовавшие представления о ювенильной природе глубинных водных растворов обусловлены именно тем, что области современного вулканизма характеризуются исключительно интенсивной, разнообразной и во многом специфической газогидротермальной деятельностью, не существующей ни в каких других геоструктурных областях земной коры.

Приуроченность большинства естественных выходов горячих и перегретых источников к вулканическим и горно-складчатым областям свидетельствует о своеобразии гидрогеохимических особенностей этих геологических структур, существенно отличающих их от природной обстановки в пределах щитов и платформенных плит. В последних глубокие горячие воды более застойны, характеризуются меньшими напорами (за исключением предгорных прогибов и впадин), менее раскрыты для дренирования и поэтому обычно не проявляются на поверхности.

За последние годы данные глубокого и сверхглубокого бурения в горно-складчатых и платформенных районах в СССР и за рубежом значительно расширили наши знания о термальных и перегретых растворах подземной гидросферы. Теперь уже можно смело говорить о существовании в земной коре и мантии единой газоводной оболочки, характеризующейся в разрезе фазово-агрегатной зональностью газоводных растворов, которые переходят из твердой фазы во флюиды и далее в дисперсные смеси.

За последние десятилетия накоплены новые данные по геохимии и

температурному режиму термальных и перегретых газоводных конденсатов и вулканических эксгаляций областей современного вулканизма; подмечена парагенетическая связь между вещественным составом водовмещающих силикатных массивов мобильного вулканического пояса, термобарическими и геохимическими природными условиями и сопутствующими им термальными водными растворами различного ионно-солевого и газового составов. Естественно, далеко не все явления и процессы в сложной геохимической и термобарической обстановке областей активного современного вулканизма ясны; однако уже сейчас можно говорить о некоторых объективно существующих генетических закономерностях распределения и пространственного изменения водорастворенных и свободных газов в очагах разгрузки гидротермальных систем.

Большую работу по систематизации материалов, касающихся термальных и перегретых газоводных растворов Камчатско-Курильской вулканической зоны, провели В. В. Аверьев (1963), Л. А. Башарина (1963), Е. А. Вакин (1967 г.), В. В. Иванов (1956, 1965), В. И. Кононов (1965), С. И. Набоко (1963), Б. Г. Поляк (1966), и др. В последние годы вопросами геохимии водных ореолов скрытого оруденения в районе вулканизма занимались Г. А. Голева (1968 г.), И. А. Клименко (1973 г.) и др.

Камчатско-Курильская вулканическая зона является частью Тихоокеанского геосинклинального кольца и расположена в месте сопряжения земной коры континентального и океанического типов. Такие участки литосферы всегда отличаются сейсмической, тектонической и газогидротермальной активностью. Горообразовательные движения в этом районе в третичном периоде и частично в антропогенное время способствовали возникновению серии глубинных разломов; тектонические движения продолжаются здесь и в настоящее время. Газогидротермальная активность выразилась в региональном повышении плотности теплового потока в полтора-два раза по сравнению со средней для земного шара (Поляк, 1962), а также в деятельности вулканов, выходах эксгаляций и термальных источников.

По существующим представлениям (Иванов, 1965; Кононов, 1965; Овчинников, 1970, и др.), районы вулканов следует рассматривать как своеобразные водонапорные системы, находящиеся в условиях магматогенного геотермического режима. Районы вулканов в общей схеме имеют два этажа. Нижний этаж — цоколь, или фундамент, сложенный изверженными, метаморфическими, вулканогенно-осадочными или осадочными породами, часто сложно дислоцированными и разбитыми тектоническими разломами. Верхний этаж — рыхлые вулканические накопления, конусообразные «шапки» вулканов с кальдерами, потоки и нагромождения лав и лавовых брекчий как современных, так и древнечетвертичных, неогеновых, а местами и более древних.

В областях активного вулканизма выделяются площади, где внутри мощной зоны кислородно-азотных вод отмечаются локальные наложения легко растворимых компонентов вулканических газов, в первую очередь HCl, HF, SO_2, частично H_2S, H_2 и CO. Такие наложения широко известны и в Тихоокеанском вулканическом поясе. Они приводят к существенному изменению первоначального состава вулканических газов.

Однако имеются и другие примеры проявления вулканических газов. Известны типичные проявления вулканизма — процесса избирательной дегазации, когда высокотемпературные вулканические газы интенсивно прогревают газовыводящие каналы, исключая тем самым их конденсацию и соприкосновение с подземными водами; в этих условиях их первоначальный многокомпонентный состав сохраняется в относительно малоизмененном виде (Иванов, 1964). В таких случаях изменения в составе вулканических газов определяются в основном только различными окислительными процессами. Последнее связано с общим преобладанием кислой среды в вулканических эманациях.

Следует также учитывать, что при вулканических процессах газовые и газоводные эксгаляции представляют собой типичный пример неравновесного процесса открытой системы, обусловливаемого не равновесиями, а кинетикой системы. В этой системе соотношения скоростей различных реакций всегда стремятся к равновесию в новых условиях и, как правило, не достигают его.

Процессы, изучаемые в области современного вулканизма, включают конвективный и диффузионный перенос тепла и вещества из глубоких частей Земли, взаимодействие эруптивных, фумарольных, сольфатарных и парогидротермальных растворов с вмещающими породами, различные химические реакции, возникающие под влиянием высокой температуры и резкого изменения давления, скорости осуществления реакций, воздействие вулканических эксгаляций на состав атмосферы, наземной и подземной гидросферы. Для оценки природы вулканических процессов необходимо прибегать к наблюдению и эксперименту. (Тимофеев, Щербаков, 1972).

Особенно резкие изменения происходят в составе глубинных газов при их охлаждении, перепаде давления, конденсации и соприкосновении с наземными и подземными водами. В верхней части земной коры имеет место постоянный переход капельно-жидкой воды в пар и пара в жидкость. В первом случае процесс происходит с поглощением тепла, во втором — с его выделением. В тех случаях, когда пароводяные смеси встречают на своем пути охлажденные воды, происходит конденсация пара.

Среди форм передвижения газо-парообразной воды выделяют динамическую миграцию и молекулярную диффузию (Богородицкий, 1968). Динамическая миграция газо-паровой смеси, проявляющаяся в виде

Таблица 32

Основные группы природных газоводных растворов зоны современного активного

Тип газовых эксгаляций	Геоструктурная обстановка	Геохимическая обстановка		
		геохимическая среда	электропотенциал (Eh), мв	pH
Эруптивный (дериваты верхней мантии)	Кратеры действующих вулканов		—	—
Фумарольный (дериваты внутрикоровых магматических очагов прибрежных и островных морских хребтов)	Лавовые массы над выводным каналом, расплавленные шлаковые конусы, трещины в вулканических породах и т. п.	Окислительная (сложная)	До +1000	1
Сольфатарный (дериваты остывающей лавы)	Склоны действующих вулканов, в толще четвертичных вулканогенных пород		От +150 до +800	3
Гейзерный (дериваты надкритического флюида литосферы)	Центральные воронки кальдеры, в глубокозалегающих вулканогенно-осадочных породах	Переходная	От —10 до +150	От 6 до 8,3
Фумарольный (дериваты близповерхностной конденсации вулканических газов).	Грифоны на периферии кальдеры в зонах разломов вулканических пород.	Восстановительная (сложная)	От 0 до —300	От 3 до 7
Фумарольный (дериваты внутрикоровых магматических очагов) срединно-океанических хребтов	Лавовые массы		От 0 до —300	8—9,5

турбулентных и ламинарных потоков, свойственна локальным участкам земной коры. В то же время молекулярная диффузия, включающая термодиффузию и диффузию, обусловленную градиентом влажности, распространена более широко и захватывает в породах поры с капиллярной структурой.

Наибольшая турбулентность наблюдается в местах искривления или расширения газо-водовыводящих каналов и менее всего присуща прямолинейным участкам, что существенно для определения диффузионного эффекта по длине восходящих каналов газо-паро-водяных струй. Именно в этих местах повышаются скорости диффузии, что приводит к более интенсивному обмену веществом между реагентом и реагирующей поверхностью окружающих пород.

В настоящее время в областях современного активного вулканизма для газовых и газоводных эксгаляций можно выделить в общем виде следующие геохимические обстановки (Щербаков, 1956, 1968): сложно окислительную, переходную и сложно восстановительную (табл. 32, 33).

Газовые и газоводные эксгаляции сложноокислительной геохимической обстановки включают три основные хорошо известные группы эксгаляций: 1) фтор-хлористая (эруптивная), 2) хлористо-сернисто-углекислая (фумарольная) и 3) сернисто-углекислая (сольфатарные эксгаляции).

Фтор-хлористые газоводные экскаляции характерны для кратеров действующих вулканов главным образом начальных стадий извержения и, по косвенным признакам (высокая температура порядка 1000—1200° С, наличие свободных F_2 и Cl_2 и др.), являются дериватами верхней мантии. Высокая температура мантии способствует эндотермическим реакциям.

вулканизма (по А. В. Щербакову)

Термобарическая обстановка		Химический состав		Минерализация вод, *г/л*	Основные группы газоводных растворов
температура, °С	давление, *атм*	газовые компоненты	ионные компоненты		
До 1200	—	Cl_2, F_2, C, S, O, B, пары H_2O	—	—	Фтор-хлористая
100—700	—	HCl, HF, SO_2, CO, CO_2, B, H_2, N_2, *пары* H_2O	Хлориды и сульфаты; Na, K, F, *Cu* и др.	От 1 до 5, иногда до 20	Хлористо-сернисто-углекислая
100—500	—	SO_2, SO_3, CO, CO_2, H_2, H_2SO_4, пары H_2O	Сульфаты Na, Ca, Fe, Al и др.	От 1 до 7,5	Сернисто-углекислая
100—400	До 30	CO_2, N_2, реже (H_2S+HS^{-1}), *пары* H_2O	Хлориды Na, K	От 0,5 до 5,0	Азотно-углекислая
Около 100 и выше	До 10	Пары H_2O, (H_2S+HS^{-1}), CO_2, N_2	Сульфаты, хлориды, *гидрокарбонаты*; Na, Ca, Mg	От 0,2 до 2, *иногда более*	Сероводородно-углекислая
100—850	—	Пары H_2O, H_2, H_2S, N_2 и др.	Сульфаты, хлориды Na, K, Ca	То же	Водородно-углекислая

Таблица 33

Термогеохимическая характеристика фумарольных терм

Местонахождение, название или номер водопункта	Год обследования	T воды, °C	pH	Формула Курлова	Недиссоциированные молекулы, г/л			Дебит, л/сек	Автор обследования
					HCl	H_2SO_4	H_2SiO_3		
Водные растворы сложно окислительной геохимической обстановки									
Курильские острова									
Ист. Белый Ключ на вулкане Эбеко (о. Парамушир)	1955	95,0	0	$M24{,}4\ \frac{Cl59\ SO_4 41}{H46\ Al40}$	7,3	1,3	0,63	—	В. В. Иванов, В. В. Аверьев
Ист. Верхне-Юрьевский (о. Парамушир)	1955	95,0	0,86	$M17{,}6\ \frac{SO_4 57\ Cl43}{H41\ Al21}$	5,2	0,55	0,31	3,0	То же
Ист. Кислый Ключ (о. Кунашир)	1953	55,6	2,4	$M3{,}9\ \frac{Cl66\ (SO_4 + H_2SO_4)34}{Al28\ (Na + K)26\ Fe17}$	—	—	0,42	2,8	В. В. Иванов
Центральная воронка Верхнего кратера	1955	100,0	—1,7	$M66{,}8\ \frac{SO_4 65\ Cl21}{Fe30\ Al22\ (Na + K)23}$	64,8	—	0,768	—	То же
Снежное озеро	1955	Холодная	3,0	$M0{,}27\ \frac{SO_4 91}{Al34\ Ca20\ Mg20}$	—	—	0,02	—	»
П-ов Камчатка									
Верхний источник, Верхне-Семячикские источники	1957	89,0	5,1	$M0{,}7\ \frac{SO_4 96}{Fe55}$	—	—	0,04	—	»
Серный источник, Узонские источники	1951	85,0	2,2	$M1{,}9\ \frac{SO_4 95}{NH_4 40\ H24}$	—	—	0,22	—	»
Водные растворы переходной геохимической обстановки									
Скв. 10 в пос. Паужетка, долина р. Паужетки	1964	100 (на глубине 326 м +179°)	8,2	$M3{,}1\ \frac{Cl95}{(Na + K)94}$	—	—	0,305	—	В. М. Сугробов

Таблица 33 (окончание)

Местонахождение, название или номер водопункта	Год обследования	T воды, °C	pH	Формула Курлова	Недиссоциированные молекулы, г/л			Дебит, л/сек	Автор обследования
					HCl	H_2SO_4	H_2SiO_3		
Источники Гейзерные, Гейзер Великан	1951	98,9	8,7	$M2{,}4\ \frac{Cl83}{(Na+K)94}$	—	—	0,332	До 100,0	В. В. Иванов
Источник внутренней зоны	1972	96,0	8,0	$M2{,}0\ \frac{Cl96}{(Na+K)95}$	—	—	0,353	—	Г. Ф. Пилипенко
Водные растворы сложно восстановительной геохимической обстановки									
Кальдера Узон, источник	1972	90,0	4,7	$M3{,}12\ \frac{Cl38\ SO_411}{(Na+K)93}$	—	—	0,182	—	И. А. Клименко
Озерновские источники Первые Ключи	1972	84,0	7,5	$M0{,}9\ \frac{SO_485\ Cl13}{Ca68\ (Na+K)28}$	—	—	0,144	—	То же
Исландия									
Намафьядль, конденсат естественных паровых струй	1972	98,0	4,4	$M0{,}07\ \frac{SO_476\ Cl24}{Ca51\ Na46}$	—	—	0,002		В. И. Кононов, Б. Г. Поляк
Несьяведлир, конденсат пароводной смеси из скважины	1972	100,0	8,4	$M0{,}8\ \frac{CO_358\ SO_429\ Cl10}{Na91\ K7}$	—	—	0,586,7		То же
Кризувик, глубинная жидкая фаза	1972	220,0	9,3	$M1{,}9\ \frac{Cl88\ SO_411}{Na91\ K6}$	—	—	0,650		»

Каждое вещество обладает определенной химической устойчивостью, которая зависит от запаса свободной энергии молекул; последняя в свою очередь зависит от температуры. С повышением температуры величина свободной энергии растет, вещества становятся менее устойчивыми и более способны к распаду или взаимодействию с другими веществами. Так, например, при высокой температуре верхней мантии газоводный раствор становится химически активным реагентом. К сожалению, фактических данных о содержании хлора и особенно фтора в вулканических эксгаляциях очень мало.

По этому поводу существуют различные мнения. Некоторые исследователи в расчетах реакции гидролиза допускали образование незначительных количеств свободного хлора. Шеферд (Shepherd, 1921) отмечал повышенные содержания хлора в вулканических эксгаляциях; при анализе газов, выделяющихся из расплавленной лавы, весь присутствующий хлор он выражал в виде Cl_2. Некоторые исследователи считают, что содержание хлора в кислых газах связано с присутствием HCl.

Согласно представлениям А. П. Виноградова (1959, 1962), а также В. В. Красинцевой (1968), в начале истории Земли планетарная дегазация мантии происходила более интенсивно, чем теперь; однако и до настоящего времени поступление галогенов (F, Cl, Br и J) из верхней мантии происходит в результате интрузивной и вулканической деятельности. Поскольку в газовую составляющую эруптивных эксгаляций входят свободный фтор и хлор, можно полагать, что в зоне их миграции снизу вверх происходят резко окислительные процессы. Известно, что газообразные фтор и хлор считаются самыми сильными окислителями. Степень окисления этими элементами в газообразном состоянии по шкале окислительно-восстановительного потенциала определяется следующими реакциями (Мезон, 1951):

$$2HF = F_2 + 2H^+; \quad Eh_0 = +3130\ мв; \quad 2HCl = Cl_2 + 2H^+; \quad Eh_0 = +1160\ мв.$$

Выше были рассмотрены только некоторые аспекты изучения эруптивных газовых эксгаляций. Вопросу об эволюции этих газов во времени, их концентрациях при выносе в начале геологической истории Земли, когда дегазация происходила более интенсивно, не было уделено достаточного внимания в виду отсутствия достоверных эмпирических фактов. Вопрос этот сложный, требующий детальных исследований, с постановкой опытов выделения летучих из изверженных, вулканогенно-осадочных и нормально осадочных пород при высоких температуре и давлении с реконструкцией первоначального состава глубинных растворов на основе количественного учета всех компонентов состава вода ⇄ пар ⇄ газ ⇄ осадок и др.

Хлористо-сернисто-углекислые газоводные растворы образуются в результате насыщения подземных вод вулканическими высокотемпературными (сотни градусов) флюидами. Характерными их компонентами, кроме паров воды, обычно являются HCl, HF, CO, CO_2, SO_2, часто B и некоторые другие. В газоводных струях вода составляет от 60,0 до 99,9 объемн.%. Температура газоводных струй высокая (до 700° С). Фумарольные окисленные газовые эксгаляции являются, по-видимому, дериватами внутрикоровых магматических очагов, главным образом, прибрежных и островных морских хребтов.

В зависимости от состава вулканических газов и условий поступления их в подземные воды образуются сульфатно-хлоридные или хлоридно-сульфатные термы, со сложным составом катионов, определяющимся условиями выщелачивания ими вулканических пород. Состав этих терм отличается рядом особенностей: наличием свободных HCl и H_2SO_4, кислой и ультракислой реакциями (pH ниже 3, иногда менее 1), очень высокими концентрациями железа, алюминия (часто в соединении с хлоридами) и содержаниями H_2SiO_3 (до 350 *мг/л*), иногда и бора. Обычно общая минерализация вод не превышает 5 *г/л*, но иногда достигает 20 *г/л*.

Сернисто-углекислые газоводные растворы образуются в самых верхних горизонтах, в резко окислительных условиях, в результате насыщения вод вулканическими серными (SO_2 и SO_3) и углекислыми газами. Состав их по анионам всегда сульфатный, по катионам разнообразный (H^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, иногда NH_4^+).

Согласно Д. Е. Уайту (1965), высокие содержания сульфатов дают основание считать, что сера выделяется из магмы не в виде H_2S или S, а в виде окисленных серных газов SO_2 и SO_3 и серы с промежуточной валентностью (S^{6+}) и что кислотность сольфатарных газоводных растворов обусловлена этими окисленными газами. Известно, что многие фумаролы при высокой температуре и низком давлении имеют очень кислую реакцию и содержат окисленные серные газы. Расход некоторых кислых источников достигает таких размеров, что возникает сомнение в поверхностном происхождении их серной кислоты.

Воды данного типа в связи с наличием в них свободной серной кислоты (*от 150 до 350 мг/л, иногда больше*) обладают *сильно кислой реакцией* (pH от 2 до 4,5). Общая минерализация их колеблется от 1 до 7,5 *г/л*.

Газоводные растворы переходной геохимической обстановки состоят из одной основной группы — азотно-углекислых гейзерных терм. К этому геохимическому типу можно отнести проявления горячих и перегретых углекислых и азотных вод областей недавно угасших вулканических процессов (центральная и северная части Камчатско-Курильской области), так как эти гидротермы находятся в типично переходной геохимической обстановке, где отсутствуют ярко выраженные восстановители и окислители. Геохимическая среда определяется следующими параметрами: Eh от 0 до +150 *мв*; pH от 6,5 до 9.

Углекислые и азотные термы в глобальном плане характерны для последующих стадий гидротермальной деятельности в горноскладчатых областях и распространены в зоне гипергенеза от Камчатки на востоке до Кавказа и Карпат на юго-западе страны. По своему происхождению это — инфильтрационные воды, химический состав которых формируется в результате выщелачивания вмещающих горных пород в зонах глубоких тектонических разломов, при отсутствии термогеохимического влияния магматических процессов. Нагрев этих вод обеспечивается региональным тепловым полем Земли. В свете сказанного эти гидротермы нецелесообразно относить к зоне активного вулканизма.

Азотно-углекислые газоводные растворы формируются на больших глубинах в аномально высоких геотермических условиях, обычно в цоколе современных вулканов, и представляют собой напорные дериваты надкритического флюида. Заключены они в вулканогенно-осадочных, вулканических или метаморфических породах, а местами в трещинах более древних массивов изверженных пород. На сравнительно небольшой глубине эти газоводные растворы имеют температуру 200—300° С, часто приурочены к зонам тектонических разломов и на поверхности образуют хорошо выраженные очаги разгрузки в виде кипящих источников, иногда с гейзерным режимом фонтанирования.

Газовый состав гейзерных терм азотно-углекислый. Местами отмечаются небольшие содержания сероводорода ($H_2S^+ + HS^-$). По ионному составу воды гейзеров главным образом хлоридные натриевые с невысокой минерализацией (*от 0,5 до 5 г/л*), щелочной реакцией (pH 8—9) и преимущественно с положительным потенциалом (Eh от 0 до +150 *мв*). Специфической особенностью этих терм является высокая концентрация H_2SiO_3 (350 *мг/л* и более). При интенсивной дегазации гейзерных газоводных струй SiO_2 выпадает в осадок, образуя кремнистые туфы—гейзериты.

Газоводные растворы сложно восстановительной геохимической обстановки включают две

обособленные фумарольные группы: сероводородно-углекислую и водородную.

Сероводородно-углекислые газоводные растворы образуются при поступлении в воды фумарольных газов, уже профильтровавшихся через водоносную систему, содержащих только H_2S и CO_2 и в небольших количествах CH_4 и N_2. По ионно-солевому составу эти газоводные термы отличаются большим разнообразием — от хлоридно-сульфатных натриевых до сульфатно-хлоридных натриево-кальциевых и сульфатных кальциево-натриевых. Общая их минерализация от 0,5 до 2 *г/л*. Сероводородно-углекислые термы отличаются от других терм отрицательными потенциалами (Eh от 0 до — 300 *мв*; pH от 4 до 8), наличием свободного сероводорода.

Водородно-углекислые термальные и перегретые газоводные растворы рассматриваются В. И. Кононовым и Б. Г. Поляком (1974) как специфическая генетическая группа, формирующаяся внутри неовулканической зоны Исландии в мобильном поясе срединноокеанических хребтов. В структурном отношении они приурочены к осевой части грабена и резко отличаются по газовому составу от гидротермальных систем мира. Это отличие вызвано присутствием в них значительного количества водорода (до 64 объемн.%). Остальные компоненты газового состава — углекислота, сероводород и азот (обычно в весьма малом количестве). В связи с преобладанием в газовой составляющей высокотемпературных водных растворов Исландии $\Sigma(H_2 + H_2S)$ они приобретают резко восстановительный характер. В табл. 32 приведены основные группы газоводных растворов в зоне активного вулканизма.

ГАЗЫ ПАРОГИДРОТЕРМ СЛОЖНО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

В составе парогидротерм со сложной окислительной геохимической средой в районе Курило-Камчатской вулканической зоны встречаются главным образом две основные группы: хлористо-сернисто-углекислые и сернисто-углекислые. Парогидротермы первой группы формируются за счет глубоких водных растворов под непосредственным воздействием магматических газов, вблизи современных вулканических очагов, в наиболее интенсивную стадию их деятельности. Они характеризуются выделением больших количеств галогенных кислот.

Парогидротермы второй группы образуются путем насыщения грунтовых, наземных и неглубоко залегающих вод сернисто-углекислыми вулканическими газами. Эти водные растворы имеют преимущественно сульфатный состав. Рассмотрим кратко их особенности на примере типичных фумарольных проявлений.

Хлористо-сернисто-углекислые термы

Эти термы хорошо представлены на Курильских островах и в Восточно-Камчатской вулканической зоне. В строении Курильских островов принимают участие толщи собранных в складки осадочных отложений и вулканогенных пород третичного возраста, состоящие из алевролитов, песчаников, туфопесчаников, аргиллитов, туфов и лав. Эти отложения перекрыты мощными покровами четвертичных лав, туфов и туфобрекчий (Белов, Васильев, Власов, 1961). Цепь вулканов Курильской дуги связана с основной линией разломов северо-восточного простирания. Современная фумарольная деятельность сосредоточена лишь в пределах Большой Курильской гряды. Наиболее типичны в этом отношении фумарольные термы вулкана Эбеко (о. Парамушир), источники Кислый Ключ и Нижне-Менделеевские (о. Кунашир).

Парогазовые струи с температурой около 100° С (реже 150° С и выше) содержат преимущественно, по данным Б. Ф. Маврицкого (1971), сернистые газы. На выходе они отлагают ярко-желтые кристаллы серы, образующие конусы вокруг выхода парогазовых струй. С подобными струями и фумарольными термами связаны многие серные месторождения Курильских островов.

Химический состав фумарольных терм глубинного формирования Курильских островов (Парамушир, Кунашир, Уруп, Симушир, Кетой, Шикотан и др.) очень характерен: это хлоридно-сульфатные растворы, содержащие свободную серную и соляную кислоты и кремнекислоту в высокой концентрации (250—400 *мг/л*). Общая минерализация парогидротерм колеблется от 2 до 7 *г/л*. Геохимическая среда этих терм определяется

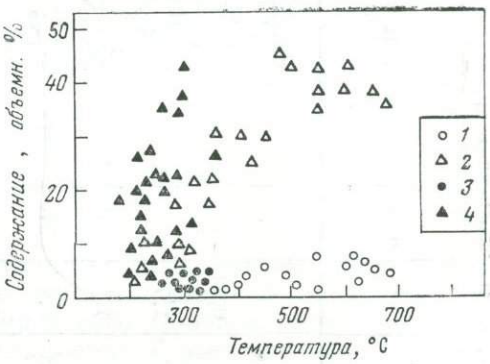


Рис. 43. Изменение состава вулканических газов в зависимости от температуры

1 — HF; *3* — SO_3;
2 — HCl; *4* — CO_2

следующими параметрами: Eh от + 310 до + 420 *мв*; pH от 0 до 5. В составе вулканического газа (без паров воды и воздуха) преобладают HCl (до 80%), SO_2 (до 65%) и CO_2 (50% и более). Везде определены HF, иногда H_2 и др.

Восточно-Камчатская зона поднятий сложена осадочно-вулканической толщей пород палеогенового и неогенового возраста, сильно дислоцированных и раздробленных. К этой зоне приурочено наибольшее число проявлений парогидротерм, что связано с активным действием вулканов. Здесь прослеживаются две основные линии крупных разломов северо-восточного и несколько линий разломов северо-западного простирания. Прогрев пород и вод на участках наиболее мощных термоаномалий происходит главным образом благодаря привносу глубинного тепла остывающих магматических очагов и связанных с ними газоводных растворов.

Хлористо-сернисто-углекислые термы Восточно-Камчатской зоны по ионно-солевому составу и геохимическим параметрам близки к соответствующим термам Курильских островов (табл. 34). Интересно отметить, что базальтовые и андезито-базальтовые лавы отдельных вулканов Камчатки (Былинкиной, Белянкина, Ключевского и др.), так же как и вулканов Курильских островов (Эбеко; о. Парамушир) обогащены хлором и в меньшей мере фтором в момент пароксизма. На графике (рис. 43) приводятся данные об изменении температуры и содержания различных газов кратеров Белянкина и Былинкиной.

Л. А. Башарина (1963) отмечает, что состав эксгаляций одного и того же вулкана меняется по мере остывания лавы и активности вулкана — от галоидных газов (420—850° С) до сернисто-углекислых (300—420° С) и углекислых (100—300° С).

Таблица 34

Термогеохимическая характеристика фумарольных хлористо-сернисто-углекислых терм Курильских островов и Камчатки
(данные по Л. А. Башариной, Л. Н. Барабанова, В. В. Иванова, И. А. Клименко, В. И. Кононова и др.)

Местонахождение и название водопункта	Водоносные породы и их возраст	Температура воды, °С	pH	Eh, *мв*	Формула Курлова	Недиссоциированные молекулы, *г/л*		
						HCl	H_2SO_4	H_2SiO_3
Курильские острова								
Ист. Белый Ключ на вулкане Эбеко (о. Парамушир)	*Вулканические породы*	95	0	—	$M24{,}4\ \frac{Cl50\ H_2SO_441}{H46\ Al40}$	7,3	1,3	0,63
Ист. Верхне-Юрьевский (о. Парамушир)	То же	95	0,86	—	$M17{,}4\ \frac{H_2SO_457\ Cl43}{H41\ Al21}$	5,2	0,55	0,31
Источники Нижне-Менделеевские (о. Кунашир)	»	91,3	1,7	—	$M4{,}3\ \frac{(SO_4+H_2SO_4)55\ Cl45}{H33\ Al17\ F16}$	—	—	0,35
Источник на вулкане Берга (о. Уруп)	»	40	4,15	+310	$M4{,}4\ \frac{H_2SO_450\ Cl49}{Ca66\ (Na+K)29}$	—	—	0,049
Кальдера Заварицкого (о. Симушир)	»	96—100	5,0	+375	$M5{,}2\ \frac{Cl95\ H_2SO_44}{(Na+K)96}$	—	—	0,227
Вулкан Кетой (о. Кетой)	»	40	3,4	+420	$M3{,}3\ \frac{H_2SO_492\ Cl8}{(Na+K)64\ Mg20\ Ca14}$	—	—	0,106
Вулкан Кунтоминтар (о. Шиашкотан), конденсат газа	»	99	2,76	—	$M0{,}423\ \frac{Cl57\ H_2SO_435}{Ca28\ H23\ Na10}$	—	—	0,018
Камчатка								
Кихпинычевский источник, конденсат пароводяной смеси	»	Кипит	2,5	+150	$M0{,}32\ \frac{Cl80\ H_2SO_410}{(Na+K)81\ Mg9}$	—	—	—
Узонские озера, грифон умеренно газирующий	»	125	2,6	+210	$M3{,}0\ \frac{Cl75\ (SO_4+H_2SO_4)25}{Na65\ H20\ K5}$	—	—	0,358
То же, грифон сильно газирующий	»	126	2,2	+200	$M1{,}0\ \frac{(SO_4+H_2SO_4)73\ Cl23}{(Na+K)59\ H28}$	—	—	—
Кратер Былинкиной, конденсат газов лавового потока	Базальтовая лава	250	4,5	+300	$M11{,}0\ \frac{Cl70\ H_2SO_426}{NH_470\ (Na+K)15}$	—	—	0,470
Кратер Белянкина, конденсат газов лавового потока	Андезито-базальтовая лава	830	2,17	—	$M4{,}7\ \frac{Cl86\ H_2SO_413}{Al38\ (Na+K)19\ NH_415}$	—	—	0,2160

Сернисто-углекислые термы

Термы данного типа образуются в самых поверхностных горизонтах вулканических массивов, в резко окислительной обстановке, на локальных участках распространения грунтовых или напорных трещинных вод. Они широко развиты на Курильских островах (о. Итуруп—Сернозаводские источники; о. Кунашир — ист. Грязевой Ключ, ист. Грязевой и др.) и п-ове Камчатка (кальдера Узон — Черный источник, Бессточный источник и др.; Верхне-Кошелевское месторождение — источники 7143, 7126 и др.) и проявляются в виде водоемов, кипящих грязевых воронок, температура их 60—100° С.

По анионному составу эти термы чисто сульфатные; хлориды содержатся в них всегда в ничтожных количествах (обычно менее 100 *мг/л*); их катионный состав разнообразен (табл. 35). Общая минерализация колеблется от 1 до 7 *г/л*. Геохимическая среда сернисто-углекислых терм характеризуется следующими параметрами: Eh от +350 до + 650 *мв*; pH от 1,5 до 5,5.

ГАЗЫ ПАРОГИДРОТЕРМ
ПЕРЕХОДНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Азотно-углекислые термы

Эти парогидротермы формируются на значительной глубине, в переходной геохимической среде, где вследствие высокой температуры (более 400° С) и резко сниженного парциального давления кислорода сульфаты становятся неустойчивыми и разлагаются. В этих условиях все перегретые газоводные растворы независимо от их состава и происхождения, будут превращаться в конечном счете в хлоридные натриевые бессульфатные флюиды с преобладанием в их газовом составе CO_2, N_2 (H_2S следы).

Среди многочисленных термальных источников Курило-Камчатской зоны наиболее крупной является группа источников р. Гейзерной и р. Шумной, расположенных между действующими вулканами Узон, Кихпиныч и Семячик. Здесь выходят многочисленные крупные гейзеры (более 20), непрерывно кипящие источники и паровые струи с суммарным дебитом до 200 *л/сек* и температурой 100° С и более.

Согласно данным Г. Ф. Пилипенко (1973), в кальдере Узон на участке выхода парогидротерм площадью около 0,5 *км*^{2} встречены все основные типы гидротерм вулканических областей. Разгрузка их осуществляется в западной части кальдеры, на месте молодой эксплозивной воронки, заполненной взрывными и кальдерно-озерными осадками. Воронка образовалась в зоне разлома глубокого заложения, осложненного системой трещин, через которые происходит выход перегретых газоводных растворов на земную поверхность.

Центральную высокотемпературную зону представляют азотно-углекислые парогидротермы. По ионно-солевому составу они характеризуются хлоридным натриевым типом; минерализация их — 1,5—4,5 *г/л*; Eh от 0 до + 100 *мв*; pH от 6 до 8; характерно максимальное для Узона содержание H_2SiO_3 (353 *мг/л*). Спонтанные газы источников содержат (объемн. %): CO_2 85—90; N_2 10—15; H_2S и CH_4 до 5; H_2 до 1. В местах выхода гейзеров прослеживаются отложения кремнистых туфов — гейзеритов.

Другим характерным выходом азотно-углекислых парогидротерм является Паужетское термальное поле на юге Камчатки, связанное с разгрузкой перегретых газоводных растворов в виде кипящих источников, гейзеров и паровых струй. Напорные парогидротермы рассматриваемой группы приурочены к четвертичным псефитовым туфам паужетской свиты. По условиям циркуляции они относятся к водам пластово-трещинного типа. Ионно-солевой состав терм — хлоридный натриевый, минерализа-

Таблица 35

Термогеохимическая характеристика фумарольных сернисто-углекислых терм Курильских островов и п-ова Камчатки

Местонахождение и название водопункта	Водоносные породы и их возраст	Температура воды, °С	pH	Eh, *мв*	Формула Курлова	Недиссоциированные молекулы, *г/л*		Автор обследования
						H_2SO_4	H_2SiO_3	
Курильские острова								
о. Кунашир, Верхне-Менделеевские источники	Туфопесчаники, туфобрекчии, туфы и др., P—N_1	91	1,1	+650	$M3{,}5\ \frac{(SO_4 + HSO_4)98}{Mg57\ Al22\ H20}$	0,554	0,385	А. Ф. Калмыков
о. Чиринкотан, фумарола Центральная в кратере вулкана Чиринкотан	То же	—	3,1	+410	$M2{,}5\ \frac{HSO_4 96}{Ca59(Na + K)18\ Al15}$	—	0,023	Л. Н. Барабанов
П-ов Камчатка								
Верхне-Кошелевский, поверхностный водоток	»	41	2,1	+490	$M0{,}97\ \frac{HSO_4 96}{Ca56\ (Na + K)26\ Mg15}$	—	0,080	И. Л. Клименко
То же, источник	»	91	4,6	+350	$M1{,}2\ \frac{SO_4 99{,}5}{NH_4 53\ (Na + K)34}$	—	0,144	То же
Восточно-Паужетский источник, в 2 *км* к востоку от р. Паужетки	Андезиты, андезито-базальты, дациты, P—N_1	91	4,8	+380	$M0{,}45\ \frac{SO_4 95}{NH_4 49\ Mg20\ K12\ Na12}$	—	—	В. М. Швец

Таблица 36

Термогеохимическая характеристика фумарольных азотно-углекислых терм Курильских островов и п-ова Камчатки

Местонахождение, название или номер водопункта	Водоносные породы и их возраст	Температура воды, °С	pH	Eh, *мв*	Формула Курлова	Состав газа, объемн. %				Автор обследования
						N_2+ +редкие	CO_2	CH_4	$\Sigma(H_2S+HS^{-1})$	
Курильские острова										
о. Кунашир, Горячий Пляж, скв. 6, глубина опробования 87—410 *м*	Туфопесчаники, туфобрекчии, туфы и др., N_2	100	7,8	+50	$M4,9\ \frac{Cl98}{Na91\ K5}$	26,0	69,8	3,6	0,5	Б. Ф. Маврицкий
То же, скв. 7, глубина опробования 67—759 *м*	То же	100	8,2	+65	$M10,2\ \frac{Cl96}{Na85\ K5}$	24,1	68,4	4,4	1,0	То же
То же, у подножия вулкана Кояковская сопка, скв. ГК-1	»	27	8,0	+160	$M5,0\ \frac{Cl95}{Na69\ Ca22}$	—	—	—	—	Л. Н. Барабанов
П-ов Камчатка										
Паужетское месторождение, скв. 20	Туфы	148	8,4	+10	$M3,7\ \frac{Cl94}{(Na+K)97}$	31,0	65,4	—	0,9	И. А. Клименко
То же, скв. 15	То же	109	8,6	+30	$M3,2\ \frac{Cl95}{(Na+K)95}$	—	—	—	—	То же
То же, Гейзер № 1	»	93	8,4	+40	$M2,9\ \frac{Cl93,5}{(Na+K)94}$	—	—	—	—	»
То же, скв. 11, глубина опробования 86—353 *м*	Туфы и песчаники, N_2^3—Q_1	$\frac{97}{164}$	8,4	+10	$M3,0\ \frac{Cl95}{Na92\ K2}$	—	—	—	—	В. М. Швец
То же, кальдера Узон, источник	—	95	8,0	+15	$M4,5\ \frac{Cl96}{Na91K5}$	13,2	80,5	6,2	0,1	И. А. Клименко

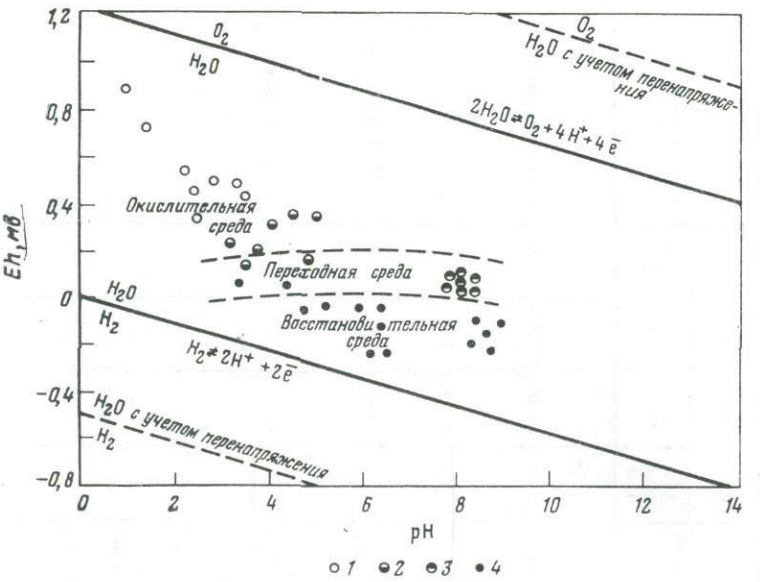


Рис. 44. Зависимость Eh и pH для парогидротерм современного вулканизма

1 — хлористо-сернисто-углекислые термы; *2* — сернисто-углекислые термы; *3* — азотно-углекислые термы; *4* — сероводородно-углекислые термы

ция от 2,5 до 3,5 *г/л*. Концентрация H_2SiO_3 колеблется от 192 до 393 *мг/л* (табл. 36). Геохимическая среда азотно-углекислых терм определяется следующими параметрами: Eh от — 10 до + 40 *мв*; pH от 6,2 до 8,5. В составе пара было определено в расчете на 1 *л* конденсата (в *мг*): CO_2 331,8; N_2 15; H_2S 9,4; NH_4^+ 6,9.

В краевой части тепловой разгрузки участка Паужетской гидротермальной системы разведочными работами выявлены запасы пароводяной смеси до 125 *кг/сек* с температурой 150—200° С (Маврицкий, 1971).

На Курильских островах к азотно-углекислым относятся термы источников участка Горячий Пляж, расположенного на о. Кунашир у подножия действующего вулкана Менделеева, в 7 *км* от Южно-Курильска. Гидротермы Горячего Пляжа разгружаются по многочисленным мелким трещинам в очень плотных туфопесчаниках и туфобрекчиях третичного возраста, испытывая на значительной площади гидростатическое давление горизонта грунтовых вод песчано-галечниковых образований морских террас (Сидоров, 1966). Температура парогидротерм Горячего Пляжа в однофазной системе, по данным опытных работ, составляет 120—130° С. В последнее время скважинами глубиной до 400 *м*, с температурой до 150—170° С выведены пароводяные смеси с дебитом 80 *кг/сек*.

По ионно-солевому составу азотно-углекислые термы идентичны паужетским и относятся к хлоридному натриевому типу, отличаясь несколько повышенной минерализацией (10,5 *г/л*). Концентрация H_2SiO_3 от 260 до 310 *мг/л*.

Геохимическая среда терм данной группы определяется следующими параметрами (рис. 44): Eh от 0 до + 85 *мв*; pH от 7,8 до 8,5. Газовой составляющей хлоридных натриевых растворов является CO_2 и N_2; содержание углекислоты достигает 70—90%, азота 10—65%. Сероводород в исследуемых газах не обнаружен; если он в водах этой группы на территории Курило-Камчатской вулканической зоны и содержится, то в ничтожных количествах. Об этом говорят, во-первых, отсутствие у источников характерного запаха, во-вторых, отсутствие на поверхности отложений серы и, в-третьих, всегда положительный окислительно-восстановительный потенциал вод.

ГАЗЫ ПАРОГИДРОТЕРМ СЛОЖНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ

Сероводородно-углекислые термы

Фумарольные термы этой группы наиболее широко представлены в Восточной вулканической зоне Камчатки, в районе Долины Гейзеров, вулкана Кихпиныч и кальдерного вулкана Узон. Состав этих терм приведен в табл. 37.

Узон-Гейзерная вулкано-тектоническая структура представляет собой кольцевую депрессию размером 10 × 18 *км*, ограниченную дуговыми разломами. Депрессия делится на две части: западную — кальдеру Узон и восточную — Гейзерную кальдеру. Дно и борта депрессии разбиты сбросами северо-западного и северо-восточного простираний.

В кальдере Узон современная гидротермальная деятельность, по данным В. И. Кононова (1965) и Г. Ф. Пилипенко (1973), проявилась в виде выходов на поверхность перегретых газоводных растворов, создающих локальные очаги поверхностного прогрева. Разгружающиеся перегретые растворы образуют многочисленные источники, кипящие воронки, котлы, вулканчики и струи. Температура источников 45—96° С, газопаровых струй до 102° С.

Распределение парогидротерм различных химических типов по поверхности термальных очагов подчиняется концентрической зональности. Центральная хлоридная натриевая зона окаймлена обширной сульфатно-хлоридной зоной, образовавшейся за счет паро-газоводного дифференциата, отделившегося при адиабатическом вскипании. Спонтанные газы источников содержат (объемн. %): CO_2 85—90; N_2 10—15; H_2S до 10; CH_4 до 5; H_2 до 1.

Исходя из общего выноса пара с поверхности (70 *кг/сек*) и среднего содержания H_2S в паро-газовой смеси (0,2—0,3%), Г. Ф. Пилипенко (1973) подсчитала, что вынос H_2S в атмосферу составляет 400 *г/сек*.

Определение окислительно-восстановительного потенциала газоводной среды источников и кипящих озер кальдеры Узон показало как восстановительную обстановку (Eh от — 5 до — 220 *мв*; pH от 4,0 до 6,5), так и окислительную (Eh от + 100 до + 350 *мв*; pH от 1 до 5).

Пониженная кислотность озерных вод (pH 1—3 против 5—8 в источниках) связана с микробиологическими процессами окисления H_2S и SO_2 до H_2SO_4. Колонии серобактерий наблюдаются на стенках озерных воронок. Широко распространены скопления самородной серы — продукта окисления H_2S кислородом воздуха и грунтовых вод. Скопления серы слагают серные бугры, тяготеющие к периферийным частям термальных участков. Вокруг кипящих грифонов выпадает кристаллическая сера. В источниках с меньшей температурой присутствует коллоидная сера.

Выходы высоконагретых трещинно-жильных вод отмечаются по обоим берегам р. Гейзерной на разных уровнях по склонам долины. Они образуют непрерывно действующие источники, грязевые котлы, паровые струи и гейзеры. По ионно-солевому составу газоводные растворы источников, выходящих в долине р. Гейзерной, В. И. Кононов (1965) делит на две группы. В верховьях и средней части долины находятся Кихпинычевские и Верхне-Гейзерные источники, воды которых имеют сульфатный натриевый состав и минерализацию от 0,19 до 0,63 *г/л*. В нижней части долины изливающиеся на дневную поверхность гидротермы гейзерной группы имеют преимущественно хлоридный натриевый состав и минерализацию от 1,4 до 2,3 *г/л*. Содержание SO_4^{2-} в гидротермах обеих групп колеблется примерно в одинаковых пределах (от 100 до 460 *мг/л*), в то время как Cl^- присутствует главным образом в термальных водах второй — гейзерной группы (от 750 до 930 *мг/л*). В воде гейзеров и кипящих источников содержится и наибольшее количество H_2SiO_3 (до 400 *мг/л*).

Таблица 37

Термогеохимическая характеристика фумарольных сероводородно-углекислых терм Курильских островов и п-ова Камчатки

Местонахождение, название или номер водопункта	Водоносные породы и их возраст	Температура воды, °С	pH	Eh, *мв*	Формула Курлова	Специфические газы, *мг/л*		Автор обследования
						$\Sigma(H_2S+HS^{-1})$	CO_2	
Курильские острова, о. Итуруп, Рейдовский источник	Туфопесчаники, P_3—N_1	—	5,5	—63	$M4\ \frac{Cl63\ SO_427}{(Na+K)64\ Ca34}$	14,2	Много	Б. Ф. Маврицкий
Камчатка								
Малкинский источник	Андезиты, базальты, диабазы, туфы, P_3—N_1	80	9,0	—105	$M0{,}62\ \frac{SO_438\ Cl36\ CO_323}{(Na+K)97}$	18,6	—	В. М. Швец
Озерновский источник	Туфоконгломераты, песчаники, андезиты, туфы, P_3—N_1	84	8,4	—180	$M1{,}33\ \frac{SO_465\ Cl32}{(Na+K)59\ Ca40}$	32,3	132	То же
Кальдера Узон, источник	—	—	6,4	—220	$M1{,}21\ \frac{Cl52\ SO_433}{(Na+K)93}$	43,0	Много	И. А. Клименко
Озерновские ключи, ист. 718	—	84	7,5	—230	$M0{,}9\ \frac{SO_489\ Cl11}{Ca68\ (Na+K)28}$	36,0	»	То же
Средняя Паратунка, скв. 2 (75—451 *м*)	Туфопесчаники, туфы, андезиты, P_3—N_1	84	8,8	—15	$M0{,}97\ \frac{SO_486\ Cl9}{(Na+K)72\ Ca27}$	14,7	»	В. М. Швец
Начикинский источник	Туфы и роговики, P_3—N_1	69	8,4	—	$M1{,}12\ \frac{SO_457\ Cl9}{(Na+K)91\ Ca8}$	4,5	—	То же

В пределах Курильской островной дуги отмечены источники сероводородных газоводных проявлений, однако изучены они недостаточно. На Горячем Пляже (о. Кунашир) H_2S обнаружен в паровых струях в южной части района, расположенных в пределах первой террасы и не связанных непосредственно с выходом азотно-углекислых хлоридных вод (Сидоров, 1966). В составе газовой фазы (без воздуха) определены (объемн. %): N_2 55,21; CO_2 33,33; H_2S 5,86; CH_4 2,60. Концентрация H_2S по отношению к несущему пару равна 0,5 *г* на 1 *кг* пара.

Газоводные растворы источника Нижнего, расположенного на склоне вулкана Менделеева (о. Кунашир), также содержат сероводород (Иванов, 1965). *Спонтанные газы этого источника имеют следующие компоненты* (объемн. %): CO_2 82,3; H_2S 16,2; N_2 1,4; CH_4 0,1.

Схематически миграцию серы в земной коре можно представить следующим образом. В первичном веществе планеты вся сера находилась в сульфидной форме. Сера в элементарной форме, в виде кислородных соединений или сероводорода, постоянно присутствует среди вулканических газов на всех этапах развития вулкана.

Сера имеет несколько изотопов. Среди них наиболее распространенные S^{32} и S^{34}. В вулканических эксгаляциях при повышенной температуре при окислении вулканической серы (H_2S и SO_2) до сульфатов SO_4^{2-} происходит фракционирование изотопов серы. Сульфаты в океанической и морской водах содержат наиболее высокие количества S^{34}. Если сера метеоритов (принятая за стандарт) имеет соотношение $S^{32}/S^{34} = 22{,}22$, то SO_4^{2-} океанической воды имеет соотношение $S^{32}/S^{34} = 21{,}76$, т. е. SO_4^{2-} «тяжелее» серы метеоритов: $\delta S^{34} = 2\%$. При окислении S, H_2S, SO_2 *преимущественно окисляется* S^{34}. *Следовательно, если сера, выделяемая* вулканами, имеет подкоровое происхождение, то ее изотопный состав должен быть однообразным и близким к составу метеоритной серы для всех ее соединений. Рассмотрим имеющиеся факты.

В статье В. И. Виноградова (1966) приведен изотопный состав вулканической серы (δS^{34} ‰) сульфатов горячих источников Камчатки и Курильских островов — районов современного вулканизма.

Источники Курильских о-вов

Менделеевские	10,3	Котел	28,8
Горячий Пляж	17,1	Столбовые	26,2
Алехинские	15,5		

Источники п-ова Камчатка

Банные	16,9	Паужетские	10,8
Шумные	9,6	Нижне-Семячикские	14,2
Начикинские	16,0	Краеведческие	16,1
Таловые	17,0	Верхне-Паратунские	23,8
Гейзерные	19,5	Средне-Паратунские	27,8

Как видно из приведенных данных, δS^{34} термальных вод колеблется от $+9{,}6$ до $+28{,}8\%$. Такое высокое содержание тяжелых изотопов серы говорит не в пользу ее вулканического происхождения. В то же время большой разброс значений свидетельствует прежде всего о неоднородном источнике серы. В. И. Виноградов пишет (1966, стр. 105): «Резкое утяжеление серы в ее окисленных соединениях приходится объяснять разложением в зоне действия вулкана сульфатов, обогащенных тяжелым изотопом серы. Естественно, что такие сульфаты могут быть заимствованы только в пределах земной коры. Скорее всего это сульфаты, прошедшие цикл биогенного восстановления в приповерхностных зонах земной коры или в океанических водах». Однако решать генетические вопросы на одном изотопном составе серы или углерода или самой воды рис-

кованно. М. В. Иванов, В. А. Гриненко, А. Ю. Лейн (1968), занимавшиеся изучением происхождения серной кислоты на фумарольных полях вулканов Курильских островов, пришли к выводу, что повышенные содержания серной кислоты в термальных водах связаны с процессами окисления восстановленных соединений серы в поверхностных условиях, т. е. они вадозного происхождения. Эти авторы приводят ряд доказательств и отмечают, что кислые источники формируются на фумарольных полях, где породы содержат элементарную серу и сульфиды. Микробиологические исследования, выполненные на Камчатке и Курильских островах, подтверждают значительные размеры окисления серных соединений. Так, микробиологический анализ содержащих серу пород фумарольных полей, кислых вод источников и кратерных озер показал, что в образцах с температурой порядка 45° С и ниже обнаруживаются значительные количества тионовых бактерий.

Еще одно доказательство основано на различном изотопном составе серы поверхностного и глубинного происхождения. Результаты определения изотопного состава растворенных сульфатов, выполненные М. В. Ивановым, В. А. Гриненко и А. Ю. Лейном, показали, что сульфаты термальных котлов и горячих кратерных озер обогащены тяжелыми изотопами серы и имеют глубинную природу (δS^{34} от + 12,5 до + 14,5‰). Элементарная же сера, образующаяся в кратерных озерах и котлах путем окисления сероводорода, по изотопному составу легче серы сульфатов (δS^{34} от — 7,5 до + 2,9‰). Сульфаты большинства ручьев также значительно обогащены легким изотопом серы (δS^{34} от +1,0 до + 1,8‰). В анионном составе вод ручьев сульфаты резко преобладают.

В водах источников, питающих эти ручьи, обнаруживаются значительные количества микроорганизмов, окисляющих серу до серной кислоты. На основании этих данных М. В. Иванов, В. А. Гриненко и А. Ю. Лейн пришли к выводу, что существенная часть серной кислоты, выносимой с фумарольных полей активных вулканов, образуется за счет процессов окисления вулканического сероводорода и его производных в поверхностных условиях и при участии микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ накопившихся эмпирических фактов и литературных обобщений по геохимии газоводных растворов территории СССР и зарубежных стран позволил сделать некоторые выводы о региональных и генетических закономерностях распределения и пространственного изменения природных газов в зонах различного геохимического режима подземной гидросферы.

Газоводные растворы, флюиды и дисперсии подземной гидросферы, возникшие в результате геологического развития земной коры и мантии, приурочены к взаимосвязанным геохимическим зонам: гипергенеза, седиментогенеза, диагенеза, катагенеза, метагенеза, регионального метаморфизма и современного вулканизма. Основные факторы, влияющие на состав подземных газоводных растворов в этих зонах, следующие:

а) в зоне гипергенеза к важнейшим факторам физико-химических процессов можно отнести присутствие свободных кислорода, сероводорода и водорода, обладающих в водных растворах высокой химической активностью;

б) в зоне седиментогенеза и диагенеза главным фактором служит органическое вещество — мощный источник химической энергии, с участием которого интенсивно протекают биохимические процессы, управляющие ходом большинства физико-химических реакций;

в) в зоне катагенеза важнейшими факторами, влияющими на преобразование газоводных растворов, являются высокие давления и повышающиеся с глубиной температуры; именно они определяют характер взаимодействия в системе: газоводные растворы $\rightleftarrows$ минеральное и органическое вещество пород;

г) в зоне метагенеза и регионального метаморфизма воздействие температурного фактора совместно с высоким давлением еще более возрастает, под их влиянием сама вода приобретает качественно отличные свойства, становясь надкритическим флюидом, активно воздействующим на вмещающие породы;

д) в зоне современного вулканизма ведущий фактор — активный конвективный и диффузионный вынос тепла и расплавленного вещества из глубоких частей Земли.

При рассмотрении природных газов подземной гидросферы СССР в основу положен принцип выделения типов геохимических обстановок, приуроченных к определенным геоструктурным областям.

Области глубокого развития воздушно-окислительной геохимической обстановки, активного водообмена и малых температур вод с газовым составом преимущественно атмосферного происхождения (O_2, N_2, CO_2 и др.), приуроченные к положительным формам рельефа, расчлененным горно-складчатым сооружениям (Кавказ, Карпаты, Урал, Памир, Саяны и др.), горным цепям (Восточная Сибирь и Дальний Восток), раскрытым антеклизам (Белорусская, Воронежская и др.), массивам (Анабарский, Буреин-

ский, Колымский и др.) и щитам (Балтийский, Украинский, Алданский и др.).

В пределах указанных областей выделяется широтная зона кислородно-азотных холодных, обычно пресных или слабо минерализованных вод. В их составе преобладают гидрокарбонаты (реже сульфаты) кальция и натрия, а в отдельных случаях магния. Лишь в прибрежно-морских и засушливых южных районах прослеживаются хлоридные воды повышенной минерализации (более 3 *г/л*). Геохимическую среду области распространения кислородно-азотных вод определяют следующие показатели: Eh от + 110 до +650 *мв*; pH от 2,5 до 8,5. Насыщенность вод кислородом и азотом этой среды весьма незначительна (содержание O_2 менее 14 *мг/л*; N_2 менее 35 *мг/л*); общее газонасыщение вод колеблется *в пределах 15,0—50,0 мл/л.*

Геохимическая деятельность кислорода ярко проявляется в верхней части литосферы, где благодаря интенсивному обмену подземных вод *с поверхностными в аэробной среде идут активные процессы окисляющего* выветривания. В отдельных областях горно-складчатых сооружений, кристаллических щитов и выступов выделяются площади, где на мощную *зону кислородно-азотных вод локально накладываются восходящие газоводные* проявления. Можно выделить две группы таких наложений.

Наложения преимущественно радоново-кислородно-азотных вод, типичные для раскрытых горно-складчатых сооружений (Кавказ, Урал, Тянь-Шань, Саяны и др.) и древних щитов (Балтийский, Украинский и др.), характеризуются интенсивной, иногда затрудненной циркуляцией трещинно-жильных вод. Питание радоново-кислородно-азотных вод как неглубоких трещинно-жильных, так и вод глубоких тектонических трещин происходит за счет атмосферных осадков, которые могут проникать на значительную глубину (более 1 *км*) и приобретать повышенную температуру и специфический ионно-солевой и газовый составы. Геохимическая среда радоново-кислородно-азотных вод определяется следующими показателями: Eh от + 114 до 460 *мв*, pH от 3,5 до 9,5; содержание радона в водах от 50 до 36 000 *эман*.

Наложения преимущественно радоново-кислородно-углекислых вод типичны для заболоченных и покрытых торфяно-перегнойными почвами кристаллических щитов (Украинский щит, г. Хмельник и др.), массивов и горно-складчатых сооружений. Формирование свободной углекислоты в водах связано с биохимическими процессами и химическим выветриванием в зоне активного окисления сульфидов и разложения карбонатов рудовмещающих горных пород (Северное Криворожье, шахта № 1; Урал, Красногвардейский рудник и др.). Геохимическая среда радоново-кислородно-углекислых вод характеризуется следующими показателями: Eh от + 200 до +360 *мв*, pH от 6,5 до 7,2; содержание растворенных газов: Rn от 125 до 750 *эман*, O_2 от 1,0 до 8,0 *мг/л*, CO_2 от 300 до 700 *мг/л*.

Области развития переходной (окислительно-восстановительной) геохимической обстановки на территории СССР имеют как локальное, так и региональное распространение и прослеживаются в пластовых водах осадочного чехла на склонах платформенных плит, по бортам впадин и краевых прогибов, а также в трещинно-жильных водах горно-складчатых сооружений. Для этих частей геологических структур характерны следующие четыре группы вод: сероводородно-кислородно-азотная, водородно-кислородно-азотная, азотная и углекислая.

Сероводородно-кислородно-азотные воды имеют локальное распространение и приурочены главным образом к геологическому разрезу ниже зоны аэрации. Они довольно часто встречаются в районах распространения сульфидных руд, подвергшихся окислению, где газовая составляющая водных растворов, как правило, содержит сероводород, кислород и азот в разных соотношениях (кислород и азот воздушного

происхождения). Геохимическая среда сероводородно-кислородно-азотных вод имеет следующие параметры: Eh от 0 до +100 *мв*, pH от 2 до 7,8; содержание растворенных газов: H_2S от 0,7 до 5,0 *мг/л*; O_2 от 0,3 до 5,0 *мг/л*; N_2 от 9,5 до 15 *мг/л*.

Водородно-кислородно-азотные воды выявлены в верхней части зоны гипергенеза, где они генетически связаны с рудными месторождениями (медноколчеданными, железорудными и др.). Образование водорода обусловлено разложением воды мельчайшими частицами (до тонкого порошка) железа или генерацией реагирующего органического вещества с участием *редуцирующих бактерий. Геохимическую среду водородно-кислородно-*азотных вод определяют следующие показатели: Eh от 0 до + 50 *мв*, pH от 1,6 до 5; содержание растворенных газов (объем.%): H_2 от 25 до 90; O_2 от 1,8 до 15; N_2 от 5 до 75.

Азотные воды состоят из двух основных подгрупп вод: 1) пластовых и 2) трещинно-жильных. Подгруппа азотных пластовых вод прослеживается на склонах Московской, Балтийской, Кулундинской и других *синеклиз; Припятского*, Днепровско-Донецкого прогибов, а также в Причерноморской, Московской и Восточноприаральской впадинах и в других структурах. На Русской плите преобладают хлоридные натриево-кальциевые рассолы с минерализацией от 55 до 300 *г/л* и температурой от 25 до 100° С. На Туранской и Западно-Сибирской плитах азотные термальные воды имеют преимущественно гидрокарбонатно-хлоридный и сульфатно-хлоридный состав и минерализацию от 1 до 35 *г/л*. Геохимическую среду характеризуют следующие показатели: Eh от + 33 до 100 *мв*, иногда выше, pH от 5,6 до 7,7. Основной газовый компонент — азот (до 95—99 объемн.%) при общем содержании растворенных газов 20—150 *мл/л*. Повсеместно (в долях процента) присутствуют гелий и аргон. Общая газонасыщенность вод от 15 до 180 *мл/л*.

Подгруппа азотных трещинно-жильных вод представлена преимущественно восходящими гидротермами различного ионного состава и происхождения. Воды этой подгруппы развиты на кристаллических массивах древней складчатости (Саяно-Байкальский, Алтайский, Тянь-Шаньский) и в складчатых сооружениях молодого орогенеза (Буреинско-Охотское, Закавказское, Центрально-Камчатское). Характерной чертой этих областей является локальное распределение азотных терм (температура — 20—100° С и более), приуроченных к линейно вытянутым зонам крупных дизъюнктивных нарушений. Обычно вдоль этих нарушений фиксируются выходы термальных источников и парогидротерм. Воды этой группы слабо минерализованные (до 1—2 *г/л*) с высоким содержанием кремнекислоты (до 350 *мг/л*). В отдельных случаях они содержат радон (до *110 эман* — Былыринский источник и др.) и гидросульфиды (*от 5 до* 20 *мг/л* — Уш-Былдирские и другие источники).

Геохимическая среда азотных терм следующая: Eh от + 10 до +160 *мв*, pH от 7,5 до 10; газовый состав: N_2 до 90—99% с примесью редких тяжелых (Ar, Kr, Xe — до 1,5%) и легких (He и Ne — до 0,3%) газов. Общая газонасыщенность вод от 15 до 50 *мл/л*.

Углекислые воды объединяют две подгруппы: 1) пластовых и 2) трещинно-жильных вод. Подгруппа углекислых пластовых вод характерна для межгорных впадин и склонов краевых прогибов, где по зонам тектонических разрывов в эти воды из фундамента поступает углекислый газ. Наряду с хлоридными натриевыми водами (Сираб в Азербайджане, Раздан в Армении и др.) в данной подгруппе известны хлоридно-гидрокарбонатные натриевые (Ессентуки; Каялы-Сарт в Крыму; Соймы, Восточные Карпаты и др.), гидрокарбонатные натриевые (Боржоми, Поляна Новая и др.) и другие воды. Минерализация источников обычно изменяется от 4 до 30 *г/л*, иногда более.

Геохимическая среда углекислых пластовых вод характеризуется *следующими показателями*: Eh *от 0 до* +150 *мв*, pH от 5,0 до 6,8. Общая

газонасыщенность большая. Наиболее высокое содержание углекислоты до 30 000 *мл/л* (растворенной и спонтанной) зафиксировано в районе КМВ в водах валанжинского яруса (Ессентуки, опорная скв.), в водах аптских песчаников оно уменьшается до 13 000 *мл/л*, в водах отложений верхнего мела — до 5000 *мл/л* и в водах основных источников, выходящих из травертинов, составляет не более 1500 *мл/л*.

Подгруппа углекислых трещинно-жильных вод приурочена к трещиноватым зонам в изверженных, метаморфических и сильно уплотненных осадочно-метаморфических породах, слагающих фундамент складчатых областей. К этой подгруппе относятся воды многочисленных восходящих углекислых источников в горной части Восточных Карпат, на Центральном Кавказе, Памире, в Забайкалье, в южной части Срединного хребта (Камчатка) и т. д. Состав их преимущественно гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый с минерализацией 0,3—6,5 *г/л* и более. Геохимическая среда углекислых трещинно-жильных вод (термальных и охлажденных) характеризуется следующими показателями: Eh от +30 до —250 *мв*, pH от 5,5 до 7,2. Среди растворенных в воде газов преобладает CO_2 (от 85,0 до 99,8 объемн. %); азот и редкие газы содержатся в количествах от 0,1 до 14%, углеводороды — от следов до 0,5%. Общая газонасыщенность вод 400—5200 *мл/л*.

Области развития умеренно и резко восстановительной геохимической обстановки в зоне гипергенеза, типичные для водоносных комплексов плит, межгорных впадин и краевых прогибов, а также горно-складчатых сооружений. Парагенетически с ними связаны три группы газоводных растворов: 1) сероводородно-азотных (сульфидных); 2) сероводородно-углекисло-метаново-азотных; 3) сероводородно-углекислых.

Группа сероводородно-азотных (сульфидных) вод приурочена чаще всего к толще гипсо-ангидритовых отложений девона, перми, юры и неогена Европейской части СССР. Эти воды образуются в результате взаимодействия сульфатсодержащих вод с органическим веществом четвертичных отложений (торфяники, гумусовое вещество почв и др.) или с битумами и рассеянным в коренных породах органическим веществом. По составу воды этой группы относятся преимущественно к сульфатно-гидрокарбонатным кальциевым с минерализацией от 0,5 до 3 *г/л*. Геохимическую среду сероводородно-азотных (сульфидных) вод определяют следующие параметры: Eh от —10 до —200 *мв*, pH от 6,8 до 8,5. Содержание водорастворенных газов: $\Sigma(H_2S + HS^-)$ от 10 до 150 *мг/л*, N_2 от 15 до 90 *мг/л*, CO_2 от следов до 15 *мг/л*. Общая газонасыщенность вод изменяется от 30 до 200 *мл/л*.

Группа сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод характерна для краевых прогибов (Предкарпатский, Предкавказский, Предуральский, Предкопетдагский, Ангаро-Ленский и др.), межгорных впадин (Рионская, Ферганская и др.) и платформенных депрессий (Печорская, Глазовская, Тунгусская и др.). Воды эти имеют довольно сложный ионно-солевой состав. Среди них преобладают гидрокарбонатно-сульфатно-*хлоридные натриевые*, *хлоридные натриевые* и *хлоридные натриево-кальциевые* воды с минерализацией от 2 до 250 *г/л* и температурой от 10 до 75° С. Геохимическая среда зоны сероводородно-углекисло-метаново-азотных вод имеет следующие показатели: Eh от —10 до —320 *мв*, pH от 6,5 до 8,5; среди растворенных газов преобладает азот (до 80%), в подчиненном соотношении содержатся углеводороды (менее 15—25%), углекислота (до 10—20%) и сероводород (3—5%). Образование сероводорода и углекислоты происходит в результате редукции сульфатов углеводородами при участии бактерий в анаэробной среде.

Группа сероводородно-углекислых вод приурочена к отдельным участкам горно-складчатых сооружений, сложенных преимущественно магматическими, вулканогенно-осадочными и осадочно-метаморфическими по-

родами (Камчатско-Курильская область, Кавказ, Забайкалье и др.). По химическому составу они относятся к типу вод сложного ионного состава с минерализацией от 2 до 10 *г/л*. Геохимическая среда сероводородно-углекислых вод характеризуется следующими показателями: Eh от —15 до —200 *мв*, pH от 6,2 до 6,9; содержание водорастворенных газов: H_2S от 5 до 20, CO_2 от 750 до 1500 *мг/л*; общая газонасыщенность от 800 до 1400—1500 *мл/л*.

Области развития нормально восстановительной (стерильной) геохимической обстановки начального катагенеза в мощных чехлах осадочных пород характерны для центральных частей тектонических депрессий. С этой геохимической обстановкой связаны три группы газоводных растворов: 1) метаново-азотных, 2) азотно-метановых, 3) метановых.

Группы метаново-азотных и азотно-метановых вод прослеживаются в нижних частях синеклиз (Московская, Балтийская, Печорская, и др.), впадин (Прикаспийская, Причерноморская, Ангаро-Ленская и др.), прогибов (Припятский, Днепровско-Донецкий), в районе вала Карпинского и в других структурах. По ионно-солевому составу воды указанных структур относятся преимущественно к хлоридному натриево-кальциевому типу с минерализацией от 20 до 260 *г/л*. Геохимическая среда этих вод имеет следующие показатели: Eh от 0 до —180 *мв*; pH от 5,0 до 8,5; температура от 25 до 95° С; общая газонасыщенность воды высокая (до 2000 *мл/л*).

Группа метановых вод наиболее характерна для восточной части Русской плиты, Вилюйской синеклизы, Скифской, Туранской и Западно-Сибирской плит. Здесь преобладают хлоридные натриево-кальциевые воды с повышенной и высокой минерализацией. Геохимическая среда группы метановых вод имеет следующие показатели: Eh от 0 до — 250 *мв*; pH от 5,0 до 8,5; температура 30—100° С и выше; в газовом составе преобладает метан (85—95%), содержание тяжелых углеводородов 3—10%. Общая газонасыщенность вод может быть весьма высокой (до 1300 *мл/л* на востоке Русской плиты; до 3000 *мл/л* на Западно-Сибирской плите и до 9000 *мл/л* на Скифской плите).

Области развития сложно восстановительной геохимической обстановки позднего катагенеза характерны для опущенных частей плит (глубокие впадины, авлакогены) и краевых прогибов, выполненных осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями. С этой геохимической обстановкой связаны следующие четыре группы газоводных растворов: 1) углекислометановая, 2) сероводородно-углекисло-метановая, 3) водородно-углекисло-метановая, 4) водородно-метановая.

Группа углекисло-метановых перегретых вод распространена в области погружения эпигерцинского складчатого основания Скифской плиты и в центральной части Предкавказья, в третичных отложениях предгорий Большого Кавказа; в западной и центральной частях Западно-Сибирской плиты (Уватская, Восточно-Межовская, Трехозерная площади). Состав этих вод хлоридный натриево-кальциевый и хлоридно-гидрокарбонатный натриевый с минерализацией от 3 до 120 *г/л*. Для геохимической среды характерны следующие показатели: Eh от +30 до —150 *мв*; pH от 5,5 до 8,5; температура вод от 100 до 150° С, иногда выше; общая газонасыщенность вод изменяется от 630 до 5000 *мл/л*. Наиболее вероятным процессом, приводящим к генерации углекислоты при взаимодействии карбонатных пород с водой, является гидролиз, интенсивность которого возрастает с повышением температуры.

Группа сероводородно-углекисло-метановых перегретых вод характерна для осевой части Терско-Каспийского прогиба (Галюгаевская площадь, скв. 1, восточней г. Моздока; Перекрестная площадь, скв. 2 и др.); генетически эта группа вод связана с наличием сульфатных пород

(*гипсов, ангидритов*). *Состав вод хлоридный натриево-кальциевый*, минерализация от 80 до 165 *г/л*. Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh от —15 до —365 *мв*; pH от 5,3 до 6,5; температура вод от 100 до 200° С; общая газонасыщенность весьма высокая (до 4700 *мл/л*). Образование сероводорода происходит за счет восстановления сульфатов *метаном при температурах 100—200° С и выше*.

Группа водородно-углекисло-метановых термальных и перегретых вод связана с глубокими тектоническими разломами, секущими разновозрастные осадочные породы в бортовых частях Предкавказского (Мирненская, скв. 3; Гороховская, скв. 2 и др.) и Предуральского (Чесноковка, *скв. 13 и др.) краевых прогибов. Среди этих вод преобладают рассолы* хлоридного натриево-кальциевого состава с минерализацией от 50 до 270 *г/л*. Геохимическая среда определяется следующими показателями: Eh от —100 до —250 *мв*, pH от 5,5 до 7,0; содержание водорастворенного газа (*мг/л*): H_2 от 20 до 700, CO_2 от 15 до 1200, CH_4 от 50 до 2500; общее газонасыщение от 28 до 3450 *мл/л*, температура от 50 до 150° С.

Группа водородно-метановых перегретых парогидротерм наиболее ярко выражена на Сибирской платформе в зоне повышенной тектонической трещиноватости в кимберлитах (бассейн р. Вилюя, вулканическая трубка Удачная, скв. 42 и др.). Состав газоводных растворов хлоридный натриевый, минерализация 150 *г/л*; газовая составляющая (объемн. %): H_2 от 52,3 до 52,6; CH_4 от 33,6 до 34,6; N_2 от 9,1 до 11,8.

В областях наиболее глубоких впадин (Южнокаспийская, Западно-Кубанская, Минусинская и др.) и платформенных авлакогенов (Днепровско-Донецкий) фиксируются температуры более 200—300° С, а на отдельных площадях — и надкритические для минеральных газоводных растворов. В отношении углеводородов это уже вполне термокаталитическая зона, в которой должны проявлятся более энергично метаморфические выделения CO, CO_2, H_2S, H_2 и других газов.

Области развития современного вулканизма связаны с тектонической зоной сопряжения земной коры континентального и океанического типов, где проявляется активная газогидротермальная деятельность (фумаролы, эксгаляции, термальные источники). Для этих областей характерны сложно окислительная, переходная и сложно восстановительная геохимические обстановки, объединяющие ряд специфических групп газоводных растворов.

К сложной окислительной геохимической обстановке относятся три следующие группы.

Группа фтор-хлористых газоводных эксгаляций, выделяющихся из кратеров действующих вулканов главным образом в начальные стадии извержения; эти эксгаляции по косвенным признакам (высокая температура порядка 1000—1200°; наличие свободных F_2 и Cl_2 и др.) являются дериватами верхней мантии. Наличие газообразных F_2 и Cl_2 указывает на резко окислительную среду эруптивного флюида (Eh от +1160 до +3130 *мв*).

Группа хлористо-сернисто-углекислых газоводных растворов, образующихся в результате насыщения подземных вод вулканическими высокотемпературными (сотни градусов) газами сложного состава. Характерными компонентами этих растворов, кроме паров воды, обычно являются HCl, HF, CO, CO_2, SO_2 и др. Состав их хлоридно-сульфатный с содержанием кремнекислоты от 250 до 400 *мг/л*. Общая минерализация парогидротерм 2—7 *г/л*. Геохимическая среда: Eh от +250 до +600 *мв*, pH от 1 до 5. В составе вулканического газа (без паров воды и воздуха) преобладают HCl до 80%, SO_2 до 65% и CO_2 до 50%.

Группа сернисто-углекислых газоводных растворов, формирующихся в приповерхностных горизонтах вулканических массивов, в резко окислительной обстановке на локальных участках распространения инфильтрационных трещинных вод. Состав сульфатный, минерализация

1—10 *г/л*. Геохимическая среда имеет следующие параметры: Eh от +150 до +350 *мв*, pH от 1,5 до 5,5.

К переходной геохимической обстановке относится группа азотно-углекислых (гейзерных) газоводных растворов, образующихся на значительной глубине от поверхности. Состав хлоридный натриевый, минерализация 1,5—4,5 *г/л*. Геохимическая среда характеризуется следующими показателями: Eh от 0 до +100 *мв*, pH от 7,2 до 9,5; газовая составляющая (объемн.%): CO_2 от 45 до 90, N_2 от 30 до 70.

К сложно восстановительной геохимической обстановке относятся следующие группы.

Группа сероводородно-углекислых газоводных растворов сложного химического состава (хлоридно-сульфатного, сульфатно-хлоридного и др.) с минерализацией от 1,4 до 2,5 *г/л*. Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh от —5 до —250 *мв*, pH от 3,5 до 6,5; газовая составляющая (объемн.%): CO_2 от 85 до 90, H_2S от 5 до 25.

Группа водородно-углекислых газоводных растворов сложного химического состава (хлоридно-сульфатного натриевого, сульфатно-хлоридного кальциево-натриевого и др.) с минерализацией от 0,07 до 1,9 *г/л*. Геохимическая среда характеризуется следующими показателями: Eh от —10 до —300 *мв*, pH от 4,4 до 9,3; газовая составляющая (объемн.%): H_2 от 7 до 46, CO_2 от 44 до 83, H_2S от следов до 10.

Многие закономерности формирования газов подземной гидросферы еще нельзя считать установленными. К ним относятся изменение свойств газоводных растворов, флюидов и дисперсий под влиянием исключительно высоких температур и давлений и связанное с этим изменение растворимости вещественного состава литосферы; влияние поверхностных сил минеральных систем на состояние и свойства связанных газоводных растворов; процессы дегидратации и образование новых минералов; разложение органических веществ и каталитическое влияние самих пород по мере их уплотнения и структурной консолидации и др.

Для решения поставленных задач необходима дальнейшая комплексная разработка вопросов взаимодействия горных пород и газоводных растворов в статических и динамических условиях. Современная техника позволяет путем моделирования при соответствующих высоких термобарических параметрах воспроизводить сложные гидрогеохимические процессы, происходящие на глубинах 5—10 *км* и более. При этом должны изучаться физико-химические равновесия гетерогенных природных систем, кинетика процессов, в результате которых происходит адсорбция и десорбция, рассеивание и локализация природных газов в различных оболочках Земли.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В. В. Количественные критерии формирования гидротерм в области активного вулканизма.— Научно-техн. совещ. по гидрогеол. и инж. геол. М.— Ереван, Изд-во АН СССР, 1963.

Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с вулканической деятельностью.— В сб. «Современный вулканизм». М., «Наука». 1966.

Аверьев В. В., Сугробов В. М. и др. Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965.

Албагачиева В. А. Условия формирования источников типа акротерм в Северном Забайкалье. М., «Недра», 1965.

Алекин О. А. Общая гидрохимия. Л., Гидрометиздат, 1943.

Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометиздат, 1966.

Альтовский М. Е. Органические вещества и микрофлора подземных вод некоторых районов СССР. В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Альтовский М. Е., Быкова Е. Л., Кузнецова З. И., Швец В. М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтеобразования. М., Гостоптехиздат, 1962.

Анищенко Л. А. Об изменении состава газов девонских отложений южной части Тимано-Печорской провинции.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1965, № 7.

Афанасьев Т. П. Гидрогеология и гидрохимия Поволжья. М., «Наука», 1965.

Афанасьев Т. П., Макаренко Ф. А. Геохимическая зональность подземных вод Русской платформы.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, № 1.

Бабинец А. Е. Подземные воды Юго-Запада Русской платформы. Киев. Изд-во АН УССР, 1961.

Багринцева К. И., Васильев В. Г., Ермаков В. И. Роль угленосных толщ в процессах генерации природных газов.—Геология нефти и газа, 1968, № 6.

Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXV, 1960.

Барабанов Л. Н., Дислер В. Н. Азотные термы СССР. Изд. М., ЦНИИК и Ф, 1968.

Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений.— Труды Ин-та нефти АН СССР, т. 9, 1958.

Басков Е. А. Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы.— Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Л., Госгеолтехиздат, 1961.

Башарина Л. А. Эксгаляции побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы.— В сб.: Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Белова М. Б., Васильев В. Г., Власов Г. М. и др. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Камчатки. М., Гостоптехиздат, 1961.

Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. М., ОНТИ, 1937.

Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. М., «Наука», 1966.

Бирштейн Э. Нефтяная микробиология. М., Гостоптехиздат, 1957.

Богомолов Г. В., Герасимов В. Г., Зайдельсон М. И. и др. Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазоносной области. М., «Недра», 1967.

Богомолов Г. В., Силин-Бекчурин А. И., Духанина В. И., Панов В. В., Богомолов Ю. Г. Гидрогеология, гидрохимия, геотермия геологических структур. Минск, «Наука и техника», 1971.

Богородицкий К. Ф. Движение природных газированных вод в скважинах.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем, т. XII, 1955.

Богородицкий К. Ф. Высокотермальные воды СССР. М., «Наука», 1968.

Бондаренко Н. М. Геотермические условия и термальные воды Присырдарьинской впадины. Автореф. канд. дисс. Алма-Ата, 1969.

Вадецкий Ю. В., Кудельский А. В., Обморышев К. М. и др. К проблеме газоносности Припятской впадины. Докл. АН БССР, 1972, т. 16, № 5.

Валяев Б. М. Разломы и структурные формы поверхности фундамента и их влияние на размещение месторождений нефти и газа в платформенном чехле (на примере некоторых районов Русской плиты). Автореф. канд. дисс. М., 1970.

Вассоевич Н. Б. Генетическая природа нефти в свете органической геохимии.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Наука», 1968.

Вернадский В. И. О газовом обмене земной коры.— Изв. АН, 1912, № 2; 6.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. ГИЗ, 1927.

Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. История природных вод. Ч. I, 1933; ч. II, 1934; ч. III, 1936. Госгеохимиздат.

Вещеверов В. И. О природе водорода в воднорастворенных газах. — Труды Куйбышев НИИ, вып. 20. Гостоптехиздат, 1963.

Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.

Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли.— Вестник АН СССР, 1962, № 4.

Виноградов А. П. Газовый режим Земли.— В сб.: Химия земной коры. М., «Наука», 1964.

Виноградов В. И. К вопросу происхождения вулканической серы.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.

Виноградов А. П., Шанин Л. Л., Аракелянц М. М. Изотопный состав вулканического аргона.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170.

Виноградов А. П., Ярошевский А. А. Физические условия зонного плавления в земных оболочках.— Геохимия, 1965, № 7.

Виноградов В. Л., Кутузов О. И. Взаимосвязь состава пластовых вод кыновско-пашийских отложений с некоторыми свойствами нефти на примере Куйбышевско-Оренбургского Поволжья.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). М., 1970.

Волкова Г. А., Зорькин Л. М., Крюкова З. С. и др. Новые данные о гидрогеотермических условиях Ленкоранской термальной зоны.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). М., 1970.

Волкова О. Ю., Тогинская А. Д. Биогенное образование сероводорода в глубинных минеральных водах.— Микробиология, 1961, т. 30, вып. 4.

Ворошилова А. А., Дианова Е. В. Окисляющие нефть бактерии — показатели интенсивности биологического окисления нефти в природных условиях.— Микробиология, 1952, т. 21, № 4.

Врублевский М. И. Минеральные воды Центрального Кавказа как одно из проявлений его геологического развития.— Изд-во Ленинградского университета, 1962.

Высоцкий И. В. Основы геологии природного газа. М., Гостоптехиздат, 1954.

Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф. Глубинная гидросфера Земли. Киев, «Наукова думка», 1971.

Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода, М., «Недра», 1968.

Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия. М., ИЛ, 1962.

Гатальский М. А. Подземные воды и газы палеозоя северной половины Русской платформы. Л., Гостоптехиздат, 1954.

Герасимов В. Г. Подземные воды центральной части Волго-Камского края и их роль в формировании нефтяных залежей. Автореф. докт. дисс. Бугульма, 1968.

Герасимов Ю. Г., Туктарова А. Б., Щербаков А. В. Основные закономерности формирования углекислых минеральных вод в районе г. Хмельник.— В сб.: Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 6.

Германов А. И. и др. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах.— В кн.: Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959.

Геология и перспективы нефтегазоносности северной части Тимано-Печорской области. Л., «Недра», 1966.

Геология и перспективы нефтегазоносности центральных областей Русской платформы.— Труды ВНИГНИ, вып. 81. М., 1970.

Геотермическая карта СССР. Масштаб 1 : 5 000 000. Под ред. Макаренко Ф. А. М., 1972.

Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. Гостоптехиздат. М., 1962. (Труды ВНИИГаз, вып. 15/23).

Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). М., 1970.

Гидрогеология СССР. Московская и смежные области, т. I. М., «Недра», 1964.

Гидрогеология СССР, т. III. Ленинградская, Псковская и Новгородская области. М., «Недра», 1967.

Гидрогеология СССР, т. IX. Северный Кавказ, 1968.

Гидрогеология СССР, т. XIX. Иркутская обл., 1968.

Гидрогеология СССР, т. XIV. Архангельская и Вологодская области, 1969.

Гидрогеология СССР, т. X, Грузинская ССР, 1970.

Гидрогеология СССР, т. XII, Коми АССР. Ненецкий национальный округ и Архангельская область РСФСР, 1970.

Гидрогеология СССР, т. XIII. Поволжье и Прикамье, 1970.

Гидрогеология СССР, т. XX. Якутская АССР, 1970.

Гидрогеология СССР, т. XXVIII. Нижний Дон и северо-восточное Приазовье, 1970.

Гидрогеология СССР, т. XXIV. Остров Сахалин, 1972.

Гидрогеология СССР, т. XXXVIII. Туркменская ССР, 1972.

Гинсбург Г. Д. Геотермические условия Норильского района и влияние их на нефтегазоносность. Автореф. канд. дисс. М., 1969.

Гинзбург-Карагичева Т. А. О происхождении микрофлоры в нефтеносных и газоносных толщах.— Сов. геология, 1947, № 13.

Глумов И. Ф., Станкевич Е. Ф. К появлению сероводорода в нагнетательных скважинах Ромашкинского месторождения.— Татарская нефть, 1959, № 1—2.

Голева Г. А. Минеральные воды Восточных Карпат и Предкарпатья.— В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М., Изд-во Министерства здравоохранения СССР, 1960.

Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Гуляева Л. А. Окислительно-восстановительные обстановки и органическое вещество отложений девона Волго-Уральской области.— В кн.: Нефтегазоносность Урало-Волжской обл. М., 1966.

Гуревич М. Г. Водород в природных газах и его возможная роль в образовании нефтяных углеводородов.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.

Гуревич М. Г., Кац Г. В. Материалы к геохимической характеристике природных газов рудных месторождений. Вопросы геохимии.— Труды ИГЕМ, вып. 46. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Гутенберг Б. Физика земных недр. ИЛ, 1963.

Дадашев Ф. Г. К генезису грязевых вулканов. В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.

Дворов И. М. Тепло Земли. М., «Знание», 1969.

Дворов И. М. Глубинное тепло Земли. М., «Наука», 1972.

Девиц А. Л., Каменский И. Л., Толстихин И. Н. Изотопы гелия и трития в вулканических источниках.— Докл. АН СССР, сер. геол. 1971, т. 197, № 2.

Дерпгольц В. Ф. Хлоридные воды и их связь с глубинными процессами литосферы. Автореф. докт. дисс. М., 1965.

Дерпгольц В. Ф. Вода во Вселенной. Л., «Недра», 1971.

Джекобс Дж. А., Рассел Р. А., Уилсон Дж. Т. Физика и геология. М., «Мир», 1964.

Дзенс-Литовский А. И., Толстихин Н. И. Схематическая карта природных минеральных вод СССР. Л., Госгеолиздат, 1946.

Дислер В. Н. Возможные направления эволюции углекислых вод и азотных терм области новейшего горообразования.— Бюлл. моск. об-ва исп. природы, отд. геол., т. XLVI (3), 1971.

Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. О газах постмагматических процессов минералообразования.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.

Дутова Е. Н. О бактериях, разрушающих нафтеновые кислоты, и их распространении в подземных водах. Вопросы нефтяной гидрогеологии.— Материалы ВСЕГЕИ, нов. сер., 18, 1956.

Дутова Е. Н. Направленность биохимических процессов в зависимости от окружающей среды.— В кн.: Материалы по гидрохимии и поисковой гидрогеологии. Труды ВСЕГЕИ, нов. сер., № 134, Л., «Недра», 1968.

Жеваго В. С. Геотермия и термальные воды Казахстана. «Наука», Казахская ССР, Алма-Ата, 1972.

Жигалин В. И. Особенности формирования залежей углеводородов в нижнемеловых отложениях Тарханкутского вала (Степной Крым) в свете представлений струйной миграции газоконденсатных растворов и гидрогеологических данных.— Труды ВНИИГаз, вып. 42/50, М., 1968.

Зайдельсон М. И. Водонапорная система палеозойских отложений юго-востока Русской платформы в связи с формированием, поисками и разработкой месторождений нефти и газа. Автореф. докт. дисс. Л., 1969.

Зайцев Г. И., Погорельский Н. С., Смирнов А. А. и др. Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод.— Сов. геология, 1961.

Зайцев И. К. Основные черты гидрогеологии СССР.— В сб. Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Карта минеральных вод СССР.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Недра», 1967.

Застежко Ю. С. Гидрогеологические условия газовых месторождений юго-восточной части Днепровско-Донецкой впадины. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1969.

Зверев В. П., Макаренко Ф. А. Подземный химический сток на территории СССР.— Литология и полезные ископаемые, 1970, № 6.

Зингер А. С. Газогидрохимические критерии оценки нефтегазоносности локальных структур. На примере Нижнего Поволжья. Под ред. К. А. Машковича и Е. А. Барс. Изд-во Саратовского ун-та, 1966.

Зорькин Л. М. Термальные воды Уватского района Западно-Сибирской низменности.— Труды ВНИИГаз, вып. 27 (35), «Недра», 1967.

Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М., «Недра», 1973.

Зорькин Л. М., Головка В. Т., Сторожев А. Д. Гидрогеологические условия Березовского газоносного района Западной Сибири.— Труды ВНИИГаз, вып. 22, 1964.

Иванов В. В. Гидрогеология главнейших типов вод.— В кн.: Основы курортологии. М., Медгиз, 1956.

Иванов В. В. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма.— В сб.: Химия земной коры. М., Изд-во АН СССР, 1964.

Иванов В. В. Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореф. докт. дисс. М., 1965.

Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А. Карта подземных минеральных вод СССР. Масштаб 1 : 7 500 000. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Иванов В. Н., Шестов И. Н., Шурубор А. В. Гидрохимия зоны гидрогалогенеза.— В сб. Химическая география вод и гидрохимия Пермской области. Пермь, 1967.

Иванов М. В. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении месторождений серы.— Труды Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 9, 1961.

Иванов М. В., Гриненко В. А., Лейн А. Ю. Экзогенное образование серной кислоты на фумарольных полях вулканов Курильских островов.— Геохимия, 1968, № 11.

Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы. Госгеолиздат, 1948.

Икорский С. В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород. М., «Наука», 1967.

Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Каменский И. Л., Якуцени В. П., Мамырин Б. А. и др. Изотопы гелия в природе. Геохимия, 1971, № 10.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., «Высшая школа», 1970.

Карта минеральных вод СССР масштаба 1 : 4 000 000. Под ред. В. В. Иванова, Л. Н. Барабанова, Г. Н. Плотниковой. М., 1969.

Карта термальных вод СССР. Масштаб 1 : 2 500 000. Под ред. Ф. А. Макаренко и Б. Ф. Маврицкого. «Недра», 1968.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.

Кашкай М. А. Минеральные источники Азербайджана. Изд. Азерб. филиала АН СССР, 1952.

Киссин И. Г., Пахомов С. И. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах.— Докл. АН СССР, сер. геол., 1967, т. 174, № 2.

Ковак И. И. Гидрогеологические условия формирования и сохранения углеводородных залежей северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины. Автореф. канд. дисс. Львов, 1972.

Козлов А. В. Верхнепротерозойский магматизм и девонский вулканизм Волго-Уральской области.— В кн.: Вопросы магматизма, метаморфизма и рудообразования. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1950.

Козлов А. Л. О закономерностях формирования и размещения нефтяных и газовых залежей. М., Гостоптехиздат, 1959.

Козлова Н. Д. Геохимия и формирование подземных вод на примере Среднего Дона. М., «Наука», 1965.

Колотов Б. А., Рубейкин В. З. Об одной закономерности формирования химического состава природных вод верхней части зоны гипергенеза горноскладчатых областей. Докл. АН СССР, сер. геол., 1970, т. 191, № 5.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.

Кононов В. И., Поляк Б. Г. Гидрохимическая зональность Исландии, как отражение ее геологического строения.— Докл. АН СССР, 1974, т. 214, в 1.

Конторович А. Э. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с оценкой перспектив их нефтегазоносности. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1966.

Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965.

Капелиович А. В., Коссовская А. Г., Шутов В. Д. О некоторых особенностях эпигенеза терригенных отложений платформенных и геосинклинальных областей.— Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1961.

Коржинский Д. С. Метаморфизм горных пород. БСЭ, т. 27, 1954.

Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— Геология рудных месторождений, 1962, № 5.

Королев В. Н. О применении гелий-аргонового отношения для определения возраста пластовых вод и природных газов.— Геология и разведка, 1967, № 2.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология газоносной провинции Центрального Предкавказья. М., Гостоптехиздат, 1960.

Корценштейн В. Н. Методика гидрогеологических исследований нефтегазоносных районов. М., Гостоптехиздат, 1963.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология нефтегазоносных месторождений Южного Мангышлака.— Труды ВНИИГаз, вып. 26 (34). М., «Недра», 1967.

Корценштейн В. Н. К теории и практике исследования водонапорных систем нефтеносных районов.— Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. Труды ВНИИГаз, вып. 33/41, 1970.

Корценштейн В. Н., Кирьяшкин В. М., Филин А. С. и др. Новые данные по гидрогеологии мезозойских водоносных комплексов Восточного Предкавказья.— Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). 1970.

Косенко Б. М., Левенштейн М. Л. и др. О возможности образования промышленных месторождений за счет метаморфогенных газов угленосных толщ.— Материалы по геологии Донецкого бассейна. М., «Недра», 1968.

Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Фации регионального эпигенеза и метагенеза.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1963.

Котов В. С. Термальный режим подземных вод Кубанской нефтегазоносной провинции.— В сб.: Проблемы геотермии, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Кравцов А. И. Основы геологии горючих ископаемых. М., «Высшая школа», 1966.

Красинцева В. В. Выделение водорода в водных вытяжках из пород, размолотых на шаровой мельнице.— Гидрохимические материалы, т. XVIII, 1948.

Красинцева В. В., Хаиванкян М. А., Бахман В. И. Химия минеральных вод.— В кн.: Основы курортологии. М., Медиздат, 1956.

Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. М., «Наука», 1968.

Кривошеев В. Я. О химической зональности подземных вод Южного Тимана.— Докл. АН, 1967, т. 176, № 5.

Кудельский А. В. Гидрогеология Западного Копет-Дага. Автореф. канд. дисс. М., 1966.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Лялькова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд-во АН СССР, 1962.

Кузнецова З. И. Роль денитрифицирующих бактерий в образовании биогенного азота в подземных водах. «Вопросы геохимии подземных вод». ВСЕГИНГЕО, вып. 20. М., 1969 (ротапринт.)

Куканов В. М. Процессы формирования сероводородных вод типа Мацеста. М., «Наука», 1968.

Кулаков Н. В., Липовский М. А. Энергетика вертикальной миграции горючего газа.— Геология нефти и газа, 1964, № 3.

Кучель Е. Н. Временные методические указания по проведению радиогидрогеологических исследований при массовых поисках урана. М., 1966, № 56. ВСЕГИНГЕО (ротапринт).

Лавров А. П., Шаповал Л. И., Маркова А. П. и др. Гидрогеологические условия и показатели нефтегазоносности северо-восточной части Припятской впадины.— В кн.: Новые данные по геологии и нефтегазоносности Припятской впадины и смежных районов. М., «Недра», 1968.

Лидин Г. Д. Газы и минеральные воды Донецкого бассейна в пределах Ростовской области.— Материалы по геологии и полезным ископаемым, сб. IV Азово-Черноморского геол. упр. Ростов-на-Дону, 1938.

Липацкова Е. Н. Подземные минеральные воды Волго-Донского региона.— Материалы геологических исследований на территории Нижнего Дона и Нижней Волги. Ростов-на-Дону. Изд. Ростовского ун-та, 1967.

Лисицын А. К. Метод определения Eh и pH химического равновесия водного раствора с горными минералами.— Геохимия, 1967, № 8.

Лисицын А. К. О применении методов химической термодинамики при гидрогеохимических исследованиях.— Труды научно-техн. совещ. по гидрогеол. и инженерной геол., вып. III. Геохимия подземных вод. М., «Недра», 1970.

Лысак С. В. Геотермические условия и термальные воды южной части Восточной Сибири. М., «Наука», 1968.

Любимова Е. А. Термика Земли и Луны. М., «Наука», 1968.

Любомиров Б. Н. Гидрогеохимические условия формирования нефтяных и газовых залежей Тимано-Печорской области. Автореф. докт. дисс. Л., 1967.

Маврицкий Б. Ф. Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., «Наука», 1971.

Магницкий В. А. Физико-химические процессы в верхней мантии Земли.— Вестник АН СССР, 1969, № 12.

Макаренко Ф. А. О генезисе сероводородных вод Мацесты.— Труды Лаборатории гидрогеол. проблем, 1949, № 2.

Макаренко Ф. А. Некоторые общие закономерности формирования термальных вод и их распределение на территории СССР.— В сб. Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли, т. II. Изд-во АН СССР, 1961.

Макаренко Ф. А. Водные процессы распределения и выноса глубинного тепла и формирования теплоаномалий.— В сб. «Геотермические исследования и использование тепла Земли». М., «Наука», 1966.

Макаренко Ф. А., Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б. Геотемпературное поле на территории СССР.— В кн. Геологические результаты прикладной геофизики. (Доклады на XXIII сессии МГК, Прага, проблема 5). М., «Наука», 1968.

Маковецкий П. С. Бурые угли и продукты их термического разложения. Киев, «Наукова думка», 1964.

Малышек В. Г. и др. О биогенном образовании высших газообразных углеводородов в донных осадках.— Изв. АН Аз.ССР, сер. геол.-геогр., № 1, 1962.

Маринов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. М., Гостоптехиздат, 1963.

Маринов Н. А., Пасека И. П. Трусковецкие минеральные воды. М., «Недра», 1972.

Мезон Б. Окисление и восстановление в геохимии.— В сб. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. ИЛ, 1951.

Мехтиев Ш. Ф., Кравчинский З. Я. Мантия и проблемы сверхглубин. Баку, Азернешир, 1968.

Мишина Т. А., Авдеева А. И., Божовская Т. К. Растворимость газов в природных водах в зависимости от температуры, давления и солевого состава.— Материалы ВСЕГЕИ, нов. сер., вып. 46, 1961.

Мухин Ю. В. О методике региональных гидрогеологических исследований в нефтеносных бассейнах.— Сов. геология, 1962, № 12.

Мухин Ю. В. О перспективности газонефтеносности Средне-Русского артезианского бассейна.— Труды ВНИИГаз, вып. 22 (30), 1964.

Мухин Ю. В. Основные результаты глубинных гидрогеологических исследований в Средне-Русском седиментационном бассейне в связи с оценкой перспектив его газонефтеносности.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). М., 1970.

Набоко С. И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 16, 1959.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., «Наука», 1963.

Наливкин В. Д., Ронов А. Б., Хаин В. Е. Общие закономерности развития Русской платформы и ее геосинклинального обрамления.— В кн. История геологического развития Русской платформы и ее обрамления. М., «Недра», 1964.

Наливкин В. Д., Евсеев Г. П. и др. Роль процессов преобразования органического вещества и нефтей в распределении нефтяных и газовых залежей Западной Сибири.— Геология нефти и газа, 1969, № 9.

Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость газов в воде под давлением. Гостоптехиздат, 1963.

Наржная В. Е. Некоторые закономерности распространения сероводородсодержащих газов.— Геология нефти и газа, 1967, № 7.

Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. I. М., «Химия», 1965.

Несмелова З. Н. Геохимические особенности газов соленосных пород.— Труды ВНИГНИ, вып. 174, М., 1961.

Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии, кн. I. М., «Химия», 1969.

Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов. Изд-во Ленинградского ун-та. Л., 1962.

Нефтегазоносность западной окраины Русской платформы.— Труды ВНИГРИ, вып. 270. Л., 1969.

Новик-Качан В. П. О происхождении углекислого газа в подземных водах.— Советская геология, 1956, сб. 56.

Новикова А. С. Русская плита. Тектоника Европы. Объяснительная записка к международной тектонической карте Европы масштаба 1 : 2 500 000. М., «Наука», 1964.

Новые данные по геологии и нефтегазоносности Припятской впадины и смежных районов. М., «Недра», 1968.

Новосельцева Д. Ш., Мясникова И. П., Якобсон Г. П. Органические вещества подземных вод Волго-Уральского бассейна в связи с его нефтегазоносностью.— Труды ВНИГНИ, вып. 89, М., 1970.

Объяснительная записка к гидрохимической карте СССР в масштабе 1 : 5 000 000. Под редакцией И. К. Зайцева. М., Госгеолтехиздат, 1958.

Овчинников А. М. Современное состояние вопроса о формировании подземных вод.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем, т. I, 1948.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М., «Недра», 1970.

Орфаниди К. Ф. О некоторых закономерностях пространственного размещения месторождений углекислых вод.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 9.

Пантелеев И. Я. Ессентукские солянощелочные воды в системе Кавказских минеральных вод. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Пантелеев И. Я., Масуренков Ю. П., Пахомов С. И. О происхождении углекислого газа в подземных водах.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1962, № 6.

Пантелеев И. Я., Бунакова Г. В., Щербак В. П. и др. Кавказские минеральные воды.— Труды ЦНИИ Курортологии и физиотерапии, т. XXI, 1972.

Пейве А. В. Разломы и их роль в строении земной коры.— В кн.: Структура земной коры и деформации горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Пейве А. В. Тектоника и магматизм. Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 3.

Петерсилье И. А., Павлова М. А., Малашкина В. Т. и др. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах.— В кн. Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд. 2-е. М., «Недра», 1965.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. «Высшая школа», 1966.

Перовио Г. Н. Эпигенез терригенных осадочных пород юры и мела центральной и юго-восточной частей Западно-Сибирской низменности. Автореф. канд. дисс. М., 1964.

Пилипенко Г. Ф. Геотермический режим и ресурсы термальных газов горы Янгантау в Башкирии.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.

Пилипенко Г. Ф. Парогидротермы кальдеры Узон, как пример разгрузки вы-

сокотермальной гидротермальной системы. Автореф. канд. дисс. М., 1973.
Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна (Закономерности размещения, состав, динамика, формирование и использование). М., «Наука», 1966.
Питьева К. Е. О формировании гидрокарбонатных натриевых вод Предкавказского прогиба.— Сов. геология, 1965, № 10.
Покровский В. А. Геотермические условия подземных вод на территории Европейской части СССР.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем. М., 1962.
Поляк Б. Г. О геотермическом градиенте Русской платформы.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем, т. 12, 1962.
Поляк Б. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма. М., «Наука», 1966.
Попов В. Н., Куцель Е. Н. К вопросу о методике составления некоторых видов гидрохимических карт.— Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, сб. 18, 1959.
Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., ГИМИЗ, 1966.
Родионова К. Ф. Геохимия органического вещества палеозойских отложений Волго-Уральской нефтегазоносной области. Труды ВНИГНИ, вып. 78, 1968.
Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах в связи с их нефтегазоносностью.— Геохимия, 1958, № 5.
Рухин Л. Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. (Учебное пособие для геологических вузов и втузов). Изд. 2. Гостоптехиздат, 1961.
Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1961, № 10.
Савченко В. П. Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов.— Геохимия, 1958, № 1.
Савченко В. П. Методика направленных поисков газовых месторождений. Закономерности размещения газовых месторождений.— Труды ВНИИГаз, вып. 42/50, М., 1968.
Савченко В. П., Кованько Н. Д., Книжник Д. И. и др. Закономерности изменения некоторых свойств нефтей и растворенных в них газов Волго-Уральской области в связи с формированием залежей газа и нефти (на примере нефтяного пласта Д, пашийского горизонта). Закономерности размещения газовых месторождений.— Труды ВНИИГаз, вып. 42/50. М., 1968.
Сайдаковский С. З. О формировании сероводородных вод юго-западной окраины Русской платформы.— Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2.
Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957, № 3.
Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.
Семененко Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Киев, «Наукова думка», 1966.
Сидоренко А. В., Лукашев К. И. Некоторые вопросы геохимии зоны гипергенеза.— Сов. геология, 1971, № 1.
Сидоренко А. В., Сидоренко С. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы.— Сов. геология, 1971, № 5.
Сидоров С. С. К вопросу практического использования парогидротерм Горячего Пляжа (Курильские острова).— В сб. Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
Синявский Е. И., Бусел Г. Ф. Залежи биогенного азота — показатель вертикальной миграции нефти и подземных вод.— Геология нефти и газа, 1967, № 4.
Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала.— Труды Лаборатории гидрогеол. проблем, т. IV. М.—Л., 1949.
Славянова Л. В. Минеральные и промышленные воды Волго-Уральской области. М., Госгеолтехиздат, 1963.
Смирнов А. А. О природе CO_2 углекислых подземных вод.— Сов. геология, 1955, сб. 44.
Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Смирнов С. И. О закономерностях геосферического распределения растворенных природных газов в седиментационных бассейнах.— Геология нефти и газа, 1970, № 11.
Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971.
Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ. М., 1936.
Смирнов Я. Б. О геохимии растворенного кислорода в термальных водах.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966.
Смирнов Я. Б. Исследования генетических связей теплового поля со строением и развитием земной коры.— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 1.
Соболев В. С. Роль высоких давлений при метаморфизме. Докл. советск. геологов. Гранито-гнейсы. Киев. Изд-во АН УССР, 1960.
Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геология, 1958, сб. 5.
Соколов В. А. Миграция газа и нефти. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Соколов В. А. Газы Земли. М., «Наука», 1966.

Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971.

Соколов В. А., Фридман А. И. Водород в природных газах и его практическое значение как геохимического показателя. Нефтегазовая геология и геофизика, 1965, № 4.

Соколов Д. С. Основные условия развития карста. М., Госгеолтехиздат, 1962.

Соколовский Л. Г., Седлецкий В. И. Геохимические особенности и происхождение высокоминерализованных рассолов юга Средней Азии.— Сов. геология, 1970, № 7.

Соколовский Л. Г., Кузнецова С. Д., Шабердыев С. и др. Некоторые результаты изучения водорастворенных газов отложений мезозоя отдельных районов Туркменской ССР.— Труды Управления геологии Туркменской ССР, вып. 4, Ашхабад, 1969.

Справочник по подземным водам нефтяных и газовых месторождений Северного Кавказа. Под ред. А. М. Никанорова и М. В. Мирошникова. Орджоникидзе, «ИР», 1970.

Стадник Е. В. Особенности палеозойской водонапорной системы северо-западного обрамления Прикаспийской впадины в связи с оценкой перспектив газонефтеносности.— В сб.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. (Труды ВНИИГаз, вып. 33/41). М., 1970.

Станкевич Е. Ф. Основные этапы формирования подземных вод девонских отложений юго-востока Татарии.— Татарская нефть, № 4, 1961.

Старобинец И. С. Геохимия нефтей и газов Средней Азии. М., «Недра», 1966.

Стойнов П. Ф. Основные типы месторождений минеральных вод Ферганского артезианского бассейна. Автореф. канд. дисс. М., 1970.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М., Гостоптехиздат, 1946.

Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М., Гостоптехиздат, 1948.

Сухарев Г. М., Мирошников М. В. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений Кавказа. М., Гостоптехиздат, 1963.

Сыромятников Ф. В. Некоторые теоретические вопросы возникновения гидротермальных растворов.— Изв. АН СССР, 1955, № 3.

Табаксблат Л. С. Подземные воды нефтеносных отложений Удмуртии и смежных районов и история их формирования. Автореф. канд. дисс. Свердловск, 1967.

Тагеева Н. В. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Тектоническая схема мезозойско-кайнозойского платформенного чехла Западно-Сибирской низменности. Под ред. Н. Н. Ростовцева. Изд. Зап.-Сиб. НИГНИ, 1968.

Тепловой режим недр Земли. Под ред. Ф. А. Макаренко и Б. Г. Поляка.— Труды Геол. ин-та АН СССР, вып. 218, 1970.

Терещенко В. А. Гидрогеологические особенности размещения нефтяных и газовых месторождений на территории Днепровско-Донецкой и Припятской впадин.— В кн. Гидродинамика и гидрогеохимия нефтегазоносных бассейнов Европейской части СССР. (Труды ВНИГНИ, вып. 89). М., 1970.

Тимофеев П. П., Щербаков А. В. Проблемы гидрогеохимии литогенеза.— Литология и полезные ископаемые, 1972 № 2.

Тихомолова Т. В. Возможные пути образования легких углеводородов нефти. Автореф канд. дисс. М., 1970.

Тихонов А. Н., Любимова Е. А., Власов В. К. Об эволюции зон плавления в термической истории Земли.— Докл. АН СССР, сер. геофиз., 1969, т. 186, № 2.

Ткачев В. Ф. Воды нижнепермских, каменноугольных и девонских отложений.— В кн.: Гидрогеология СССР, т. XV. Башкирская АССР. М., «Недра», 1972.

Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956.

Толстиков Г. А. Особенности формирования углекислых щелочных вод Шаимского месторождения нефти.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1962, № 6.

Толстиков Г. А., Сторожев А. Д. Гидрогеологические условия Шаимской группы месторождений нефти в связи с их разработкой.— Труды Гипротюменнефтегаз, вып. 1, 1968.

Толстихин Н. И. Гидрогеология Восточно-Сибирского края.— Первый Вост.-Сиб. краевой научно-исследовательский съезд. Из трудов съезда, вып. 1. М.— Иркутск, 1932.

Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР.— Проблемы советской геологии, 1938, № 3.

Толстихин Н. И., Дзенс-Литовский А. Н. Бальнеологические ресурсы природных минеральных вод СССР, их географическое распределение и методы учета.— Проблемы сов. геологии, 1936, № 7.

Толстой М. П. Геологические условия формирования минерализованных подземных вод и их номенклатура.— В сб. Гидрохимические материалы, т. 24. Госгеолиздат, 1955.

Толстой М. П. Геологические обстановки формирования подземных вод.—

Изв. Тимирязевской с.-х. академии, сер. геол., 1953, вып. 6 (25).

Торгованова В. Б., Дуброва Н. Б. и др. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири.— Труды ВНИГНИ, вып. 159, 1960.

Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения.— В сб.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

Уайт Д. Е., Уоринг Г. А. Вулканические эманации современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

Условия формирования и закономерности размещения месторождений нефти и газа. М., «Недра», 1967.

Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.

Фастовский В. Г. Метан. Гостоптехиздат, 1947.

Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. М., Атомиздат, 1964.

Ферсман А. Е. Геохимия. т. I—IV. Изд-во АН СССР, 1934, 1937, 1939.

Ферсман А. Е. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1955, т. III.

Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Изд-во АН СССР, 1956.

Флоренский К. П. Классификация природных газов по признакам, диагностирующим их происхождение. Газы гипергенного типа.— Геохимия, 1956, № 8.

Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов.— Труды Лабор. вулканизма, вып. 19, 1961, № 3.

Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлении.— Геохимия, 1967.

Хитаров Н. И., Малинин С. Д. О равновесных фазовых отношениях в системе H_2O — CO_2.— Геохимия, 1958, № 7.

Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. Новые данные о геохимии инертных и благородных газов.— Докл. АН СССР, 1948, т. 61, № 2.

Черепенников А. А. Водород в природных газах. Сб. К 50-летию научной и педагогической деятельности В. И. Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1936.

Черногалов В. В., Пецюха Ю. А. Газонасыщенность пластовых вод девонских отложений восточного склона Воронежского свода.— Труды Волгоградского научно-исслед. ин-та нефтяной и газовой промышленности, вып. 8, 1965.

Чистовский А. И. Распределение газовых компонентов между нефтью и пластовыми водами в палеозойских отложениях Куйбышевской области.— Труды Куйбышевского научно-исслед. ин-та нефтяной промышленности, вып. 31, 1965.

Чистовский А. И. О растворимости сероводорода в пластовых водах. Труды Куйбышевского научно-исслед. ин-та нефтяной промышленности, вып. 35, 1966.

Шагоянц С. А. Подземные воды центральной и восточной части Северного Кавказа. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Шаронов А. Б. Формирование нефтяных и газовых месторождений северной части Волго-Уральского бассейна. Пермское книжное издательство, 1971.

Швец В. М. К геохимии органических веществ подземных вод.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1971, т. 46, № 5.

Швецов П. Ф. Подземные воды Верхояно-Колымской горно-складчатой области. М., «Наука», 1951.

Шестов И. Н. Гидрогеохимическое районирование сероводородных вод Пермской области.— Химическая география и гидрогеохимия, вып. 3 (4), 1964.

Штернберг А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования.— Геохимия, 1962, № 5.

Шуранова Н. Н. Подземные воды западной части Канского артезианского бассейна. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1969.

Щербак В. П. Геохимическая характеристика газоносности вод центральной части Северного Кавказа. Автореф. канд. дисс. Л., 1966.

Щербаков А. В. О характере распределения парафиновой и беспарафиновой нефти в Западной Туркмении.— Разведка недр., 1946, № 3.

Щербаков А. В. Древний карст в докембрийских породах Украинского кристаллического массива.— Разведка и охрана недр, 1954, № 2.

Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере.— Сов. геология, 1956, № 56.

Щербаков А. В. Роль экзогенного метаморфизма в формировании природных газов литосферы и подземной гидросферы. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, сб. 16, 1959.

Щербаков А. В. Гидрогеохимические карты. Принципы и методы их составления.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем, т. 45, 1962.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968.

Щербаков А. В. О закономерностях распределения газов в подземных водах СССР.— В сб. Вопросы гидрогеологии, вып. 63, изд. ВСЕГИНГЕО, 1973 (ротапринт).

Щербаков А. В., Макаренко Ф. А., Смирнова Г. Н. Термогеохимические черты газоносности подземных вод Европейской части СССР.— В кн. Геотермические исследования тепла Земли. М., 1966.

Щербаков А. В., Смирнова Г. Н. Термогеохимические особенности Русской платформы.— В сб.: Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. М., «Наука», 1967.

Щербаков А. В., Макаренко Ф. А., Смирнова Г. Н. Газы подземной гидросферы. Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1971.

Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Распределение газов в термальных водах СССР. М., «Наука», 1972.

Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов.—Докл. АН СССР, 1939, т. 22, № 8.

Щербина В. В. Формы переноса химических элементов в процессе минералообразования и условия их концентрации.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956.

Щукарев С. А. Состав земной коры и рассеяние микроэлементов в горных породах и почвах в свете современной химии высоких температур.— В сб.: Химия в естественных науках. Изд-во ЛГУ, 1965.

Якобсон Г. П. О формировании сероводородных вод Кемери.— Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 6.

Якобсон Г. П. Палеогидрогеологические и современные гидрогеологические закономерности водонапорной системы центральных и восточных областей Русской платформы в связи с формированием нефтегазовых месторождений. Автореф. докт. дисс. М., 1970.

Якуцени В. П. Геология гелия. Л., «Недра», 1968.

Яншин А. Л. Тектоническое строение Евразии.— Геотектоника, 1965, № 5.

Яроцкий Л. А. Основные закономерности образования сероводородных вод.— В кн.: Вопросы формирования минеральных вод СССР. М., Изд-во Центр, ин-та Курортологии и физиотерапии, 1960.

Яроцкий Л. А. Особенности размещения подземных минеральных вод на территории Русской плиты.— Сб. Вопросы гидрогеохимии, вып. 63, изд. ВСЕГИНГЕО, 1963 (ротапринт).

Emery K. O., Rittenberg S. C. California basin sediments and origin of oil.— Bull. Am. Ass. Pet. Geol., 36, N 1, 1952.

Erdman Y. Geochemical Origin of the low molecular weight Hydrocarbons constituents of Petroleum and natural gases process. 7 World Petroleum Congress, Mexico, 1967.

Chamberlin R. T. The gases in rocks.— Carnegie Inst. Washington Pub., 106, 1908.

Clark F. W. The data of geochemistry. Washington, 1924.

Iwasaki Y. and oth. Volcanic gases of Japan.— Bull. of the Toyo Inst. of Technoklogy, N 47, 1962.

Frank E. U. Überkritisches Wasser als Electrolytische. — Angewandte Chemie, 1961, N 10, 309.

Kvenvolden K. A., Squires R. M. Carbon isotopic composition of crude oil from Ellenburgen Group (Loder ordovicion), permian basin, West Texas and Eastern New Mexico.— Bull. A. A. P. G., v. 51, N 7, 1967.

Muller E. P. and oth. Zur Geochemie des poreninhaltes der sedimente der kohlenwasserstofflagerstätten im Thuringer Beken unter besonderer Berücksichtigung der isotopen Zusammensetzung des Kohlenstoffs. Vortrage der IV Geochemischen Konferenz in Brno. Brno, 1964.

Noguchi K. Geochemical investigations of volcanoes in Japan, (pt) 1, Studies on the gases and the spring waters of the Volcano Asama.— Chem. Soc. Japan Journ., 56, 1935.

Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry. Chicago, 1950.

Shepherd E. S. Kilauea gases, 1919.— Hawalian Volcano Observatory Bull., 9, 1921.

Silverman S. R. Carbon isotop Geochemistri of Petroleum and other natural organic materials.— Vortrage der III Internationale Wissenschaftlichen Konferenz für Geochemie, Microbiologie und Erdchemie. Budapest, 1969.

Szeleni T. Zur Geochemie des heliums.— Évcönyke a magyar. Királyi foldtani intezet. Bd. 35, N 4, 1941.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . 3

Часть первая. **Основы геохимии газов** . . . 7

Геохимические зоны земной коры и их газогидрофизические особенности . . . 7

Термогеохимические свойства природных газов и формы их нахождения в земной коре . . . 14

Химически активные газы . . . 14

Фтор и хлор . . . 17

Фтористый водород и хлористый водород . . . 18

Водород . . . 19

Сероводород . . . 22

Аммиак . . . 25

Кислород . . . 26

Озон . . . 28

Серный ангидрид и сернистый ангидрид . . . 29

Двуокись, закись и окись азота . . . 29

Двуокись и окись углерода . . . 30

Химически малоактивные газы . . . 33

Азот . . . 34

Метан и его гомологи . . . 35

Химически нейтральные газы . . . 40

Гелий, неон, аргон, криптон и ксенон . . . 41

Газы радиоактивной эманации радия, тория и актиния . . . 45

Радон . . . 45

Особенности миграции природных газов . . . 46

Фильтрация, диффузия и сорбция газов . . . 46

Растворение, газонасыщение и формы нахождения растворенных газов 50

Часть вторая. ***Газы подземной гидросферы*** . . . 58

Гидрогеохимия газов зоны гипергенеза . . . 58

Геохимические особенности газоводных растворов . . . 58

Газы подземных вод воздушно-окислительной геохимической обстановки 66

Кислородно-азотные воды . . . 67

Радоново-кислородно-азотные воды . . . 80

Радоново-кислородно-углекислые воды . . . 87

Газы подземных вод переходной (окислительно-восстановительной) геохимической обстановки) . . . 89

Сероводородно-кислородно-азотные воды . . . 90

Водородно-кислородно-азотные воды . . . 94

Азотные воды . . . 96

Углекислые воды . . . 108

Газы подземных вод умеренно и резко восстановительной геохимической обстановки . . . 114

Сероводородно-азотные (сульфатные) воды . . . 115

Сероводородно-углекисло-метаново-азотные воды . . . 118

Сероводородно-углекислые воды . . . 121

Гидрогеохимия газов зоны катагенеза 122
Геохимические особенности газоводных растворов в зоне катагенеза . . 122
Газы подземных вод нормально восстановительной обстановки 127
Метаново-азотные воды 128
Азотно-метановые воды 137
Метановые воды 156
Газы подземных вод сложно-восстановительной обстановки 166
Углекисло-метановые воды 166
Сероводородно-углекисло-метановые воды 177
Водородно-углекисло-метановые воды 179
Водородно-метановые воды 179
Гидрогеохимия газов зоны современного вулканизма 182
Геохимические особенности газоводных растворов 182
Газы парогидротерм сложной окислительной геохимической обстановки 190
Хлористо-сернисто-углекислые термы 190
Сернисто-углекислые термы 193
Газы парогидротерм переходной геохимической обстановки 193
Азотно-углекислые термы 193
Газы парогидротерм сложной восстановительной обстановки 197
Сероводородно-углекислые термы 197

Заключение 201

Литература 208

Александр Владимирович Щербаков
Надежда Дмитриевна Козлова
Галина Николаевна Смирнова

ГАЗЫ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Утверждено к печати
Научным советом
по геотермическим исследованиям АН СССР

Редакторы *Б. С. Филиппова, Б. С. Шохет*
Художник *Л. А. Грибов*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *Л. Н. Золотухина*

Сдано в набор 23/I 1974 г. Подписано к печати 7/V1974 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 22,75 Уч.-изд. л. 22,0. Тираж 750.
Т-03645. Тип. зак. 171.

Цена 2 р. 53 к.

Издательство «Наука»,
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21.
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.

982

2 р. 58 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»