

А. С. КОЛОСОВ, А. И. ПУСТЫЛЬНИКОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА МЕЖДУ СИЛЬВИНОМ И ГАЛИТОМ В КЕМБРИЙСКИХ СОЛЯХ КАНСКО-ТАСЕЕВСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 XII 1969)

Распределение Br в случае мономинеральной породы, каковой является чистая каменная соль, наиболее просто. Коэффициент распределения для галита практически не зависит от температуры, а шкалы содержания Br в галите различных стадий концентрирования морской воды, рассчитанные разными авторами (¹, ²), совпадают и оправдываются на материале большинства калийных месторождений. Картина распределения Br в полиминеральных калийных породах особенно усложняется, когда возможно разделение садки отдельных минералов в пространстве и во времени. Наиболее эффективным для генетических построений в этом случае является изучение распределения Br между отдельными хлоридными минералами пород. Однако количество подобных определений весьма ограничено, и все они относятся к немецким месторождениям (², ³).

Нами изучалось распределение Br между сильвином и галитом в сильвинсодержащих каменных солях и сильвин-галитовых породах из двух верхних соленосных пачек Канско-Тасеевской впадины. Пробы были отобраны из керна скважин поискового бурения на калийные соли (⁴), пройденных в районе отдельных положительных структур Троицко-Михайловского вала (табл. 1 и 2).

Из куска породы отбирались макроскопические зерна сильвина. Сильвин и вмещающий его галит отдельно анализировались на Cl, Br, SO₄, K, Na, Ca, Mg и нерастворимый в воде остаток. Для проб с минимумом посторонних примесей рассчитывалось содержание Br на чистые KCl и NaCl (⁵). Как правило, выделенный сильвин содержал от 70 до ~100% KCl.

Бром-хлорный коэффициент в галите изученных проб троицкой пачки ($Br \cdot 10^3 / Cl = 0,4-0,85$) отвечает тем величинам, которые характерны для галита Троицкой пачки в соответствующих частях ее разреза (³). Содержания Br в сильвине сильно варьируют (табл. 1) и достигают очень больших величин, 0,66—0,68% ($Br \cdot 10^3 / Cl \approx 15$). Максимальные известные нам содержания Br в сильвине 0,39% (Бутгинген, Рейнский грабен) (⁶). По шкале парагенетических отношений содержания Br в минералах калийных пород, экспериментально обоснованной Германом и Брайчем (⁷), $Br_{KCl} / Br_{NaCl} = 10 \pm 1$. Естественно предполагать, что отклонения от нормальных парагенетических отношений могут быть вызваны тем, что кристаллизация сильвина и галита происходила раздельно в различное время года или на различных уровнях в рапе бассейна. В этом случае в первую очередь должно быть учтено влияние температуры. Растворимость галита практически не зависит от температуры, а растворимость сильвина при понижении температуры резко падает. Брайчем была рассчитана диаграмма температурной зависимости содержания Br в хлоридах для лишенной MgSO₄ морской системы, учитывающая различные коэффициенты растворимости хлоридов. Она с полным основанием применима к случаю сильно метаморфизованного кембрийского бассейна (рис. 1).

Из рассмотрения диаграммы следует два важных вывода:

1. Общая концентрация, а следовательно и концентрация Br, для начала совместной садки сильвина и галита тем выше, чем выше темпера-

Таблица 1

Распределение брома в сильвине и галите соляных пород
троицкой пачки

№ скв.	Глубина, м	Описание сильвина	Вг в сильв., %	Вг в галите, %	Вг _С /Вг _Г	
Западное крыло Троицкой структуры						
22	1114,6	Бесцв.	0,48	0,039	12	
	1117,2	Розов.	0,36	0,044	8	
60	1338,4	Бесцв.	0,34	0,038	9	
	1374,4	»	0,33	0,038	9	
	1376,2	Сл.-желт.	0,32	0,035	9	
	1394,6	То же	0,33	0,034	9	
	1397,0	» »	0,30	0,035	8	
	1405,5	Розов.	0,22	0,035	6	
	1406,9	Бесцв.	0,33	0,041	8	
	1407,2	Сл.-желт.	0,30	0,034	9	
Западное крыло Средненской структуры						
91	187,7	Бесцв. *	0,61	0,038	16	
	195,4		0,66	0,050	13	
78	123,7	»	0,49	0,034	14	
	125,4	»	0,59	0,043	14	
79	223,0	»	0,52	0,034	15	
56	590,1	Розов.	0,37	0,049	7	
	590,5	Сл.-желт.	0,54	0,048	11	
	591,5	Бесцв.	0,51	0,047	11	
	594,5	Красн.	0,22	0,042	5	
	596,3	Бесцв.	0,58	0,051	11	
	600,0	Розов.	0,36	0,048	7	
	664,0	Желтый	0,31	0,034	9	
	664,0	Красн.	0,26	0,037	7	
	664,0	Бесцв.	0,39	0,038	10	
	89	274,5	Сл.-розов.	0,46	0,041	11
		281,7	Бесцв.	0,68	0,045	15
287,7		Сл.-розов.	0,43	0,048	9	
341,5		То же	0,41	0,039	11	
342,4		Розов.	0,38	0,034	11	
Западное крыло Талицкой структуры						
61	1073,7	Черный (0,45%)	0,15	0,032	5	
	1076,4	Розов.	0,28	0,047	6	
	1077,8	Сл.-розов.	0,37	0,053	7	
	1081,0	Бесцв.	0,60	0,052	11	
	1131,8	Сл.-розов.	0,38	0,038	10	

* В «лестром сильвине».

тура (при постоянстве коэффициентов распределения Вг между хлоридами и растворами).

2. В периоды, когда еще не достигнута концентрация рассола, необходимая для садки высокотемпературного сильвина, в довольно широком диапазоне температур и концентраций при испарении садится только галит, а сильвин выделяется при охлаждении (даже с учетом некоторого разбавления).

Именно в последнем случае должны возникать пониженные отношения $Вг_{КCl} / Вг_{NaCl}$. Элементарный расчет по диаграмме для случая садки галита при 50° , а сильвина при 0° дает $Вг_{КCl} / Вг_{NaCl} = 7 \pm 1$. Подобные низкие отношения наиболее вероятны для начальных стадий садки сильвина. Такая обстановка выявляется для тыннысской пачки в скв. № 64 (табл. 2), где $Вг_{КCl} / Вг_{NaCl} = 5-6$ (для красных сильвинов) при $Вг \cdot 10^3 / Cl$ галита 0,3. Пониженные отношения могут возникнуть и на более высоких стадиях концентрирования в условиях периодического разбавления при до-

статочно хорошем перемешивании рассолов (табл. 1, отдельные пробы скв. №№ 60; 56; 61).

Наиболее частые для троицкой пачки нормальные парагенетические отношения (10 ± 1) указывают на сингенетичность галита и сильвина в

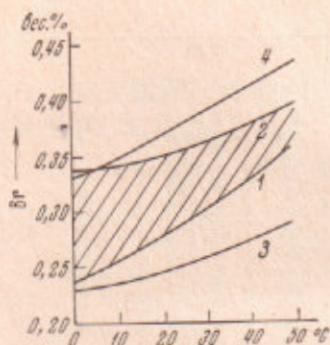


Рис. 1. Температурная зависимость содержаний Вг в хлоридах для лишенной $MgSO_4$ морской системы (2). В заштрихованном поле Вг в KCl: 1 — в начале, 2 — в конце выделения сильвина (одновременно десятикратное значение Вг в NaCl во время выделения сильвина); между кривыми 3 и 4 — Вг в карналлите; 3 — в начале, 4 — в конце выделения карналлита. Кривая 1 может быть использована в качестве геологического термометра для сильвин-галитовых пород

этих породах, а высокие абсолютные содержания Вг в этих минералах могут быть связаны в основном со сравнительно высокими температурами их выделения (если руководствоваться геотермометром — кривой 1 на рис. 1).

Таблица 2

Распределение брома в сильвине и галите соляных пород тынысской пачки

№ скв.	Глубина, м	Описание сильвина	Вг в сильв., %	Вг в галите, %	Vg_C/Vg_T
Западное крыло Троицкой структуры					
60	1446,4	Бесцв.	0,44	0,049	9
	1639,3	Розов.	0,29	0,033	9
Погружение к востоку от Хырсаитьевской структуры					
64	1343,6	Красн.	0,092	0,016	6
	1344,2	»	0,14	0,023	6
	1344,5	»	0,12	0,025	5
	1344,8	»	0,11	0,022	5
	1345,3	»	0,11	0,021	5
	1345,3	Бесцв.	0,17	0,021	8
	1345,4	Красн.	0,10	0,019	5
	1345,4	Бесцв.	0,17	0,019	9
	1345,5	Красн.	0,091	0,020	5
	1345,5	Бесцв.	0,16	0,020	6
	1345,6	Розов.	0,17	0,021	6
	1345,7	»	0,15	0,024	6
	1345,7	Бесцв.	0,18	0,024	8

Более сложным для объяснения является случай, когда отношения Vg_{KCl}/Vg_{NaCl} значительно выше, чем парагенетические: от $1/18$ до $1/15$ (табл. 1). Ясно, однако, что любое гидро- или термометаморфическое воздействие на соляную породу может привести лишь к обеднению Вг калийных минералов, в крайнем случае (при полном преобразовании породы) к сохранению парагенетического отношения. Характер распределения Вг в каменной соли троицкой пачки (2), повышенная терригенность ее разреза, заставляет предполагать (по аналогии с солями Рейнского грабена (8)) значительную роль пресноводного питания при наличии расслоения рассолов. Можно допустить, что выпавший при относительно низких температурах в период, предшествующий основному притоку пресных вод,

карналлит подвергался инконгруэнтному разложению (с выделением сильвина). Этому процессу, требующему относительно высоких температур, благоприятствует «парниковый эффект»⁽⁹⁾, возникающий при нагревании пресных вод на поверхность рапы. Нами была просчитана модель инконгруэнтного разложения карналлита при повышенных (до 75°) температурах. Расчет показывает, что этот процесс в чистом виде, без испарения, дает примерно те же содержания Вг в сильвине, что и высокотемпературное испарение. По балансовому уравнению процесса видно, что галит при этом не растворяется. Не происходит также дополнительного выпадения галита, так как в верхнем слое идет испарение сильно опресненной рапы. Таким путем может возникнуть аномально высокое отношение Vg_{KCl}/Vg_{NaCl} , связанное с совместным присутствием в породе высокотемпературного сильвина и сравнительно низкотемпературного галита. Все аномально высокие отношения Vg_{KCl}/Vg_{NaCl} приурочены к выделенным нами «пестрым сильвинитам» в скв. № 78; 79; 89 и 91, образование которых нами связывается с наличием пресноводного материкового питания^(10, 11). Любопытно, что подобные аномально высокие отношения обнаружены нами в двух образцах сильвин-галитовых пород из верхов усольской свиты в скважинах южной части Сибирской платформы: в Тулунской 1Р $Vg_{KCl}/Vg_{NaCl} = 0,62 : 0,037 \approx 17$ и в № 37 (Присаянье, у ст. Мальта) $Vg_{KCl}/Vg_{NaCl} = 0,42 : 0,035 \approx 12$.

В предложенной схеме находит объяснение также связь окраски сильвина с содержанием в нем Вг. Как правило, интенсивно окрашенные разновидности сильвина содержат минимальные количества Вг, розовые и желтые занимают промежуточное положение и наиболее обогащены Вг бесцветные сильвины (табл. 1 и 2) (для проб из соседних интервалов отдельных скважин и даже из одного годичного прослоя — скв. №№ 56; 664 м). Подобное явление связано, очевидно, с формами существования и выделения железа в морских рассолах, богатых калием, в виде хлоридных комплексов. При повышенных температурах Fe^{2+} выделяется в виде риннеита ($K_2NaFeCl_6$), нижний предел выделения которого в системе $NaCl - KCl - FeCl_2 - H_2O$ 26,4°⁽¹²⁾. При более низких температурах $FeCl_2$, активно вмешиваясь в процессы кристаллизации сильвина, сокристаллизуется с ним⁽¹³⁾ или изоморфно с магнием входит в решетку карналлита⁽¹⁴⁾. При инконгруэнтном разложении карналлита, когда процесс может проходить в тонком придонном слое, могут создаваться концентрации $FeCl_2$, достаточные для кристаллизации риннеита. Действительно, в Канско-Тассеевской впадине риннеит обычно присутствует в «пестрых сильвинитах» и часто включен непосредственно в кристаллы бесцветного и желтого сильвина. В низкотемпературном сильвине (и карналлите) соосажденное Fe^{2+} не образует самостоятельных минеральных форм и под влиянием процессов радиационного метаморфизма под действием K^{40} в дальнейшем окисляется в Fe^{3+} и выделяется в виде гематита и гётита⁽¹⁵⁾.

Институт физико-химических основ
переработки минерального сырья

Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
12 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Валяшко, Т. В. Мандрыкина, Тр. Всесоюз. н.-п. инст. галургии, в. 23, 54 (1952). ² O. Braitsch, Entstehung und Stoffbestand der Salzlagertstätten, Berl.—Götting.—Heidelb., 1962. ³ I. D'Ans, R. Kuhn, Kali, 34, 5, 59 (1940). ⁴ Г. М. Минко, В сборн. Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири, Новосибирск, 1965. ⁵ А. С. Колосов, А. М. Пустыльников и др., ДАН, 185, № 1, 174 (1969). ⁶ O. Braitsch, In: III Intern. Kali-Symposium 1965, 11, Leipzig, 1967. ⁷ O. Braitsch, A. S. Hermann, Geochim. et cosmochim. acta, 27, 4, 361 (1963). ⁸ A. Vaar, R. Kuhn, Neues Jahrb. Mineral. Abh., 97, 3, 289 (1962). ⁹ М. Г. Валяшко, Закономерности формирования месторождений солей, М., 1962. ¹⁰ А. М. Пустыльников, Литол. и полезн. ископ., № 3, 153 (1969). ¹¹ А. А. Иванов, Тр. Всесоюз. н.-п. геол. инст., нов. сер., 99, 153 (1963). ¹² Н. Воеке, Neues Jahrb. Mineral., 2, 19 (1909). ¹³ U. Steinike, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 317, 3—4, 186 (1962). ¹⁴ Н. Воеке, Neues Jahrb. Mineral., 1, 19 (1911). ¹⁵ Ю. А. Борщевский, Геохимия, № 3 (1965).