

Л. М. ЛЕБЕДЕВ

МИНЕРАЛЫ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ ЧЕЛЕКЕНА

Термальные воды Челекена издавна привлекали внимание исследователей высокими температурами и своеобразным составом. Изучению этих вод посвящены работы Г. О. Смолко (1932), В. Б. Порфирьева (1933), Н. В. Тагеевой (1934), З. Я. Кравчинского (1957), В. В. Семеновича (1957, 1960). Вопросы современного минералообразования, связанного с разгрузкой термальных вод на Челекене, хотя и затрагивались рядом исследователей (Иванов, 1909; Ферсман, 1929; Тагеева, 1934; Константинов, 1954), но должного освещения не получили.

Детальные исследования по изучению процессов современного гидротермального минералообразования на п-ове Челекен проводились автором. Был собран большой минералогический материал, представленный современными датированными отложениями кальцита, барита, пирита, сфалерита, галенита и самородного свинца. Процессы минералообразования, протекающие в источниках и скважинах, на Челекене в известной степени аналогичны описанному Уайтом и др. (White et al., 1963) для глубокой скважины в Южной Калифорнии, но значительно превышают их по масштабам. В настоящей статье приводятся лишь общие сведения о минералах современных гидротерм Челекена.

Краткие геологические данные

Термальные воды Челекена приурочены к крупной антиклинальной складке, расположенной в западной части Прибалхашской депрессии. Эта складка, по данным В. В. Семеновича (1960), представляет собой восточную часть значительного валообразного Челекено-Губкинского поднятия.

Челекенская брахиантиклиналь сложена породами четвертичного и неогенового возраста. Первые характеризуются незначительной мощностью и представлены песчано-глинистыми породами, окаймляющими складку. Неогеновые отложения представлены породами бакинского, апшеронского, акчагыльского ярусов и красноцветной толщей. Упомянутые ярусы сложены преимущественно известковистыми и песчанистыми глинами с прослоями вулканических пеплов (акчагыльский ярус) и распространены на крыльях и периклиналях складки. Мощность их 150—250 м. Отложения красноцветной толщи обнажаются на значительной площади в присводовой части складки и вскрыты многочисленными скважинами. Мощность ее около 2800 м; мощность обнажающейся красноцветной толщи в пределах хребта Чокрак, по А. Б. Вистелиусу и М. А. Романовой (1962), 515 м. Красноцветная толща представлена чередующимися песчаниками, песками и бурыми глинами. По данным В. В. Семеновича (1960), в верхней половине красноцветной толщи преобладают песчаные пласты (более 50%), а в нижней — глины, для которых характерно присутствие прослоев ангидрита и анкерита.

В верхних частях разреза Челекенская антиклиналь нарушена большим количеством сбросов. В присводовой части складки развита система продольных сбросов (Семенович, 1960), обуславливающих ступенчатое опускание юго-восточного крыла складки. В направлении от холма Кур-Тепе на юго-восток протягивается вторая система сбросов, проходя несколько западнее грязевого вулкана Алигул. В целом указанные системы образуют значительную зону нарушений в сводовой и юго-восточной присводовой частях антиклинали.

Из структурной карты подошвы красноцветной толщи, составленной В. В. Семеновичем (1960), следует, что две основные системы сбросов в верхних частях разреза определяются наличием двух глубинных разломов — продольного, образование которого связано с погружением Закаспийской впадины, и Алигул-Куртепинского, который (по данным сейсморазведки и характеру береговых линий) продолжается, по-видимому, на материке, проявляясь в пределах Окаремской антиклинали.

Большинство наблюдавшихся нами сбросов и трещинных зон в сводовой (хребет Чокрак) и юго-восточной присводовой частях складки, а также в Алигул-Куртепинской и Мирзабекской системах минерализованы пиритом. Сбросовые трещины выполнены, как правило, тонкозернистым массивным пиритом. В многочисленных тонких апофизах он наблюдается в виде радиально-лучистых и шестоватых агрегатов, реже — почковидных образований.

В массивных тонкозернистых разностях пирита отмечаются мелкие зерна галенита, реже сфалерита. Спектральным анализом в этом пирите установлены примеси PbO, n^- ; $ZnO, 0n^-$; $MoO, 00n^-$; $TiO, 00n^-$; $CuO, 00n^-$ %.

Вмещающие породы на участках гипогенного оруденения сбросовых трещин претерпевают значительные изменения. Розовато-желтые песчаники и пески в околорудной зоне приобретают зеленовато-серую окраску и характеризуются обильной вкрапленностью пирита. Изредка отмечается галенит. Бурые глины приобретают голубовато-серую и серовато-зеленую окраску, обусловленную образованием железосодержащих гидрослюд. И в песчаниках, и в глинах из околорудных зон спектральным анализом установлены Pb—от сотых до десятых и Zn—от тысячных до сотых долей процента.

Помимо пирита многие сбросовые трещины выполнены кальцитом, а в районах грязевых вулканов отмечается большое количество причудливых трещин, выполненных натечными образованиями кальцита, арагонита и барита.

Подземные воды Челекенского полуострова приурочены главным образом к отложениям апшеронского яруса и красноцветной толщи. Воды, связанные с отложениями апшеронского яруса, распространены ограниченно, сравнительно слабо минерализованы (до 14 г/л) и не представляют сколько-нибудь значительного интереса в отношении содержания микрокомпонентов.

Наибольшее значение имеют воды красноцветной толщи. Поскольку процент песчаности с глубиной падает, нижний отдел толщи отличается наименьшей обводненностью. Естественные выходы на поверхность вод этого отдела наблюдаются в озерах Западный и Розовый Парсугель. Кроме того, они вскрываются рядом разведочных скважин. Воды слабо минерализованы и имеют гидрокарбонатный натриевый состав. Водообильность среднего отдела красноцветной толщи несколько возрастает, хотя химический состав вод аналогичен составу вод нижнего отдела. Значительный интерес представляют воды верхнего, наиболее обводненного отдела красноцветной толщи, мощность которого достигает 1000 м. Одной из характерных черт этих вод является весьма высокое содержание свинца, цинка, кадмия и меди, что позволяет квалифицировать их как рудоносные гидротермы (Кравчинский, 1957; Лебедев, Бугельский, 1967; Лебедев, 1967; Лебедев, Никитина, 1968).

Особенности современного гидротермального минералообразования на Челекене определяются спецификой состава термальных вод, среди которых

выделяются три гидрохимических типа: хлоридно-гидрокарбонатный натриевый, хлоридный натриево-кальциевый; хлоридный натриево-кальциевый сероводородный.

Ниже приводится характеристика минералообразования, связанного с разгрузкой и смешением различных типов вод.

Минералы хлоридно-гидрокарбонатных натриевых и сульфатных натриевых вод глубоких горизонтов

Хлоридно-гидрокарбонатные натриевые термальные воды фиксируются в нижнем отделе красноцветной толщи. Эти воды характеризуются повышенными температурами (до 105° С и выше), относительно низкой минерализацией (35—40 г/л) и метано-углекислым газовым составом.

По А. В. Щербакову (1966), в результате интенсивной разгрузки этих глубинных вод происходила огромных масштабов карбонатизация нижнебакинских песчаников. Кроме того, с разгрузкой этих же вод связано образование в толще плиоценовых и бакинских пород мощных кальцитовых жил, а также покровов натечного кальцита.

В настоящее время в каптажных сооружениях ряда скважин, вскрывающих хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды, происходит весьма интенсивное образование кальцита. Наиболее ярко выраженные процессы образования современного кальцита наблюдались нами в каптажных сооружениях скважины Р-151. Последняя была пробурена для уточнения положения нефтеносных горизонтов в красноцветной толще на участке Западный Челекен до подстилающих красноцветы пород. Скважина пройдена до глубины 2302 м и выводит на поверхность хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые термальные воды, химический состав которых приведен в табл. 1. Из скважины воды

Таблица 1
Химический состав воды скв. Р-151

Компоненты	Мг/л	Мг-экв/л	%-экв
Na	11 060,0	480,9	87,01
K	56,0	1,44	0,26
Li	1,70	0,214	0,039
Rb	≤0,35	—	—
Cs	≤0,15	—	—
Ca	715,0	35,72	6,46
Mg	415,0	34,70	6,23
Fe ²⁺	≤0,02	—	—
Fe ³⁺	≤0,02	—	—
Сумма катионов	12 247,7	552,97	100,00
Cl	18 900,0	531,3	97,22
Br	54,60	0,685	0,125
I	21,16	0,167	0,03
SO ₄	343,0	7,16	1,306
HCO ₃	440,0	7,22	1,32
H ₂ BO ₃	108,0	1,78	0,325
Сумма анионов	19 756,46	548,31	100,00
CO ₂ (своб.)	82,0	—	—
As	0,10	—	—
Общая минерализация	32 194,56		

Аналитик И. Б. Никитина.

поступают в каптажный чан, где отделяются от примеси нефти, а затем по трубопроводам направляются в водохранилища завода. Помимо сепарации нефти в чане сбрасывается значительное количество карбоната кальция. Несмотря на это, скорость отложения кальцита в магистральных трубах малого диаметра (10 см) была настолько велика, что в течение 6—7 месяцев они на протяжении нескольких сотен метров практически полностью заполнились кальцитом. В сентябре 1965 г. у скважин был заменен каптажный чан, и с этого же времени были начаты систематические наблюдения над процессом формирования кальцитовых кор. Вследствие высокого дебита скважины растворы в небольших количествах переливались через края чана. В результате цементное основание, а также различные предметы (обрезки бревен, доски и т. д.) через 6 месяцев покрылись корой кальцита мощностью 6,5—7 см. Эта кора характеризуется полосчатой текстурой, обусловленной чередованием различно окрашенного кальцита. Отдельные зоны кальцита пигментированы нефтяными битумами и тонкодисперсным пиритом. Кальцит, слагающий каждую отдельную зону, представлен тонкозернистыми агрегатами с равномернозернистой структурой.

Непосредственными наблюдениями было установлено, что в процессе образования кальцитовых кор уже на четвертом месяце начинается перекристаллизация сформированных тонкозернистых агрегатов кальцита с возникновением в локальных участках радиально-лучистых структур (рис. 1). На внутренних стенках каптажного чана, установленного в 1965 г., за 1 год и 7 месяцев выросла кора кальцита мощностью до 15—17 см. В области же динамического удара струи образовались крупные почковидные агрегаты кальцита с отдельными почками до 18—19 см в диаметре.

Следует отметить также, что в ряде скважин, вскрывающих наиболее глубокие водоносные горизонты верхнего отдела красноцветной толщи, подпитывающиеся по зонам разломов более глубинными сульфатными натрие-

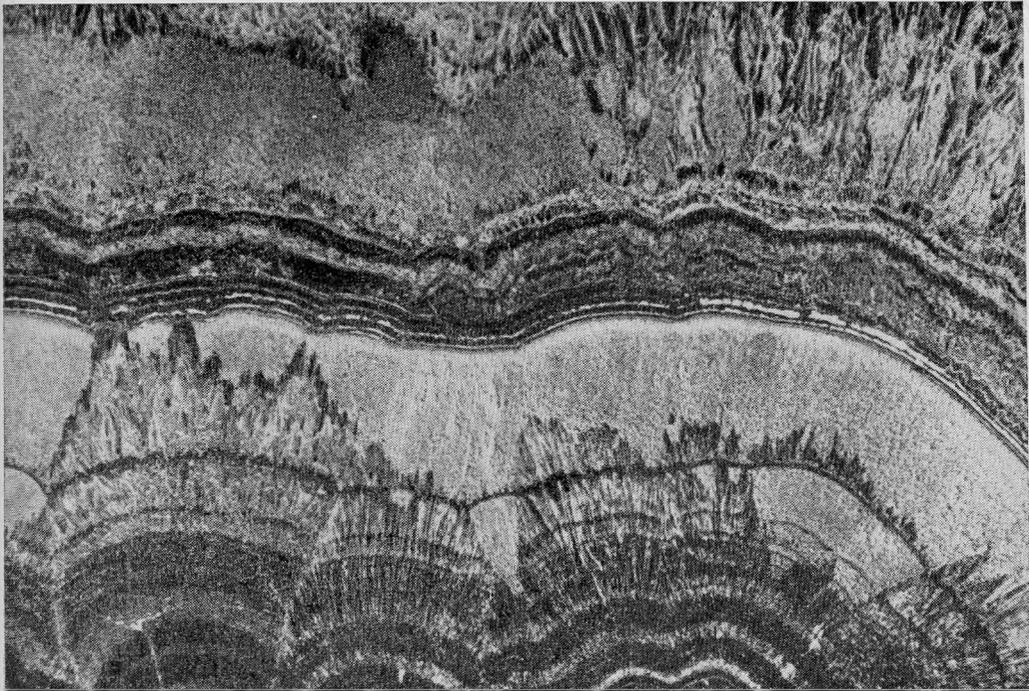


Рис. 1. Перекристаллизация тонкозернистых кальцитовых кор. Период образования 6 месяцев. Увел. 10

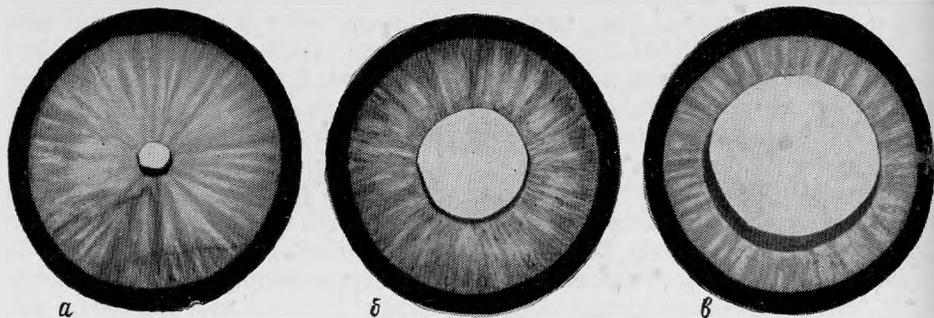


Рис. 2. Барит в трубах подвесной колонны скв. Г-39. Период образования 4 года
На глубине: а — 800 м; б — 350 м; в — 25 м. Уменьш. 1,5

выми водами из подстилающей толщи, происходит интенсивное отложение барита. Характерным примером является скважина Г-39, пробуренная в 1961 г. до глубины 1007 м. Начальный дебит скважины составлял $680 \text{ м}^3/\text{сутки}$. С января по май 1966 г. дебит скважины колебался от 100 до $40 \text{ м}^3/\text{сутки}$. В июне 1966 г. скважина была поставлена на ремонт. В поднятой эксплуатационной колонне длиной 800 м были обнаружены скопления барита в несколько десятков тонн. Максимальное заполнение труб баритом происходило в области перфорации скважины, где они выполнены практически нацело (рис. 2, а). По направлению к устью скважины мощность баритовых кор уменьшается (см. рис. 2, б, в). Образование барита наблюдается и в ряде других скважин месторождения.

Отложение самородного свинца из металлоносных хлоридных натриево-кальциевых вод

В многочисленных скважинах, вскрывающих водоносные горизонты верхнего отдела красноцветной толщи, происходит интенсивное отложение самородного свинца. Скорость отложения его настолько велика, что многие скважины в результате образования песчано-свинцовых пробок перестают изливаться буквально через 2—2,5 года после пробуривания.

Хлоридные натриево-кальциевые воды, для которых характерна повышенная металлоносность, приурочены главным образом к отложениям наиболее обводненного верхнего отдела красноцветной толщи. Минерализация вод $150\text{—}290 \text{ г/л}$. Температура на выходе $46\text{—}76^\circ\text{C}$, в ряде скважин — до 80°C . Содержание иода в среднем 24, брома 450 мг/л . Химический состав металлоносных хлоридных натриево-кальциевых рассолов приведен в табл. 2. Газовый состав определяется в основном углеводородами, водородом и азотом. В незначительных количествах отмечаются CO_2 и H_2 (в верхнем горизонте). Величины Eh варьируют от $+185$ до $+100 \text{ мв}$. Колебания в содержании металлов приведены в табл. 3. Среднее содержание свинца в термальных рассолах, отобранных на устьях скважин (без учета отложившегося в скважинах самородного свинца), составляет 10 мг/л (по данным опробования 1966 г.). Следует отметить, что содержание металлов в пробах рассолов, отобранных на устьях одних и тех же скважин, значительно колеблется во времени (от десятых долей до многих миллиграммов на литр). Причина подобных колебаний еще окончательно не выяснена, но на основании режимных наблюдений 1966—1968 гг. можно утверждать, что указанные колебания не носят сезонного характера. Намечается некоторая связь между повышением концентраций металлов в рассолах и увеличением сейсмической активности региона, но это требует еще тщательной проверки.

Химический состав металлоносных хлоридных

Компоненты				
	II	III	IV	V
Li	8,50	6,60	7,00	8,50
Rb	1,00	0,20	1,00	0,60
Cs	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
K	620	560	620	560
Na	73 430	75 500	79 290	76 430
Mg	3232,5	3456,0	3490,0	3426,0
Ca	22 942	21 898	21 660	17 740
Sr	825	750	745	758
Fe ²⁺	18,3	16,6	24,0	22,0
Fe ³⁺	1,17	3,73	1,16	1,83
Mn	48,0	50,5	43,0	48,5
Ni	<0,3	0,80	0,46	<0,3
Cu	1,67	2,32	1,83	1,99
Zn	3,06	3,60	4,16	5,00
Cd	Не опр.	Не опр.	0,47	1,72
Pb	2,54	<2	<2	<2
As	0,60	0,60	0,70	0,40
Mo	0,030	0,025	Не опр.	0,050
Сумма катионов (в г/л)	101,135	102,251	105,896	99,007
Cl	160 000	162 000	160 000	161 000
Br	499,0	656,5	618,1	649,3
I	20,9	23,8	23,2	23,2
SO ₄ ²⁻	370	247	576	247
HCO ₃ ⁻	17,0	18,3	15,8	15,8

Таблица 2

натриево-кальциевых рассолов (в мг/л)

Водоносный горизонт

VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
7,90	7,90	6,42	8,00	7,90	7,50	9,75
0,20	0,70	0,50	0,90	1,00	0,90	0,20
Не обн.						
400	650	590	580	490	460	390
79 330	82 060	84 670	75 430	76 140	67 080	67 290
2901,0	2621,7	2931,4	2755,0	3080,2	2698,6	3502,9
22 088	18 732	194,10	19 930	19 708	20 200	21 006
814	585	635	598	636	652	865
10,0	22,5	20,0	11,6	11,2	16,7	7,5
1,37	1,06	2,46	1,32	2,85	1,25	1,92
Не опр.	23,0	10,8	42,6	46,5	42,0	38,8
2,30	<0,3	~1,0	0,33	0,33	<0,33	0,3
1,33	1,33	1,33	1,33	1,41	1,67	8,34
4,72	4,15	5,00	4,44	3,06	2,36	2,50
0,80	1,60	1,00	0,60	1,66	4,50	1,00
<2	7,70	2,10	<2	9,20	1,07	3,08
0,40	0,66	0,06	0,50	0,03	0,02	0,03
Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,015	Не опр.	Не опр.	Не опр.
105,564	104,720	108,287	99,362	100,139	91,169	93,127
160 000	165 000	164 000	156 000	157 000	146 000	148 000
506,6	622,8	576,8	473,8	526,5	590,4	646,2
24,1	30,5	29,8	30,5	31,7	26,0	25,4
370	370	433	370	309	288	474
32,0	13,7	18,3	31,8	31,9	25,0	34,0

Таблица 2 (окончание)

Компоненты	Водоносный горизонт										
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
CO ₃ ²⁻	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
H ₂ PO ₃	265,0	83,0	77,5	92,6	1220,0	75,0	83,0	65,0	84,5	101,0	109,0
H ₂ SiO ₃	Не опр.	Не опр.	1,0	Не опр.	Не опр.	1,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	2,1
Сумма анионов (в г/л)	161,172 74,8	163,029 76,0	161,312 68,1	162,038 72,3	161,055 113,0	166,113 67,1	165,141 77,0	156,971 81,5	158,033 71,0	147,030 79,5	242,418 87,0
Общая минерализация	262,382	265,356	267,276	261,117	266,732	270,900	273,505	256,415	258,243	238,279	149,291

Аналитик И. Б. Никитина. Редкие щелочи и стронций определены Г. Е. Каленчук.

Глубинным опробованием ряда скважин установлено, что содержание свинца в термальных рассолах на глубине значительно более высокое (табл. 4).

Сопоставление данных по содержанию свинца на глубине и в пробах, отобранных на устье скважины, показывает, что при движении термальных рассолов на поверхность теряется значительная часть свинца, который быстро и в больших количествах накапливается в скважинах. Интенсивное отложение самородного свинца можно наблюдать, например, в скв. Э-111 и Э-116.

Скв. Э-111 вступила в эксплуатацию в июне 1964 г. Глубина забоя 1351 м. Обсадная колонна, опущенная до глубины 1349 м, была перфорирована в интервале 1348—1261 м. Начальный дебит скважины составлял 406 м³/сутки. Через год дебит скважины резко уменьшился (до 200 м³/сутки), а замерами было установлено, что в интервале 1351—1279 м образовалась пробка, заполнившая ³/₄ перфорированного интервала. К июню 1966 г. дебит скважины снизился до 100 м³/сутки, а в сентябре она была поставлена на ремонт. Была раздроблена пробка, проведена промывка и заменена подвесная колонна. В трубах поднятой подвесной колонны был установлен самородный свинец, образующий на их внутренней поверхности корочки толщиной 1—5 мм. Подсчеты показали, что за 2 года в трубах 1000-метровой подвесной колонны отложилось около 1 т свинца.

Еще более значительные количества самородного свинца были вынесены при промывке скважины. В русле ручья протяженностью около 10 м, образовавшемся в процессе промывки, между скважиной и котлованом отложилось более 2,5 т порошкового самородного свинца. Количество свинца, унесенного в котлован, составляет 2—2,5 т. Таким образом, в течение двух лет в этой скважине накопилось около 6 т самородного свинца.

Скв. Э-116, пробуренная до глубины 1457 м, вступила в эксплуатацию в марте 1964 г. Трубы перфорированы в интервале 1450—1371 м. Начальный дебит 435 м³/сутки. В марте 1965 г.

Таблица 3

Содержание рудных компонентов (в мг/л) в водах некоторых скважин
(дата отбора проб 20/IV 1966 г.)

Скважина	Pb	Zn	Cd	Cu	As
У-1	3,60	0,19	0,00	0,90	0,02
Э-75	10,70	5,35	1,00	3,68	0,06
Р-152	3,58	3,83	2,33	0,83	0,40
Г-40	77,0	3,23	—	15,00	0,20

Таблица 4

Содержание Pb и Zn в рассолах в пределах водоносных горизонтов и на устье скважин

Место отбора пробы	Г-37		Э-116		Э-79	
	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
На устье скважины	3,34	1,07	2,80	3,06	3,34	4,15
В фильтрах	25,0	1,80	27,0	3,6	15,0	4,2
Глубина отбора, м	1450		1380		1250	

Таблица 4 (окончание)

Место отбора пробы	Э-93		Э-78		Э-99		Э-87	
	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
На устье скважины	4,49	—	3,0	4,0	2,5	3,6	1,25	—
В фильтрах	12,0	4,0	12,0	4,0	5,6	3,6	10,0	3,6
Глубина отбора, м	1150		1030		810		550	

было установлено, что в области фильтров образовалась пробка (95 м), и дебит скважины несколько снизился. В январе 1966 г. пробка была зафиксирована в интервале 1450—1250 м. Дебит скважины снизился до 205 м³/сутки. В феврале 1967 г. дебит упал до 145 м³/сутки, и скважина была поставлена на ремонт. С начала эксплуатации до февраля 1967 г. суммарный дебит скважины немного превышал 300 тыс. м³.

В поднятых трубах подвесной колонны были установлены значительные скопления самородного свинца, образующего совместно с песчано-глинистым материалом пробки в области фильтров и натечные коры на внутренней поверхности труб. В общей сложности в трубах поднятой колонны было обнаружено более 6 т самородного свинца. Около 1 т было вынесено при промывке скважины в виде порошкового материала.

Большое количество самородного свинца, также исчисляющееся тоннами, отмечалось при промывках многих других скважин (скв. Э-80 — более 1,5 т, Э-110 — около 1 т, Э-123 — сотни килограммов). Самородный свинец отлагается также в руслах ручьев, берущих начало у скважин, свободно изливающих на берегу водохранилища Алигул. Так, в русле ручья, по которому сбрасываются термальные воды скв. Г-37, было установлено более 1 т тонкокристаллического свинца.

Пробки, образующиеся в области фильтров, состоят из комочков глины и песчинок, сцементированных тонкокристаллическим самородным свинцом.

Под микроскопом видно, что свинцовый цемент характеризуется неоднородным строением. Местами он представлен очень плотными агрегатами мельчайших зернистых частиц, в других участках он порист и сложен пластинчатыми, иногда радиально ориентированными индивидами (рис. 3).

Помимо цементации терригенного материала в участках перфорации самородный свинец отлагается в трубах эксплуатационных колонн и кресто-

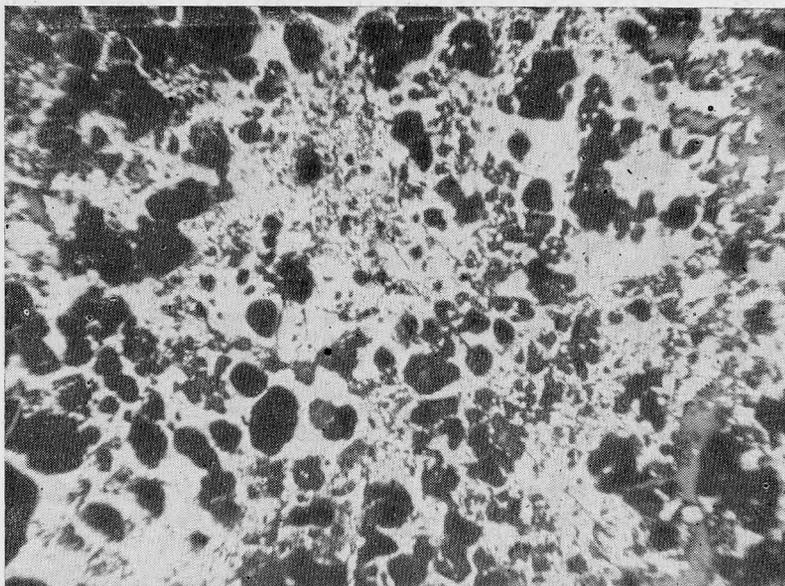


Рис. 3. Строение глинисто-свинцовой пробки под микроскопом. Черное — комочки глинистых пород; белое — самородный свинец. Отраж. свет, увел. 25

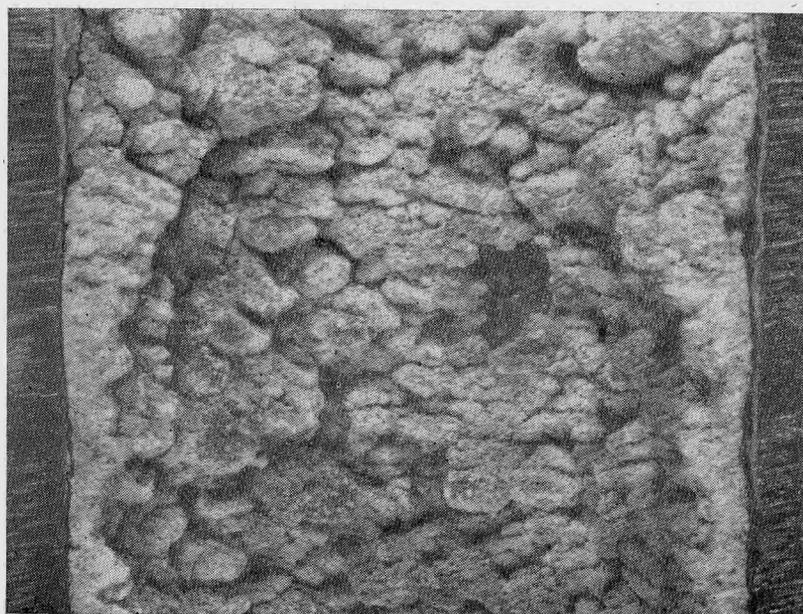


Рис. 4. Почковидные образования самородного свинца в трубах скв. Р-152. Период образования 2,5 года. Увел. 1,5

Межплоскостные расстояния самородного свинца
Fe-излучение, $D=57,3$ мм

hkl	1		2		hkl	1		2	
	I	d	I	d		I	d	I	d
—	1	5,62	—	—	222	4	1,426	5	1,430
—	2	3,57	—	—	400	1	1,367	1	1,366
111	3	3,12	3	3,158	—	1	1,303	—	—
111	7	2,84	9	2,860	331	2	(1,250)	4	1,256
200	1	(2,711)	3	2,738	400	3	1,233	4	1,238
—	1	2,604	—	—	420	2	1,217	4	1,222
200	6	2,465	8	2,480	331	9	1,133	10	1,138
—	1	2,206	—	—	422	1	1,110	2	1,117
—	1	2,073	—	—	420	9	1,104	10	1,108
220	3	1,922	3	1,933	—	1	1,060	—	—
—	1	1,845	—	—	—	3	1,048	—	—
220	7	1,745	9	1,753	—	1	1,025	—	—
311	3	(1,641)	4	1,648	422	10	1,008	10	1,011
222	2	(1,571)	2	1,580	—	5	1,007	—	—
311	8	1,486	10	1,494	—	—	—	—	—

1 — самородный свинец, Челекен (скв. P-152); 2 — свинцовая проволока (данные В. И. Михеева, $a=4,955$).

винах в виде натечных образований. Последние представлены в трубах плотными корами с ровной поверхностью и характерной вертикально ориентированной штриховкой, в крестовинах, как правило, — почковидными агрегатами самородного свинца (рис. 4). Изучение натечных образований самородного свинца под микроскопом показало, что они представляют собой губчатые агрегаты, сложенные дендритовидными скелетными кристалликами (рис. 5). В отдельных случаях в пористой массе свинца наблюдаются редкие округлые включения самородного серебра.

Самородный свинец в естественной среде (в растворе) характеризуется голубовато-серой окраской и довольно сильным металлическим блеском. Изъятый из раствора, на воздухе он тускнеет, покрываясь тонкой пленкой окислов, а в течение 3—4 суток практически полностью окисляется.

Межплоскостные расстояния самородного свинца из скв. P-152 приведены в табл. 5. Параметр элементарной ячейки $a = 4,93$.

Свинец, отлагающийся в трубах подвесных колонн, ассоциирует, как правило, с карбонатами кальция и магния. Примесь их к натечным образованиям самородного свинца незначительна и не превышает 3 вес. %. В очищенном от карбонатов свинце химическим анализом установлены As (0,60%), Cu (0,49%), Ag (0,08%), Sb (0,02%).

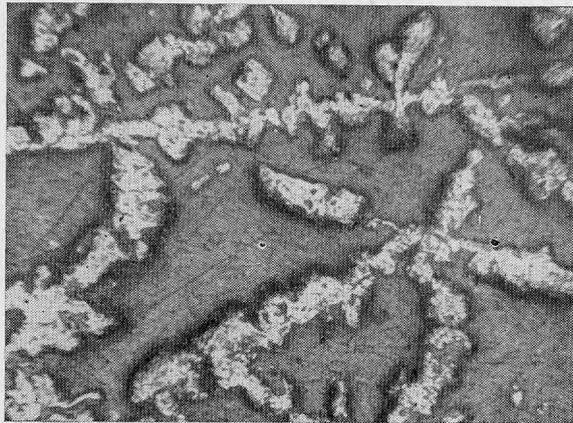


Рис. 5. Скелетные кристаллы самородного свинца. Отраж. свет, увел. 200

Кроме того, полуколичественным спектральным анализом отмечаются Zn (0,0—0, $n\%$), Mo ($\sim 0,1\%$), Sr (0,0 $n\%$), Y (0,03%) и Ga (0,000 $n\%$).

Как уже указывалось, извлеченный из растворов порошковатый свинец на воздухе очень быстро окисляется, образуя глиновидную грязно-бурую массу окислов. Процесс окисления происходит с большим выделением тепла. Так, масса окисляющегося порошковатого свинца 1 кг, извлеченная из раствора, на третьи сутки разогрелась до 78° С. Как правило, выброшенный при промывке скважин свинец практически уже через неделю после отложения не может быть обнаружен визуально, так как образующиеся окислы его по окраске неотличимы от буровато-серой глинистой почвы.

В настоящее время получены некоторые данные о формах миграции свинца в рассолах в условиях поверхности. Методами ионного обмена было установлено, что в рассолах, отобранных на устьях скважин, свинец находится в форме хлоридных отрицательно заряженных комплексов: $PbCl_3^-$ или $PbCl_4^{2-}$ (Бугельский и др., 1968). Исходя из данных Г. К. Хелгесона (1967) по устойчивости хлоридных комплексов свинца при различных температурах и концентрациях хлоридов натрия, для наших условий (высокая концентрация $NaCl$ и температуры 50—80° С) следует считать устойчивым комплекс $PbCl_4^{2-}$.

Так как большая часть свинца выделяется из рассолов при их движении из пласта к поверхности, отлагаясь в скважинах в виде самородного свинца, есть основание предполагать и другие формы нахождения свинца. Комплекс $PbCl_4^{2-}$ является или вторичным, возникающим при распаде других, более сложных комплексов, или остаточным устойчивым комплексом, ассоциирующим на глубине с другими, менее устойчивыми в условиях поверхности комплексами.

Минералы сероводородных вод близповерхностных горизонтов

Образование сульфидов железа в каптажных сооружениях и трубопроводах весьма характерно для большинства скважин, вскрывающих первый водоносный горизонт верхнего отдела красноцветной толщи, а также для многочисленных источников Чокрака.

В весьма значительных количествах сульфиды железа образуются в каптажных сооружениях скв. К-9, У-25, У-1 и др. Наиболее интересной из них является скв. У-1, в каптажном колодце которой происходит интенсивное отложение геля сульфида железа и образование довольно мощных кор пирита. Кроме того, в трубах отходящего от скважины старого трубопровода были обнаружены скопления довольно крупных оолитов пирита. Скв. У-1 расположена в пределах урочища Кызыл-Тепе. Пробурена она в 1903 г. до глубины 311 м и вскрывает первый водоносный горизонт, хлоридные натриево-кальциевые воды которого характеризуются высоким содержанием сероводорода (табл. 6). Скважина вступила в эксплуатацию в 1935 г. С 1903 по 1935 г. вода скважины не использовалась. В 1949 г. для повышения дебита скважины снизили уровень излива на 3,2 м. Оголовок скважины был оборудован в виде квадратного зацементированного бассейна размером 1,70×1,65 м. В начале 1962 г. внутренние стенки бассейна были обшиты досками. При понижении уровня в каптажном бассейне на внутренних стенках его были обнаружены значительные скопления пирита и геля сульфида железа.

Пирит нарастает на доски в виде однородной плотной коры, толщина которой колеблется в пределах 1 см. Поскольку образование пиритовой коры началось после обшивки каптажного бассейна досками, период ее формирования определяется в 4—4,5 года (материал был собран весной 1966 г.). В поперечном сечении кора имеет слабо выраженное шестоватое строение. Последнее обусловлено субпараллельным ростом веретенообразных агрега-

Т а б л и ц а 6

Химический состав воды скв. У-1

Компоненты	Мг/л	Мг-экв/л	%-экв
Na	70 910	3083	70,76
K	510	13,08	0,300
Li	7,6	1,1	0,025
Rb	<0,4	—	—
Cs	<0,12	—	—
Ca	20 200	1009,2	23,17
Mg	3040	250	5,70
Fe ²⁺	4,2	0,15	0,003
Fe ³⁺	≤0,02	—	—
С у м м а катионов	94 671,8	—	99,958
Cl	158 000	4446,75	99,68
Br	672	8,40	0,188
I	25,40	0,20	0,004
SO ₄	149,8	3,12	0,07
HCO ₃	33,5	0,55	0,012
HBO ₃	109,20	—	—
С у м м а анионов	158 880,70	—	99,954
H ₂ S	7,20	—	—
CO ₂ (своб.)	109,00	—	—
As	0,5	—	—
Общая минерализация	253 777,95	—	—

Аналитик И. Б. Никитина

тов тонкокристаллического пирита, обладающего однородной зернистой структурой. Поверхность коры относительно ровная, слегка шероховатая. При увеличении в 20—25 раз выявляется отчетливое микропочковидное ее строение (рис. 6). Результаты валового химического анализа шестоватого пирита приведены в табл. 7, из которой видно, что описываемый пирит содержит повышенное количество мышьяка и незначительную примесь цинка. Присутствие Na₂O, CaO и других компонентов связано с включениями маточного рассола.

Т а б л и ц а 7

Химический состав шестоватого пирита

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Компоненты	Вес. %	Мол. колич.
Fe	44,97	805	Na ₂ O	0,25	—
As	0,30	—	K ₂ O	0,08	—
Zn	0,03	—	SO ₄	0,29	—
S	51,32	1602	CO ₂	0,23	—
SiO ₂	0,37	—	H ₂ O	1,29	—
CaO	0,04	—	С у м м а	99,17	

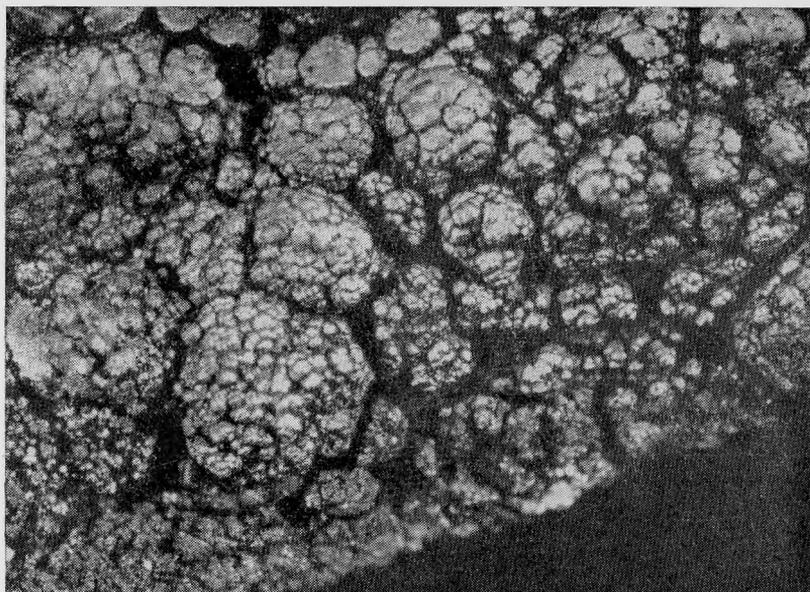


Рис. 6. Микрочковидное строение пиритовой коры. Каптажный колодец скв. У-1. Период образования 4—4,5 года. Увел. 25

На поверхность пиритовой коры нарастают асимметрично-почковидные образования геля сульфида железа (рис. 7). Гель черного цвета, студнеобразной консистенции. Асимметричная форма почек обусловлена влиянием силы тяжести. Скорость отложения геля сульфида железа исключительно велика: слой геля толщиной до 2 см формируется в течение 2—2,5 месяцев. При дальнейшем наращивании слой геля начинает сползать со стенок и, отрываясь от них, опускается на дно каптажного бассейна. Как правило, в нижней части слоя геля уже через месяц после начала его отложения возникают центры раскристаллизации в виде мельчайших (разобщенных) веретенообразных частиц пирита. Извлеченный из рассолов, описываемый гель окисляется в течение 10—12 час.

Изучение под электронным микроскопом геля сульфида железа, возраст которого не превышал 2,5 месяцев, показало, что основная масса частиц представлена глобулями и их агрегатами. Кроме того, отмечаются кристаллические частицы изометричного габитуса. По предварительным данным рентгенометрического изучения, в 2,5-месячном геле сульфидов железа крайне слабо выявляются единичные (основные) линии пирита и канзита. В дальнейшем канзит переходит в мельниковит (грейгит), и еще через несколько месяцев мельниковит переходит в пирит.

Из каптажного бассейна скв. У-1 рассолы направляются по трубопроводу в промежуточный коллектор. При этом они выносят значительные количества мельчайших взвешенных в рассоле частиц геля сульфида железа. Седиментация этих частиц и последующая их раскристаллизация приводят к быстрому зарастанию труб пиритом. Поэтому в процессе эксплуатации скв. У-1 трубопроводы обновлялись в среднем через каждые 3—4 года. В асбоцементных трубах одного из таких старых трубопроводов нами были обнаружены большие скопления оолитов пирита. Оолиты заполняют более трети объема труб. Они хорошо отсортированы по размерам, нижние участки сложены мельчайшими оолитами (0,1—0,5 мм), по направлению к поверхности скоплений размеры их возрастают, и в верхних частях оолиты пирита достигают 0,5—0,7 см. Форма оолитов в большинстве случаев неправильно-сфероидальная, изредка несколько уплощенная. В поперечном



Рис. 7. Асимметрично-почковидные образования геля сульфида железа на поверхности пиритовой коры. Каптажный колодец скв. У-1. Период образования 2,5 месяца. Natur. вел.

разрезе проявляется отчетливая концентрическая зональность, обусловленная периодическим отложением вещества. Каждый отдельный концентр сложен комковатыми скоплениями тонкокристаллического пирита. Для последних характерна крайне высокая пористость, являющаяся, по-видимому, контракционной, т. е. связанной с сокращением объема геля сульфида железа при его дегидратации и уплотнении. Это предположение подтверждается непосредственным наблюдением такого сокращения объема почковидного геля сульфида при его медленном усыхании.

Таким образом, в каптажном бассейне скв. У-1 происходит интенсивное образование пирита, формирование кор которого вызвано раскристаллизацией аморфного сульфида железа в условиях слабовосстановительной обстановки ($Eh=25 мв$), при $pH=5,5$ и температуре $58-60^{\circ} C$. Канзит и мельниковит (грейгит), образующиеся при раскристаллизации аморфного сульфида железа, могут рассматриваться как промежуточные метастабильные фазы.

Минералы, образующиеся при смешении металлоносных хлоридных натриево-кальциевых вод с сероводородными водами

Поступающие из скважин высококонцентрированные хлоридные натриево-кальциевые растворы, содержащие иод и бром, идут по трубам в водохранилища. Группы расположенных в непосредственной близости скважин связаны трубопроводами с промежуточными емкостями (чанами), в которые поступают растворы с четырех, пяти и более скважин. Из них по более мощным трубопроводам растворы направляются в водохранилища завода. Практически во всех емкостях в зависимости от состава поступающих вод отлагаются различные минералы.

Исключительный интерес представляет чан (рис. 8), в который сливаются обогащенные цинком, свинцом и другими металлами воды из скв. Р-152, Г-18, Г-40, Г-13, а также содержащие сероводород растворы скв. У-1. В этом чане нами были обнаружены сфалерит, пирит и галенит (Лебедев, 1967).

Металлоносные хлоридные натриево-кальциевые растворы, поступающие с глубоких водоносных горизонтов, характеризуются высокой температурой (74,5—80° С) и специфическим составом газов, среди которых преобладают азот, водород и углеводороды.

В табл. 8 приведен химический состав растворов, типичных для термальных вод глубоких горизонтов верхнего отдела красноцветной толщи. Растворы, поступающие из скв. У-1, которая вскрывает самый верхний водоносный горизонт, по основному солевому составу практически не отличаются от вод глубоких горизонтов (см. табл. 6), но характеризуются значительным содержанием сероводорода.

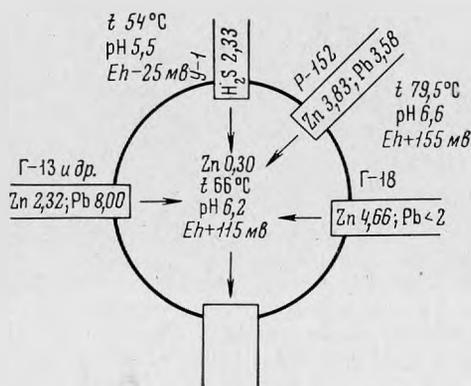


Рис. 8. Схема промежуточной емкости, в которой происходит смешение металлоносных и сероводородных растворов (содержание металлов и сероводорода в мг/л)

Из скв. Р-152, Г-18, Г-13, Г-40 в чан поступают растворы со средним содержанием цинка 3,6 мг/л. В области смешения их с растворами, поступающими из скв. У-1 (см. рис. 8), и происходит интенсивное образование сульфида цинка. Температура в области смешения 66° С, pH=6,2, Eh=+115 мВ. Характерно резкое понижение содержания цинка (до 0,3 мг/л) в растворах, отобранных в области смешения.

Образующийся сфалерит отлагается на стенках чана преимущественно в виде плотных кор с отчетливой микропчюковидной поверхностью, реже — гроздевидных натечных агрегатов. Толщина кор варьирует от 3 мм до 1,5 см. Наиболее толстая кора сфалерита (до 2 см) наблюдалась на доске, погруженной ниже уровня воды в чане и находящейся непосредственно в зоне смешения сероводородных и металлоносных вод. Цвет сфалерита в зависимости от примеси других минеральных фаз изменяется от буровато-серого до бурого. Блеск тусклый. Хорошо растворяется в соляной кислоте. Под микроскопом в отраженном свете — светло-серый. Отражательная способность низкая. Изотропен. Характерны розовато-желтые и желтые внутренние рефлексы. Выявляется ярко выраженное тонкополосчатое колломорфное строение кор (рис. 9). Полосчатость обусловлена чередованием зон различно окрашенного сфалерита с прослойками сфалерита, содержащего обильную вкрапленность пирита и галенита, а также с тончайшими мономинеральными прослойками пирита. Нередко в основании корочек отмечаются скопления мелких оолитов сфалерита (0,05—0,2 мм).

В табл. 9 приведены межплоскостные расстояния для плотного бурого сфалерита. Следует отметить, что в нем не исключена незначительная примесь пирита и линии 15 и 17, возможно, обусловлены ею.

Химический анализ, выполненный Ю. С. Нестеровой и Г. А. Араповой (табл. 10), показывает, что описываемый сфалерит характеризуется исключительно высокими содержаниями кадмия, мышьяка и таллия. Следует отметить, что в анализированном сфалерите присутствовала примесь пирита (до 8—10%).

Т а б л и ц а 8

Химический состав воды скв. Р-152

Компоненты	Мг/л	Мг-экв/л	%-экв
Na	66 640	2897,4	71,07
K	480	12,31	0,30
Li	9,75	1,41	0,034
Rb	0,4	0,0	—
Cs	0,12	0,0	—
Ca	18 938	946,24	23,21
Fe ²⁺	12,00	0,43	—
Fe ³⁺	0,77	0,04	—
As	0,35; 0,7 0,4	—	—
Pb	2,92	—	—
Cu	0,5	—	—
Cd	0,6	—	—
Zn	0,86	—	—
Al	0,08	—	—
Mn	11,25	0,20	—
С у м м а катионов	86 097,59	4076,90	94,614
HCO ₃	52,12	0,92	0,023
Cl	143 500	4042,5	99,57
Br	564	7,020	0,173
I	29,6	0,234	0,006
H ₂ BO ₃	104,2	1,72	0,042
SO ₄	344	7,26	0,18
С у м м а анионов	144 575,92	4059,654	99,994
CO ₂	146	—	—
H ₂ S	—	—	—
H ₂ SiO ₃	14,3	0,18	—
Общая минерализация	230 833,81	8136,734	194,608

Т а б л и ц а 9

Межплоскостные расстояния сфалерита

<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
4	3,45	0,5	1,468
10	3,09	1	1,363
1	2,83	4	1,232
2	2,73	2	1,216
2	2,44	2	1,151
7	2,10	7p	1,098
9	1,894	7	1,045
4	1,790	7	1,034
9	1,618		

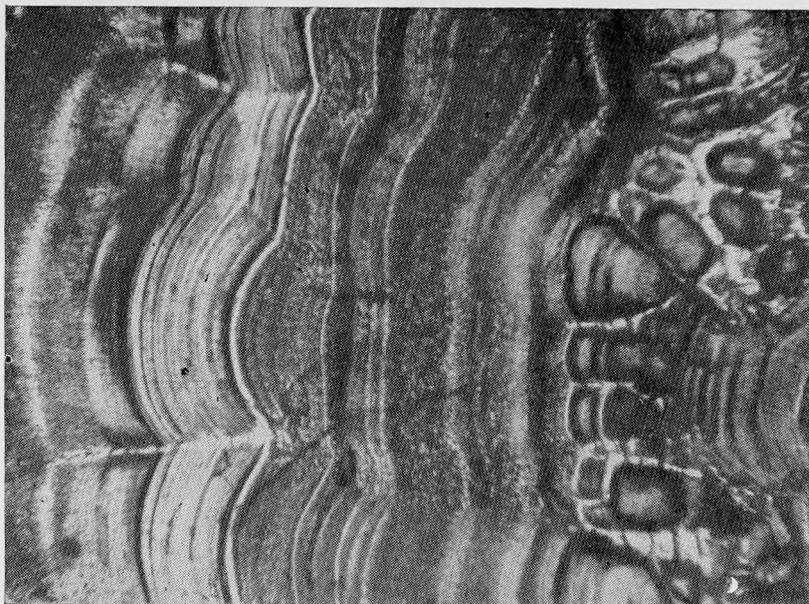


Рис. 9. Тонкополосчатое строение сфалеритовой коры (поперечный разрез).
Отраж. свет, увел. 46

Полуколичественным спектральным анализом в сфалерите помимо цинка установлены: Мп (0, n^- %), Си (0,00 n %), Мо (0,00 n %) и Ga (0,000 n^+ %).

Процесс отложения сфалерита в чане весьма интенсивен. Экспериментально установлено, что за 3 месяца образуется кора сфалерита толщиной 2—2,5 мм. В целом со дна чана извлечено 0,5 т сфалерита. Среди многочисленных образцов натечного сфалерита обнаружены различные предметы, крустифицированные корочками сфалерита (рис. 10). Следует отметить, что значительные количества сульфида цинка в виде тончайшей взвеси выносятся за пределы чана и отлагаются в выводной магистрали. Седиментация коллоидных частиц сульфида цинка в выводной трубе приводит к образованию коры сфалерита толщиной до 10—12 см (рис. 11). Проверка путем вскрытия трубопровода в 10, 100 и 150 м от чана показала, что мощность сфалеритовой коры сохраняется в указанных пределах. Таким образом, выносимый из чана в виде суспензии коллоидный сульфид цинка осаждается в выводной магистральной трубе на участке протяженностью не менее 200 м. Количество накопившегося в ней сфалерита достигает 15—20 т.

В заключение следует отметить, что Челекенские гидротермы выносят значительные количества рудных компонентов. В среднем вынос указанных

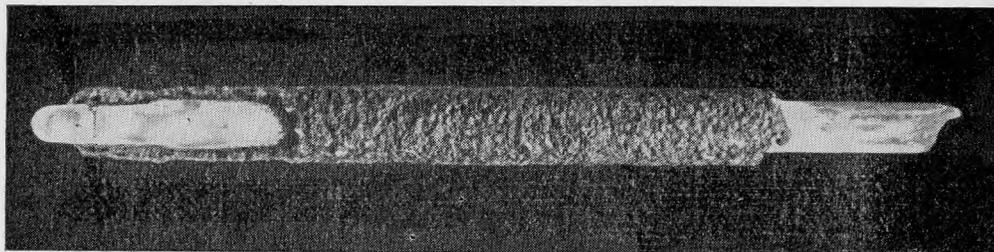


Рис. 10. Сфалерит на обломке градусника. Период образования 2,5 месяца. Натур. вел.

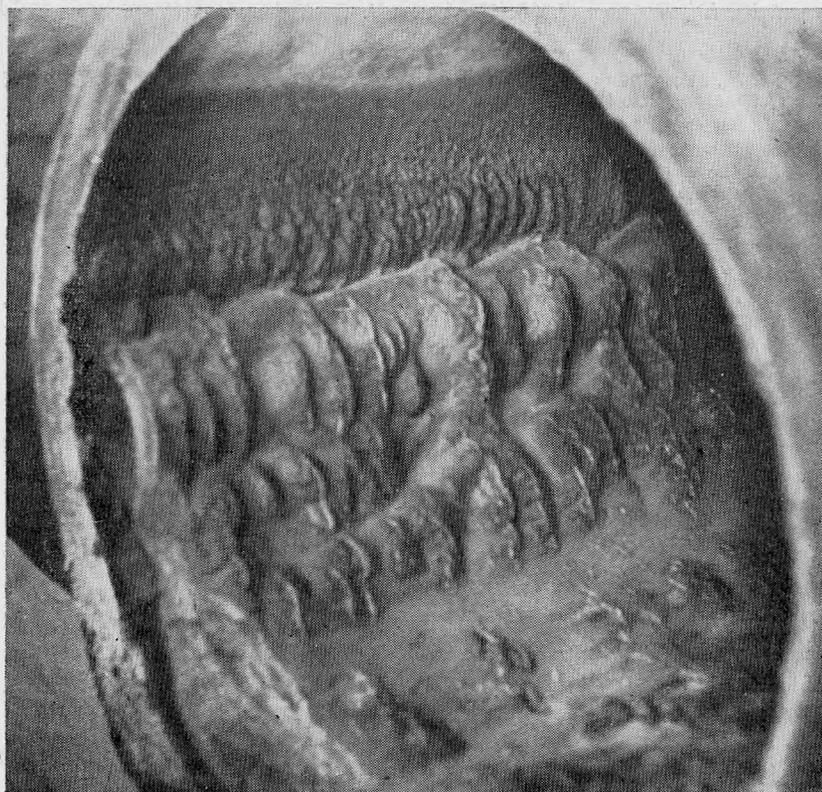


Рис. 11. Сфалерит в магистральных трубах. Уменьш. 5

компонентов за один год составил (в *m*): свинца 300—350, цинка 48—50, меди 24—35, кадмия 18—24, мышьяка 6—8. Таким образом, челекенские термальные рассолы могут рассматриваться как современные рудоносные гидротермы. В результате разгрузки этих гидротерм происходят исключительно мощные современные процессы минерало- и рудообразования, по масштабам сопоставимые с древними рудообразующими процессами.

Т а б л и ц а 10

Валовой химический состав коры плотного бурого сфалерита

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Компоненты	Вес. %	Мол. колич.
Zn	37,56	575	MgO	0,36	—
Fe	8,82	158	CaO	0,83	—
Pb	1,48	007	Na ₂ O	2,40	—
Cd	2,86	025	K ₂ O	0,24	—
Tl	0,40	002	CO ₂	2,80	—
As	1,07	014	SO ₄	1,46	—
S	29,00	905	H ₂ O±	3,98	—
SiO ₂	6,36	—	С у м м а	99,62	

ЛИТЕРАТУРА

- Бугельский Ю. Ю., Лебедев Л. М., Никитина И. Б., Степашкина В. М.* Некоторые данные о формах миграции свинца и цинка в термальных рассолах Челекена. — Докл. АН СССР, 1968, 184, № 5.
- Вистеллус А. Б., Романова М. А.* Красноцветные отложения полуострова Челекен. Изд-во АН СССР, 1962.
- Иванов А. П.* Минералы о. Челекена. — Изв. АН, 1909, 3, № 3.
- Константинов М. М.* Экзогенные сульфиды свинца и цинка. — В кн. «Вопросы минералогии осадочных образований». Кн. 1. Изд-во Львовск. ун-та, 1954.
- Кравчинский З. Я.* Иодо-бромные воды Челекена. — Изв. АН Туркм. ССР, 1957, № 5.
- Лебедев Л. М.* О современном отложении самородного свинца из термальных рассолов Челекена. — Докл. АН СССР, 1967, 174, № 1.
- Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю.* О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 3.
- Лебедев Л. М., Никитина И. Б.* Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена. — Докл. АН СССР, 1968, 183, № 2.
- Порфирьев В. Б.* Иодо-бромные месторождения Туркмении. Изд-во «Сов. Азия», 1933.
- Семенович В. В.* Подземные воды Челекена. — Изв. АН Туркм. ССР, 1957, № 5.
- Семенович В. В.* Геологическое строение и нефтегазоносность Челекена. — В кн. «Геология и нефтегазоносность юга СССР». Вып. 5. Л., 1960.
- Смолко Г. О.* Боядаг, Монжуклы и Нефтедаг (иодистые источники Западной Туркмении). — Труды Всес. геолого-развед. объедин., 1932, вып. 175.
- Тагеева Н. В.* Геохимические исследования на о. Челекене. — Труды Ломоносовск. ин-та геохим., кристаллогр. и минералогии, 1934, вып. 4 (геохим.).
- Ферсман А. Е.* На о. Челекен. — Природа, 1929, № 7-8.
- Хелгесон Г. К.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во «Мир», 1967.
- Щербаков А. В.* О термометаморфизме глубинных минерализованных вод осадочной толщи. — В кн. «Геотермические исследования использования тепла Земли». Изд-во «Наука», 1966.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K.* Geothermal brine well: mile-reep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. — Sci., 1963, 139, N 3558.