

УДК 556.314: 550.4 (550.424)

*В.Г. Суярко, д.г.-м.н., професор,

**О.В. Гаврилюк, ст. викладач,

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,

**Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

ПРО ДЖЕРЕЛА НАДХОДЖЕННЯ ТА МІГРАЦІЮ БРОМУ В ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ (НА ПРИКЛАДІ ДНІПРОВСЬКО–ДОНЕЦЬКОГО АВЛАКОГЕНУ)

Розглянуто основні джерела надходження бром у підземну гідросферу та деякі особливості його водної міграції. На прикладі Дніпровсько-Донецького авлакогену описано закономірності структурної приуроченості та просторового розповсюдження елементу. Підкреслено, що геохімічна історія бром у земних надрах тісно пов'язана з історією геологічного розвитку регіону. Розкрито особливості формування гідрогеохімічних аномалій елементу.

Ключові слова: аномалії бром, підземні води, водна міграція, джерела надходження, глибинні флюїди, галогенні відклади, пластові води, антиклінальні структури, глибинні розломи.

В.Г. Суярко, О.В. Гаврилюк. ОБ ИСТОЧНИКАХ ПОСТУПЛЕНИЯ И МИГРАЦИИ БРОМА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ (НА ПРИМЕРЕ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОГО АВЛАКОГЕНА). Рассмотрены основные источники поступления брома в подземную гидросферу и некоторые особенности его водной миграции. На примере Днепровско-Донецкого авлакогена описаны закономерности структурной приуроченности и пространственного распространения элемента. Подчеркнуто, что геохимическая история брома в земных недрах тесно связана с историей геологического развития региона. Раскрыты особенности формирования гидрогеохимических аномалий элемента.

Ключевые слова: аномалии брома, подземные воды, водная миграция, источники поступления, глубинные флюиды, галогенные отложения, пластовые воды, антиклинальные структуры, глубинные разломы.

Актуальність та аналіз попередніх досліджень. Формування аномалій бром у підземних водах – важлива проблема гідрогеохімії. Її основним завданням є визначення джерел надходження елементу у підземну гідросферу та його водна міграція в різних за складом підземних водах. Розв'язанню цих задач присвячено наукові праці М. Валяшка (1956), В. Дерпгольца (1962, 1971), А. Щербаківа (1968), Г. Короткевича (1970), С. Крайнова (1980), В. Попова (1985), О. Сухорєброго (2000), В. Суярка (2006) та інших дослідників.

Аналіз фактичного матеріалу з геохімії підземних вод південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену дозволив авторам статті конкретизувати основні природні джерела надходження бром у підземну гідросферу та визначити особливості водної міграції елементу. Це є необхідним для розв'язання багатьох практичних задач і зокрема: прогнозування зон глибинних розломів, пошуків скупчень вуглеводнів та гідротермальної мінералізації, а головне – родовищ лікувальних і промислових бромних вод. Саме цим і визначається актуальність теми статті.

Метою статті є характеристика природних джерел надходження бром у підземні води та особливостей його водної міграції, а також визначення практичного значення гідрогеохімії цього елементу.

Викладення основного матеріалу. Дослідження геохімії підземних вод східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену, в межах якого сформувався однойменний артезіанський басейн, дозволили не лише конкретизувати, а й визначити певні пріоритети в підході до обгру-

нтування джерел і особливостей міграції бром у підземних водах.

Бром – одновалентний абіогенний хімічний елемент підгрупи галогенів, що характеризується дуже високою розчинністю його солей. Саме тому в геологічному середовищі майже не зустрічаються мінерали бром (за винятком рідкісних – бромаргіриту, бромеліту, бромхлораргіриту та ін.), а сам бром знаходиться в розсіяному стані. Морська вода вміщує 0,065% , розсоли соляних озер – до 0,2%, а пластові води вуглеводних родовищ – від 0,01 до 0,001% цього елементу. Ізоморфні домішки бром є в кам'яній солі (галіті), а також у сильвіні, карналіті, бішофіті [1, 10, 12, 17].

У деяких геологічних регіонах підземні води сильно збагачені бромом, вміст якого інколи на 2-3 порядки перевищує фонові значення. За наявності великих об'ємів такі води можуть використовуватися як бальнеологічні (лікувальні) або промислові (гідромінеральна сировина). Лікувальними питними бромними (йодобромними) водами є води, які за своєю загальною мінералізацією можна вживати в натуральному або розбавленому (до 10-15 г/дм³) вигляді і які зберігають кондиційний вміст бром (>25 г/дм³). Мінімальні концентрації елементу в промислових водах складають 250-500 г/дм³ (в залежності від мінералізації) [11, 15].

За результатами різних досліджень [1, 3, 4, 10, 17 та ін.], серед основних джерел надходження бром у підземну гідросферу є: розсоли вилуження та розчинення галогенних товщ, пластові води нафтогазових покладів, порові розчини осадових відкладів та глибинні флюїди.

Найчастіше бромні води виявляються серед метанових хлоридних вод. Серед азотних – бромні води зустрічаються рідко і, як правило, мають нижчу концентрацію елементу. Області розповсюдження таких вод, головним чином, співпадають з областями формування хлоридних вод середньої та високої мінералізації, які є характерними для глибоких горизонтів артезіанських басейнів платформ, передгірських прогинів і міжгірських западин [11].

Бромні води зустрічаються в артезіанських басейнах Східно-Європейської платформи (Дніпровсько-Донецькому, Московському та ін.), у передгірських прогинах (Передкарпатському, Передуральському, Передкавказькому та ін.), а також у багатьох локальних міжгірських прогинах гірсько-складчастих систем. На теренах України бромні води і розсоли, окрім Дніпровсько-Донецького та Передкарпатського прогинів, виявлено також у Причерноморській,

Приазовській і Львівсько-Волинській западинах, Закарпатському прогині та Кримській гірській системі. Вони використовуються як лікувальні (Свалява, Закарпаття; Бердянськ, Запорізька обл. та ін.). Проте, попри промислові концентрації бромну в підземних водах різних регіонів, вони й досі не використовуються як гідромінеральна сировина для його промислового вилучення.

Міграція бромну в підземних водах здійснюється в різних формах залежно від їх геохімічних особливостей. Вона, здебільшого, відбувається у вигляді різноманітних комплексних сполук (з катіонами природних вод, металами, галогенами). У хлоридних вуглекислих розсолах бром найчастіше знаходиться в простій іонній формі [10]. Сполуки бромну з Ca, Mg, Na та K мають високу розчинність, що й обумовлює фактичну відсутність природних мінералів бромну (табл. 1).

Таблиця 1

Розчинність сполук бромну у воді за різних температур, мг/дм³
(за С. Крайновим, В. Щецом, 1980)

Сполуки	Температура, °С				
	20	40	60	80	100
KBr	652	758	855	946	1033
NaBr	908	-	1178	2183	1212
MgBr ₂	1011	1065	-	-	1254
CaBr ₂	1430	2130	2780	2950	-

Полігалогенні комплекси, характерні для хлоридних натрієвих розсолів, бром найчастіше утворює з хлором (BrCl²⁻) [1, 2, 10, 14]. За даними експериментальних досліджень, в процесі штучного галогенезу концентрації бромну у твердій фазі (галіті) завжди є меншими за одиницю. Це свідчить про те, що в геохімічній системі «сіль-вода» кількість бромну, що випадає в осад, є значно меншою за ту, що залишається в розчині [1]. Саме цим, на нашу думку, обумовлюється той факт, що вміст бромну у хлоридному натрієвому розчині завжди знаходиться у прямій залежності від його мінералізації.

Серед інших полігалогенідів також слід вказати на йод-бромні комплекси, в яких роль катіонів відіграють органічні основи, а також комплексні йони [2]. Полігалогенні сполуки здебільшого є комплексними аніонами, що можуть включати один і більше галогенів. У розчинах вони утворюються завдяки присднанню молекул галогенів до аніонів галогенів. У новостворених комплексних сполуках ці елементи виконують роль центрального йона, навколо якого координуються молекули того ж самого

або іншого галогену [2, 10]. Полігалогеніди такого типу є водночас стійкими і досить рухливими, що й забезпечує їхню розповсюдженість у природних водах. З іншого боку, полігалогеніди, які пов'язані з катіонами металів, є менш стійкими у різних геохімічних середовищах водної міграції. Враховуючи падіння поляризаційного ефекту в ланцюгу J > Br > Cl > F, можна очікувати, що найстійкішими сполуками повинні бути полійодиди, а найменш стійкими – поліфториди.

Високі концентрації бромну (до 6-10 і навіть 15 г/дм³) в підземних водах нафтогазових провінцій є досить надійними гідрогеохімічними індикаторами при прогнозуванні і пошуках родовищ нафти і газу. Зумовлено це тим, що вуглеводневі флюїди асоціюють у надрах з хлоридними розсолами, які вміщують бром, а хлор-бромний коефіцієнт (Cl/Br) яких дорівнює від 200-100 до 60-20 [1, 10].

На відміну від пластових розсолів, в районах розповсюдження соленосних порід, концентрації бромну у розсолах і водах вилучення є значно нижчими. Вони, як правило, не переви-

щують значень $n \cdot 10^2$ мг/дм³, а хлор-бромний коефіцієнт сягає 1000 [1, 5, 10, 12]. Причиною цього, на нашу думку, є особливості кінематики процесів вилуження-розчинення кам'яної та інших солей. Галіт є легкорозчинним мінералом. За температури 10° С та тиску 760 мм рт. ст. розчинність його в дистильованій воді складає 357,2 мг/дм³ [2]. При цьому інтенсивність розчинення солі визначається гідродинамічними умовами, що регулюють швидкість переходу молекул галіту в розчин і залежить, перш за все, від напору водяного потоку, що контактує з соляним тілом та від кута нахилу соляного пласта [9]. Чим більшими є ці величини, тим швидкість розчинення солі стає вищою. Вода, досягаючи пласта галіту, рухається у напрямку його падіння поступово змиваючи (розчиняючи) верхні шари мінералу. За малих градієнтів падіння гідравлічного рівня, вода переміщується дуже повільно і, внаслідок тривалої взаємодії з кам'яною сіллю в процесі вилужування, збагачується йонами Na⁺ та Cl⁻, а також Br⁻, який дуже часто ізоморфно входить до кристалічної решітки галіту. Усе це призводить до формування в зоні контакту насичених розчинів, які утворюють навколо соляних тіл своєрідний «захисний шар». Завдяки цьому агресивні інфільтраційні води, що характеризуються меншою мінералізацією і, відповідно – меншою щільністю, рухаються над розсолами «захисного шару», не вступаючи у взаємодію з соляними породами. За умови стабільності геологічної обстановки та відсутності дії зовнішніх чинників, між водою та галітом встановлюється фазова рівновага, яка захищає сіль від подальшого розчинення. У разі порушення такої природної рівноваги відбувається зміна динамічного ре-

жиму природних вод, що омивають соляні відклади. Це призводить до зміни динамічного режиму вод і, як правило, збільшення їх швидкості руху і напору. В результаті «захисний шар» розчину навколо галіту руйнується, що супроводжується процесами розчинення солі [14]. Саме через це аномально високі концентрації бром у підземних водах, формуються переважно на ділянках природного (прояви сучасного тектогенезу й карсту) та штучного порушення фізико-хімічних рівноваг у системі «сіль-вода».

Порові розчини осадових відкладів також часто вміщують бром, який міг зберігатися ще з часів седиментогенезу, навіть попри його високу летючість. Проте концентрації елемента в них є найзначнішими й звичайно не перевищують $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10$ мг/дм³ [12, 13]. Тому порові розчини навряд чи можуть розглядатися як суттєве джерело надходження бром у підземну гідросферу. Неприятливим для цього є і дуже повільний (мм/рік) капілярний рух порових розчинів, які є реліктами древніх морських вод в осадових породах. Бром, який вміщується в них, при контакті з більш динамічними підземними водами, мобілізується ними й переноситься до зони вільного водообміну. Інтенсивність цього процесу обумовлюється різкістю порушення гідродинамічної рівноваги у глибоких зонах вповільненого і дуже вповільненого водообміну [17]. Важливим фактором вилучення бром з порових розчинів є також процеси катагенезу, які спричиняють дегідратацію осадових мінералів і гірських порід. Так на глибинах 2000-3000 м у геологічних структурах південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену температури сягають 80-100° С (табл. 2).

Таблиця 2

Розподіл температур у породах Шебелинської структури (за В. Осадчим, 1976)

Геологічна структура	Інтервали глибин, м	Температура, °С
Шебелинська брахіантикліналь	1500-2000	50-80
	2270	78
	3000	80-100

Що стосується глибинних (метаморфогенно-катагенетичних) флюїдів, які розвантажуються по зонах розломів, то для них високі концентрації бром є досить характерною ознакою. Причому як хлоридні натрієві розсоли з мінералізацією до 250-300 мг/дм³, так і вуглекислі гідрокарбонатні натрієві води з невисокою (до 1-10 г/дм³) мінералізацією вміщують досить високі концентрації бром (іноді до 1000 і більше мг/дм³) [4, 17]. Існує гіпотеза про формування у глибинній частині земної кори

своєрідної «хлоробромосфери», в якій атоми і йони хлору та бром, що знаходяться у газоподібному вигляді, займають величезні об'єми порово-тріщинного та капілярного простору в гірських породах [3, 4].

Дослідження геохімії бром у підземних водах східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену, з яким пов'язане утворення одного артезіанського басейну, вказує на те, що надходження елемента в гідросферу має різні джерела. Бром, фонові значення якого в під-

земних водах регіону коливаються в межах 1,0-1,5 мг/дм³ [14], є одним з таких мікроелементів, що найчастіше зустрічається у водоносних горизонтах різного віку. Його суттєві вмісти визначено в 95% гідрогеохімічних проб [16]. У межах гідрогеохімічного вивчення глибин палеозойських відкладів (до 2 км) максимальні концентрації бром у підземних водах досягають 100-600 мг/дм³. Найконтрастніші аномалії приурочені до склепін антиклінальних структур, що контролюються розломами. З ними пов'язані процеси тепломасоперенесення, основним агентом якого у верхній частині літосфери є води глибоких горизонтів палеозою. Збагачені різноманітними хімічними елементами

та комплексами, вони обумовлюють формування на різних гіпсометричних рівнях гідрогеологічного розрізу комплексних аномалій, у складі яких бром часто посідає провідне місце. Оскільки аналіз фактичного матеріалу опробування свердловин підтверджує, що концентрації бром у підземних водах закономірно збільшуються з глибиною, це фактично дає позитивну відповідь на питання щодо провідної ролі глибинного джерела насичення гідросфери цим елементом «хлоробромосфери». Саме так, на думку авторів, можна пояснити закономірність розподілу бром у геологічних структурах регіону (табл. 3).

Таблиця 3

Концентрації бром у підземних водах деяких геологічних структур східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену

Геологічні структури	Інтервали відбору проб, м	Індекси водоносних комплексів	Концентрації бром, мг/дм ³
<u>I. Антикліналі</u>			
Балаклійська	1891-2110	gP_1	61,6-147,2
	2210-2761	C_3^3	107,7-363,2
Шеблінська	2274-2450	gP_1	114,4-592,3
	2371-2563	C_3^3	74,4-314,9
Червонозаводська	1951-2052	gP_1	114,0-491,2
	2360-2424	C_3^3	128,8-190,1
Співаківська	750-1375	gP_1	272,2-487,2
	1114-1495	C_3^3	51,2-508,8
Соснівська	820-950	T	12,6-23,6
Павлівська	220-269	T	0,64-0,78
Слов'янська	112-182	gP_1	11,0-13,7
Дронівська	150-260	gP_1	7,8-22,4
Червонооскільська	345-871	C_3^3	11,2-14,1
<u>II. Розломи</u>			
Південно-Донецький	204-451	C_3^3	27,4-50,0
Криворізько-Павлівський	0-50	C_3^2	6,1-9,2

У зонах глибокого катагенезу на глибинах, що перевищують 3-4, а іноді і 5-7 км, бром знаходиться у хлоридних розсолах у вигляді комплексного аніону $BrCl_2^-$ [8, 17], який має дуже високу хімічну рухливість [2]. Окрім того, його рухливість збільшується через високу напруженість геотермічного поля, що існує на таких глибинах. Це є однією з основних причин висо-

ких вмістів бром у розсолах Дніпровсько-Донецького нафтогазоносного басейну, які знаходяться на глибинах формування вуглеводневих флюїдів. У випадках порушення фізико-хімічної рівноваги у зонах існування бромовмісних розсолів можуть мати місце їх своєрідні «ін'єкції» по розломах у водоносні горизонти та

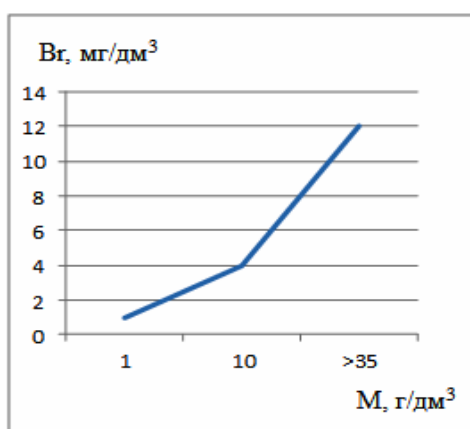
комплекси що залягають вище. Це часто й є основною причиною збагачення їх бромом.

Підземні води та розсоли, в яких формуються найконтрастніші гідрогеохімічні аномалії бромом, звичайно характеризуються високою лужністю (pH 7,8-9,0). Нами експериментально встановлено пряму залежність концентрацій елементу від мінералізації, геохімічного типу підземних вод і величини pH середовища міграції (рис. 1 а, б, в).

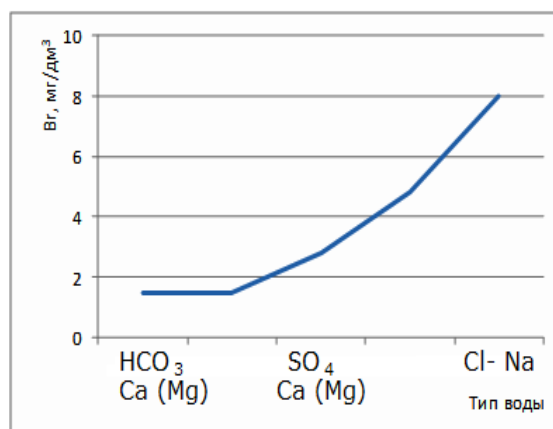
Води, що найкраще відповідають характеристикам, за яких у них відбувається найактивніша міграція бромом, знаходяться у пластових колекторах водоносних порід зон уповільненого та дуже уповільненого водообміну в нафтогазових басейнах, до яких належить і Дніпровсько-

Донецький. Вони часто є складовою системи «нафта-газ-вода» і через це наявність бромом в розчині може бути надійним пошуковим гідрогеохімічним індикатором скупчень вуглеводнів.

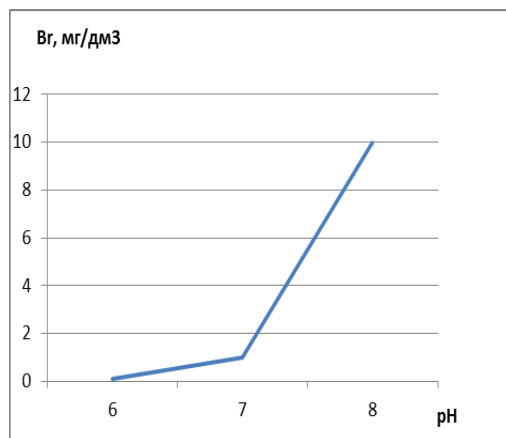
Глибинні джерела надходження бромом до підземних вод зони вільного водообміну регіону (200-300м) можна встановити у випадках, коли контрастні гідрогеохімічні аномалії елемента виявляються на флюїодинамічно активних ділянках зон розломів. На цих ділянках утворюються осередки давнього поліхронного глибинного тепломасоперенесення, з якими пов'язані не лише сучасна гідрогеохімічна і газогеохімічна інверсії, а часто також багатозафазова гідротермальна мінералізація та скупчення вуглеводнів.



а)



б)



в)

Рис. 1. Концентрації бромом в залежності від мінералізації (а), геохімічного типу підземних вод (б) та величини pH (в)

Висновки:

1. Серед природних джерел збагачення бромом підземних вод Дніпровсько-Донецького авлакогену можна виділити: розсоли вилуження (розчинення) галогенних товщ; порові розчини осадових порід; пластові води глибких горизонтів палеозою та ендегенні флюїди. Проте провідну роль у цьому відіграють

розсоли галогенних товщ та пластові води глибких горизонтів палеозою.

2. Найактивнішими формами міграції бромом в підземних водах є прості йони бромом, а також його комплексні сполуки з галогенами та металами.

3. Гідрогеохімічні аномалії бромом, що характеризуються високою контрастністю та великими розмірами, часто утворюються на

ділянках довготривалого тепломасоперенесення, де також формуються зони гідротермальної мінералізації та скупчень вуглеводнів.

4. Бром у регіоні може бути надійним гідрогеохімічним елементом-індикатором зон активізованих глибинних розломів, ділянок гідротермальної мінералізації, а також скупчень нафти і газу.

5. У підземних водах південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену концентрації бромиду досягають значень, при яких ці води можна застосовувати не лише як бальнеологічні, а й використовувати як гідромінеральну сировину для промислового вилучення елементу.

Література

1. Валяшко, М. Г. Геохимия брома в процессе галогенеза [Текст] / М. Г. Валяшко // Геохимия. – 1956. № 6. – С. 33-48.
2. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений [Текст] / А. А. Гринберг. – Л. : Химия, 1971. – 632 с.
3. Дерпгольц, В. Ф. Вода во Вселенной (в космосе, на малых телах Солнечной системы, в атмосферах, на поверхности и в недрах планет) [Текст] / В. Ф. Дерпгольц. – Л. : Недра, 1971. – 222 с.
4. Дерпгольц, В. Ф. К гипотезе формирования природных растворов [Текст] / В. Ф. Дерпгольц // ДАН СССР, 1962. – Т. 142, № 6. – С. 1384–1386.
5. Зайцев, И. К. Гидрогеохимия СССР [Текст] / И. К. Зайцев. – Л. : Недра, 1968. – 239 с.
6. Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины. Нефтегазоносность [Текст] / Б. П. Кабышев, П. Ф. Шпак, О. Ф. Билык, под общ. ред. П. Ф. Шпака; АН УССР. Ин-т геологических наук. – К. : Наук. думка, 1989. – 204 с.
7. Капченко, Л. Н. О происхождении подземных вод нефтегазовых провинций и формирование их состава [Текст] / Л. Н. Капченко // Гидрогеология нефтегазовых провинций. – К. : Наук. думка, 1982. – С. 66–77.
8. Колодий, В. В. Подземные вод нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере Юга СССР) [Текст] / В. В. Колодий. – К. : Наук. думка, 1983. – 245 с.
9. Короткевич, Г. В. Соляной карст [Текст] / Г. В. Короткевич. – Л. : Недра, 1970. – 256 с.
10. Крайнов, С. Р. Основы геохимии подземных вод [Текст] / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М. : Недра, 1980. – 285 с.
11. Основы геологии. Использование и охрана подземных вод [Текст] / Под ред. Н. А. Марирова, Е. В. Пиннекера. – Новосибирск : Наука, 1983. – 231 с.
12. Попов, В. Г. Особенности распределения и накопления брома в подземных водах Предуралья [Текст] / В. Г. Попов // Гидрогеохимические материалы, 1985. – Т. 93. – С. 53-63.
13. Сухоребрый, А. А. Кислотно-щелочные свойства и микрокомпонентный состав инфильтрационных поровых растворов глинистых пород артезианских бассейнов Украины [Текст] / А. А. Сухоребрый // Геол. Журнал, 2000. – № 1. – С. 41–48.
14. Суярко, В. Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецького авлакогена [Текст] / В. Г. Суярко. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 225 с.
15. Суярко, В. Г. Гидрогеохимические особенности подземных вод Донбасса [Текст] / В. Г. Суярко // Геохимия. – 1988. – № 5. – С. 738–747.
16. Суярко, В. Г. Экология подземной гидросферы Донбасса [Текст] / В. Г. Суярко. – К. : Знання, 1997. – 69 с.
17. Щербаков, А. В. Геохимия термальных вод [Текст] / А. В. Щербаков. – М. : Наука, 1968. – 234 с.