

УДК 552.53

doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.290-301

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕРВИЧНЫХ СОЛЕЙ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И.И. Чайковский

Горный институт УрО РАН, г. Пермь, 614007, Россия

Аннотация

Установлено, что отложение калийных и магниевых солей на Верхнекамском месторождении (Пермский край, Россия) имеет линейно-скачкообразный характер. Садка сильвина начинается только при насыщении рапы, достаточном для отложения пород с содержанием КС1 15–25 мас. %, а карналлитита – при 15–30 мас. % $MgCl_2$. Нерастворимый остаток существенно глинистого состава поступал в бассейн как с паводковыми водами во время накопления сильвинитовой и карналлититовой толщ, так и в виде двух водномутевых вбросов, которые вызвали временные кризисы соленакопления. Снос пелитового материала с суши определил его известковистость и метаморфизацию рассолов, приведшую к отсутствию сульфатных солей. Наряду с выщелачиванием нижележащих осадков опресненными водами (сорбцией брома глиной и некомпенсированным фракционированием брома при образовании богатых руд) выявлены два эффекта, которые обусловили пониженные значения бром-хлорного отношения в сильвинитах и карналлититах.

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение солей, литохимия, бром-хлорное отношение, сульфатно-кальциевое отношение

Введение

В настоящее время обобщающих работ по химическому составу соляных пород Верхнекамского месторождения нет. Несмотря на огромное количество выполняемых химических анализов, они используются только для подсчета запасов и определения кондиций. Попытки выявления особенностей геохимической эволюции солей по разрезу и реконструкции условий осадконакопления проводились только для брома, рубидия и лития [1–3]. Отсутствие общей картины поведения литогенных компонентов по разрезу привело к тому, что на основе одних только бром-хлорных отношений красные сильвиниты месторождения были отнесены к переотложенным [4], что явно противоречит нормальной последовательности отложения солей и их структурно-текстурным особенностям.

В качестве основы для анализа эволюции химического состава соляных пород использованы данные по семи солеразведочным скважинам, вскрывшим неизмененный разрез, без вторичных галититов и пестрых сильвинитов, в самой глубокой и сохранившейся части Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей (Пермский край, Россия). Скважины расположены в пределах одного разведочного участка, что позволяет уменьшить вариации состава в связи с латеральными изменениями. Опробование проведено по 69 интервалам, соответству-

ющим однородным литологическим разностям (мощностью от 20 см до 7 м). Химические анализы 416 проб выполнены в аккредитованной лаборатории ООО «Персил» (г. Березники, Пермский край).

Строение соляной залежи и полученные результаты

Верхнекамское месторождение, локализованное в Соликамской впадине Предуралья, сложено солями кунгурского возраста. Оно состоит из четырех толщ. Подстилающая каменная соль (ПдКС) сложена практически мономинеральными галитами мощностью до 330 м. Граница между ее средней (ПдКС-2) и верхней (ПдКС-3) частями проходит по существенно глинистому пласту, называемому маркирующим горизонтом (МГ). Выше ПдКС залегают сильвинитовая (до 18 м) и карналлитовая (до 54 м) толщи, сложенные пластами сильвинитов и карналлитов, которые чередуются с пластами каменной соли. Пласты калийных (КрIII, КрII, КрI, A', A) и калийно-магниевых солей (от Б до К) содержат подчиненные слои каменной соли. Венчает разрез кунгурских отложений практически мономинеральная покровная каменная соль (ПКС) мощностью до 20 м.

На Верхнекамском месторождении породообразующими хемогенными минералами являются только галит, сильвин и карналлит. Содержание нормативного CaSO_4 не превышает 5.2; CaCl_2 – 0.6; а MgSO_4 – 0.2 мас. %. Кроме растворимых сульфатов и хлоридов во всех толщах присутствует нерастворимый остаток в воде (Н.О.), представленный главным образом глинистыми минералами. В подчиненном количестве присутствуют ангидрит, реже гипс, карбонаты (доломит, магнезит, кальцит) и углефицированный растительный детрит. Отмечено, что в подстилающей каменной соли в составе нерастворимого остатка ангидрит преобладает над глинистой составляющей, а в пласте МГ – наоборот.

Хлорид натрия присутствует в составе галитов, сильвинитов, карналлитов и даже глинистых пород (рис. 1). Наиболее чистым (более 90 мас. %) составом характеризуются галиты подстилающей и покровной каменной соли. В сильвинитовой зоне галиты содержат до 20, а в карналлитовой до 30 мас. % примесей. Сильвиниты, в свою очередь, содержат 47–85, а карналлиты – 10–68 мас. % NaCl . Содержание хлорида натрия в существенно глинистом пласте МГ может достигать 30, а в глинисто-галитовом прослое (так называемом «корж») над пластом КрII – 50–82 мас. %.

Хлорид калия наиболее низкими значениями характеризуется в галитах подстилающей и покровной каменной соли (менее 1), сильвинитовой и карналлитовой толщ (менее 7 мас. %). В карналлитах его содержание составляет 7–27, а сильвинитах – 12–50 мас. %.

Содержание *хлорида магния* в сильвинитах, а также галитах подстилающей и покровной каменной соли не превышает 0.5–1.5 мас. %. В галитах карналлитовой зоны оно достигает 6, а в самих карналлитах – 8–32 мас. %.

Нерастворимый остаток распределяется весьма неравномерно как по разрезу, так и в породах. В подстилающей и покровной каменной соли содержание остатка не превышает 5%, кроме пласта МГ, где глинистый материал составляет более 70 мас. %. В сильвинитовых пластах его содержание достигает 7, а карналлитовых – 15 мас. %. Галиты сильвинитовой и карналлитовой толщ содержат до 18 и даже до 35 мас. % в «корже» пласта КрII.

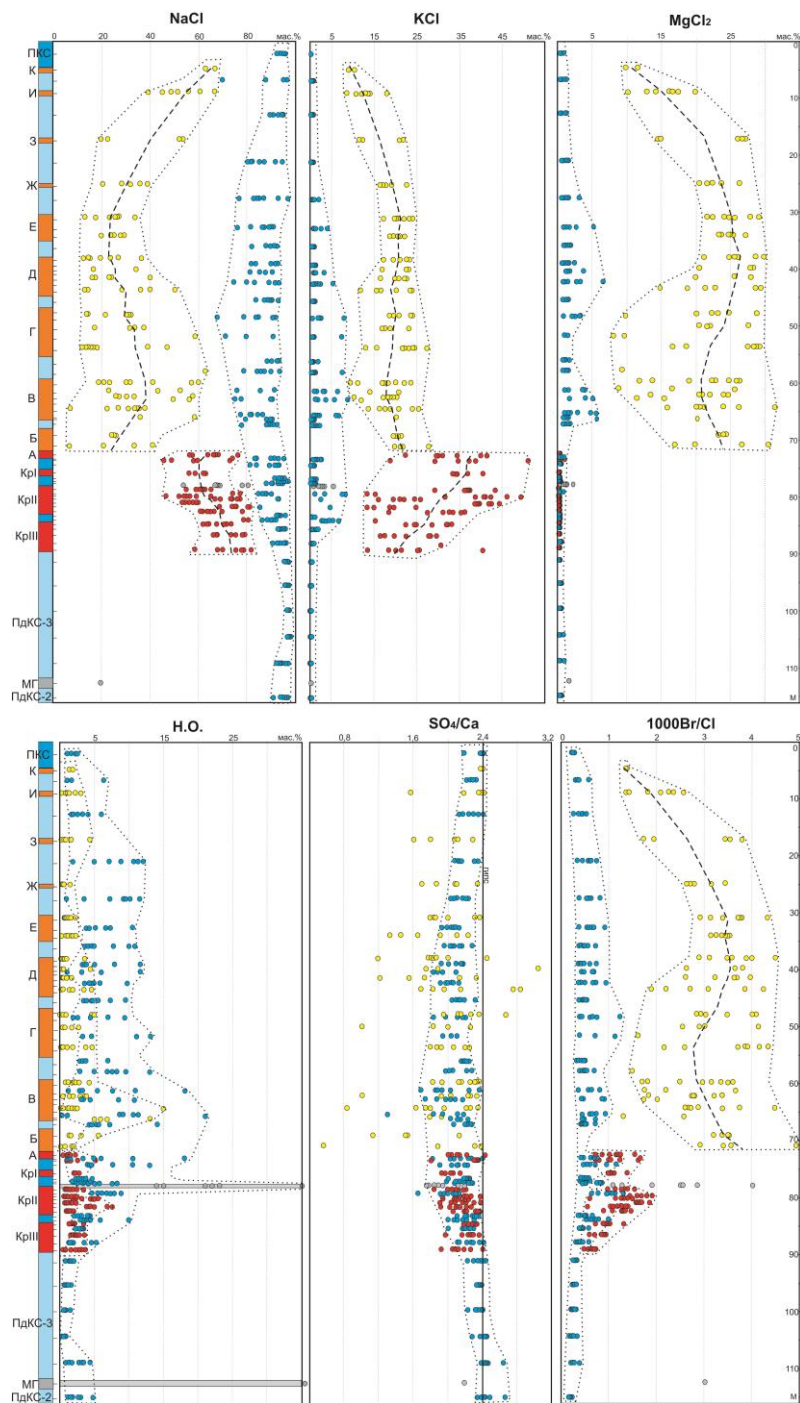


Рис. 1. Изменение состава основных компонентов (мас. %) и геохимических индикаторов в галитах (синие кружки), сильвинитах (красные) и карналлитах (желтые) по разрезу Верхнекамского месторождения. Серым цветом показаны существенно глинистые (пласт МГ) и глинисто-галититовые породы (корж КриII). Слева показана литологическая колонка (синее и голубое – галититы различных толщ ПдКС, СЗ, КЗ, ПКС, красное – сильвинитовые пласты, оранжевое – карналлититовые), рисками справа от нее показано среднее положение интервала опробования, справа в метрах показан усредненный по семи скважинам разрез исследованного интервала соляной толщи

Отношение SO_4/Ca выбрано в качестве индикатора, отражающего избыток аниона или катиона в породе относительно состава гипса (или ангидрита), в котором оно составляет 2.4. Для сильвинитов вместе с галититами характерно снижение этого отношения от 2.4 до 1.7 от подстилающей каменной соли к пласту В, а затем его повышение (до 2.3) к покровной каменной соли.

Карналлититы характеризуются сильными вариациями указанного отношения в обе стороны от состава гипса, что может отражать проявление в них процессов минералогической перегруппировки серы и кальция.

Бром-хлорное отношение ($1000 \times Br/Cl$) в солях используется для химической стратификации и реконструкции цикличности осадконакопления [4, 5]. В галититах подстилающей и покровной каменной соли это отношение минимально (менее 0.4). В каменной соли сильвинитовой и карналлититовой зон оно достигает 1.3. Наиболее сложно поведение этого индекса в сильвинитах, в которых фиксируется рост от пласта КрIII к пласту КрII (от 0.5 до 2), затем следует спад, после которого значение вновь возрастает от пласта КрI к пласту А (от 1.5 до 1.8). Значение бром-хлорного коэффициента в карналлититах составляет от 1.6 до 5, а вариации среднего значения по разрезу качественно повторяют вариации содержания хлорида магния. При этом полной неожиданностью оказалось аномально высокое значение коэффициента в существенно глинистом пласте МГ, равное 3, и глинисто-солевых породах коржа КрII, достигающее 4.

Использование диаграмм, предложенных для генетической типизации хлоридных солей [4], также позволило показать аномальность составов пород подстилающей каменной соли (пласт МГ) и сильвинитовой зоны (особенно корж пласта КрII), обогащенных глинистым материалом. Кроме того, отмечено следующее. Все сильвинитовые пласты, кроме КрII, локализованы чуть выше линии, отвечающей началу садки сильвина, и только пласт КрII находится около линии, отвечающей окончанию калийной седиментации, что не отвечает реальной геологической последовательности. Для всех пластов выявлены незначительные вариации бром-хлорного отношения при весьма значительных вариациях содержания сильвина, а тренд, показывающий изменение состава от нижних частей пласта к верхним, не параллелен теоретическим кривым. Составы карналлитовых пород всех пластов локализованы вдоль линии, отвечающей началу садки карналлита. Это характерно как для маломощных верхних пластов (от Ж до К), так и для мощных нижних (от Б до Е), хотя последние характеризуются более высокими содержаниями карналлита.

Использование диаграмм $Br - H.O.$ позволяет отметить, что в соляной толще Верхнекамского месторождения реализуются два разнонаправленных тренда, ведущих к возрастанию бромистости. В подстилающей соли это галититы – глина, в сильвинитовой зоне – галититы – галититы глинистые и галититы – сильвиниты, в карналлитовой зоне – галититы – галититы глинистые и галититы – карналлититы. Первый тренд отражает сорбцию брома глиной, а второй – его связывание кристаллической решеткой хлоридов калия и магния. Интерполяция трендов галититы – галититы глинистые до состава глины, равного 100%, позволяет предположить содержание сорбированного глиной брома в подстилающей каменной соли, сильвинитовой и карналлититовой зонах равным 0.05, 0.4 и 0.15 мас. % соответственно.

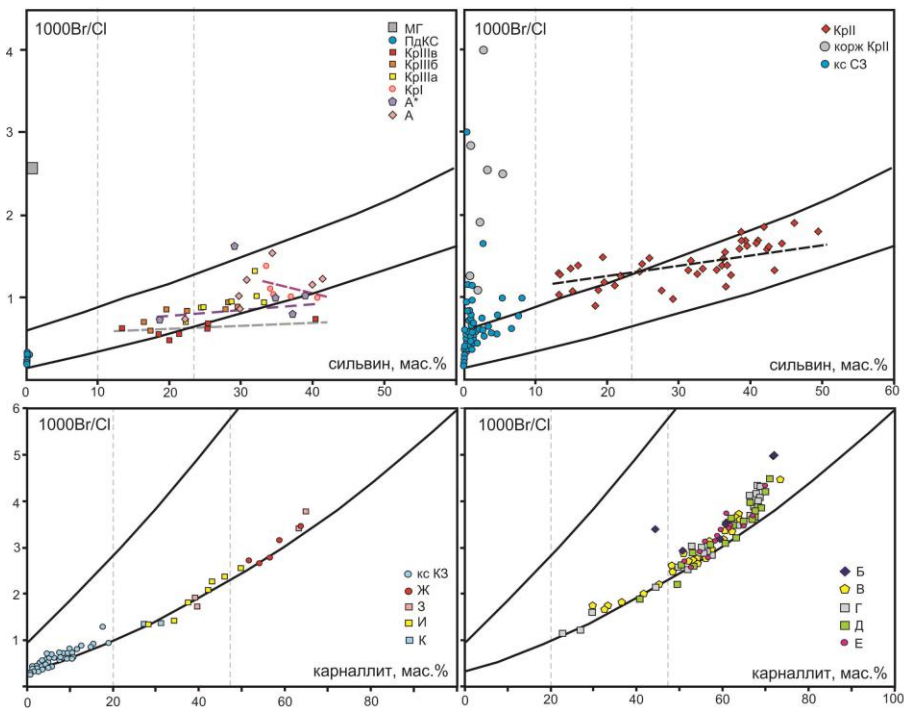


Рис. 2. Положение состава сильвинитовых (КрIII, КрII, КрI, A', A), карналлититовых (Б – К), глинистых (МГ), глинисто-галититовых (корж КрII) и галититовых и пластов подстилающей каменной соли (ПдКС), сильвинитовой (кс С3) и карналлититовой зон (кс К3) Верхнекамского месторождения на диаграммах [4]. Нижней линией показано значение бром-хлорного коэффициента в начале садки сильвина и карналлита, а верхней линией – в конце. Пунктирными вертикальными линиями показаны границы между галититами, бедными и богатыми сильвинитами (карналлититами), горизонтальными – тренды отдельных пластов

Обсуждение

Многочисленное повторение сильвинитовых и карналлититовых пластов в разрезе отражает циклический характер осадконакопления, несколько осложняющий общую прогрессивную смену галититов сильвинитами, а затем карналлититами, типичными для зрелой стадии эвапоритового осадконакопления [6]. Сопоставление поведения NaCl , KCl и MgCl_2 показывает, что галититы во время отложения сильвинитов и карналлититов обогащались примесью хлоридов калия и магния, сильвиниты снизу-вверх становятся все более богатыми, а кривая среднего состава карналлититов ундулирует, несколько обедняясь от пласта Б к В, затем вновь возрастает, и после пласта Е породы устойчиво обогащаются хлоридом натрия. Последняя тенденция хорошо согласуется с общими представлениями о начале трансгрессии и увеличивающейся интервенции морской воды в солеродный бассейн, а уменьшение содержаний хлоридов калия и магния в начале карналлититовой садки может говорить о проявлении значимого события, начавшегося в начале нее или несколько раньше. Наиболее вероятно, что этим событием было значительное поступление в бассейн пресных вод суши, несущих терригенный материал во время накопления глинисто-солевой породы коржа КрII.

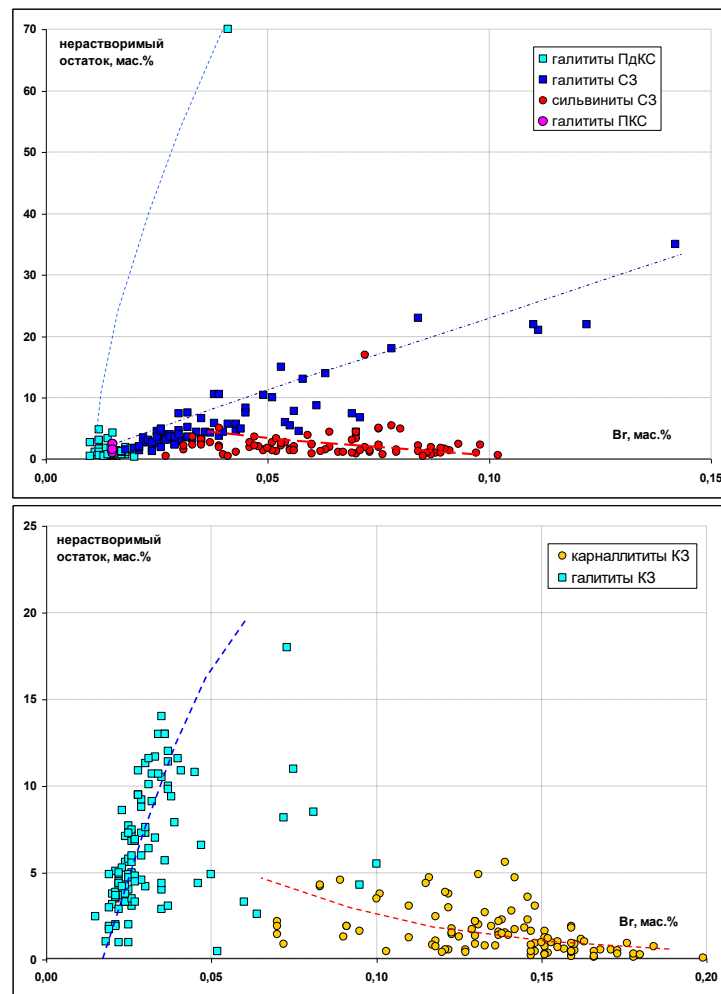


Рис. 3. Соотношение нерастворимого остатка и брома в галититах, сильвинитах и карналлититах покровной каменной соли (ПКС), карналлититовой зоны (КЗ), сильвинитовой зоны (СЗ) и подстилающей каменной соли (ПдКС)

Распределение нерастворимого остатка по разрезу показывает, что первым крупным кризисом соленакопления был период, отвечающий времени отложения маркирующего горизонта. После его накопления материал с суши практически не поступал, но в начале сильвинитовой садки его количество начинает увеличиваться (до 13 мас. %) и держится высоким до начала отложения покровной каменной соли.

В обратной связи с количеством привнесенного с суши материала находится значение сульфатно-кальцевого индекса. Для галититов (и сильвинитов) это отношение уменьшается от подстилающей каменной соли до пласта КрII, а затем после пласта Е постепенно увеличивается, достигая максимума в покровной каменной соли. О.И. Петриченко и В.М. Ковалевич [7] использовали изменение соотношения содержаний Ca^{2+} и SO_4^{4-} в морской воде во время фанерозоя для обоснования периодической смены ее состава с сульфатного на хлоркальциевый. Наибольшую сульфатность мирового океана они реконструируют для

пермского и неогенового периодов, что и обусловило садку калийно-магниевых солей хлоридно-сульфатного типа. Однако для Верхнекамского месторождения первичные сульфатные соли нетипичны. Представляется, что в нашем случае уменьшение сульфатно-кальциевого отношения отражает увеличение количества привнесенного глинистого осадка, в котором кальций присутствует в виде поглощенного комплекса [8]. В отличие от галититов и сильвинитов карналлититы характеризуются значительным разбросом значений этого индекса, что может быть связано с проявлением сингенетической и эпигенетической сульфатредукции. Так, во время отложения калийно-магниевых солей из раствора происходило интенсивное фракционирование Fe^{2+} , которое связывалось кристаллической решеткой карналлита и формирующийся при сульфатредукции сероводород не мог связаться в осадке, улетучиваясь из рассола. Зафиксированные в апокарналлитовых пестрых сильвинитах пластов Б, В и верхней части сильвинитовой зоны (выше коржа КрII) проявления пирротина, самородной серы и серосодержащих органических соединений [9, 10] позволяют предполагать, что сульфаты могли редуцироваться и на более поздних этапах изменения соляной толщи. Локальное увеличение сульфатно-кальциевого индекса в пластах Г-Д может быть связано с отжатием типичных для карналлитовой зоны хлоркальциевых маточных рассолов, сформировавшихся в том числе за счет доломитизации и магнезитизации извести.

Работами многих исследователей было показано, что бром изоморфно входит в состав хлоридов, причем его количество увеличивается от галита к сильвину, а затем к карналлиту и бишофиту, что позволяет уточнить положение в стадийности отложения солей и выявить проявление вторичных процессов, которые могут нарушить эту последовательность. В работе [4] были приведены результаты экспериментального сгущения современной морской воды и обоснованы кривые изменения бром-хлорного индекса, отвечающие началу и концу садки сильвина и карналлита. Там же на основе низкого значения коэффициента красные сильвиниты Верхнекамского месторождения были отнесены к переотложенным. Позднее [11] был раскрыт этот механизм, заключающийся в том, что солеродная впадина изменила со временем свои очертания и в бассейн начали поступать порции рассолов с бортов, размывающие более ранние отложения с низким содержанием брома.

Р.Э. Шлеймович [3], исследовавшая поведение брома на Верхнекамском месторождении (от подстилающей каменной соли до пласта В), установила два типа изменений. Первый, связанный с сезонной цикличностью, проявлен в увеличении содержания бром-хлорного коэффициента в пределах годового слоя: от летнего перистого галита к осенне-зимним сильвину, а затем к зернистому галиту. Второй тип, более масштабный, она выделила на основании постепенного роста коэффициента от подстилающей каменной соли до верхней части пласта КрII, где наступает его резкий спад, а затем после некоторой стагнации начинается следующий подъем бром-хлорного отношения в начале карналлитовой зоны. Она показала, что бром-хлорный коэффициент более заметно снижается на участках, тяготеющих к восточному борту впадины. Оба типа изменений Р.Э. Шлеймович связывала с сезонным и эпизодическим разбавлением рапы низкобромными континентальными водами поверхностного стока (с Урала),

которые растворяли каменную соль в краевой части бассейна и превращались в десцендентные хлорнатриевые растворы с содержанием Br, более низким, чем в морской воде.

П. Сонненфелд в своей обобщающей работе [5] указывает несколько причин изменения бром-хлорного отношения, среди которых можно указать две наиболее подходящие. Во-первых, нет основания считать, что состав морской воды в течение всего фанерозоя был постоянен. Даже сегодня морские бассейны отличаются друг от друга. Во-вторых, кроме осаждения брома зафиксировано его выщелачивание из нижележащих слоев при поступлении в бассейн более пресных вод.

Выявленное в настоящей работе понижение бром-хлорного коэффициента в верхней части пл. КрII, сопровождаемое резко возросшим содержанием нерастворимого остатка, подтверждает выводы о значительном поступлении вод с суши, которые не только сами могли быть обеднены бромом, но и экстрагировали его из нижележащих сильвинитов. Однако выявлены еще два эффекта, которые, по нашим представлениям, оказали влияние на баланс брома в солях Верхнекамского месторождения.

1. Характер изменения бром-хлорного коэффициента с ростом содержания сильвина в пластах имеет более пологий вид, чем предсказывают теоретические кривые. Это может свидетельствовать о некомпенсированном истощении рассолов бромом при длительном фракционировании сильвина, то есть брома мало, потому что руды богатые и «на всех не хватает».

2. Проявление двух трендов накопления брома в солях (в ряду галититы – глинистые галититы и галититы – сильвиниты (или карналлититы)) свидетельствует не только о фиксации брома хлоридами в процессе эвапоритизации, но и о сорбции глинами, поступающими с водами суши в процессе разбавления рассола. Предполагаемое на основе интерполяции прямых содержание брома в глине в подстилающей каменной соли, сильвинитовой и карналлититовой зонах составляет 0.05, 0.4 и 0.15 мас. % соответственно. Эти цифры могут оказаться заниженными, так как при химическом анализе не весь бром из сорбированной формы мог перейти в раствор. Даже эти значения в разы больше, чем отмеченные максимальные содержания брома в илах соляных озер [12]. Концентрированный вброс в солеродный бассейн значительных масс глинистого материала во время накопления пласта МГ и коржа пласта КрII, а также устойчивое (более 10 мас. %) рассеянное его поступление во время накопления сильвинитовых и карналлититовых пластов тоже могли привести к разбалансировке бром-хлорного равновесия. Необходимо отметить, что самые высокие установленные содержания лития в сильвинитовой зоне, приуроченные к галититам интервала КрI – КрII и КрI – А, также связываются с сорбированной формой в глинистых минералах [1].

Заключение

Выполненный анализ поведения литогенных компонентов по разрезу позволил показать вариации состава солей, согласующиеся с регрессивной (от подстилающей каменной соли до пласта Е), а затем трансгрессивной направленностью эволюции Соликамского палеобассейна в кунгурское время. Появление

калийных, а затем калийно-магниевых солей происходит скачкообразно, без постепенных переходов. Садка сильвина начинается не постепенно, а после достижения определенной концентрации рапы, достаточной для отложения пород с содержанием KCl 15–25 мас. %. Последующие сильвиниты постепенно обогащаются им, а при величине равной 30–40 мас. % резко сменяются карналлититами, содержащими 15–30 мас. % $MgCl_2$. Составы последних относительно стабильны по разрезу и обедняются в верхней части залежи в связи с начавшейся трансгрессией.

Установлен как устойчивый сезонный подток в бассейн пресных вод с суши, проявившийся в отложении глинистого материала в основании годового слоя во время отложения калийных и калийно-магниевых солей, так и концентрированный вброс пресных водно-мутявых масс во время отложения пласта МГ и коржа КрII.

Привносимого с глиной известкового материала было достаточно для связывания сульфат-иона в составе ангидрита или гипса и блокирования отложения сульфатных солей. Предполагается, что на баланс Ca^{2+} и SO_4^{2-} в карналлититовых пластах существенное влияние оказали фракционирование железа и улутчивание сероводорода, образовавшегося при сульфатредукции, а также доломитизация и магнезитизация известкового материала с образованием хлор-кальциевых рассолов.

Показано, что на общее (по разрезу сильвинитовой и карналлититовых зон) и локальное (верхи пласта КрII – пласт А) снижение бром-хлорного коэффициента в соляных породах в сравнении с экспериментальными данными могли повлиять крупное опреснение, сопровождаемое выщелачиванием брома из нижележащих осадков, его сорбция глинистым материалом и некомпенсированное фракционирование брома при отложении богатых руд.

Благодарности. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 18-05-00046).

Литература

1. Кропачев А.М., Кропачева Т.С., Раевский В.И. Особенности распределения акцессорного лития в соляных отложениях Верхнекамского месторождения // Геология и гидрогеология соляных месторождений: Труды ВНИГ. – Л.: Недра, 1972. – Вып. 56. – С. 12–18.
2. Молоштанова Н.Е., Кропачев А.М. Модель формирования сильвинитов Верхнекамского месторождения калийных солей // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы регион. науч.-практ. конф. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2008 – С. 122–128.
3. Шлеймович Р.Э. Бром в соляных породах Верхнекамского месторождения // Бром в соляных отложениях и рассолах как геохимический индикатор их генезиса, истории и поисковый признак: Сб. ст. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – С. 48–140.
4. Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак // Труды ВНИИ Галургии. – М.; Л.: Госхимиздат, 1952. – Вып. 23: Соляные озера. Методы их изучения и пути использования. – С. 54–92.
5. Sonnenfeld P. Brines and Evaporates. – Orlando: Acad. Press Inc., 1984. – 613 p.

6. *Яржемский Я.Я.* Сравнительная характеристика условий формирования главных калиеносных месторождений СССР // Структура и условия формирования месторождений калийных солей: Материалы Всесоюз. солевого совещ., 1979 / Отв. ред. А.Л. Яншин, М.А. Жарков. – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1981. – С. 6–21.
7. *Петриченко О.И., Ковалевич В.М.* К вопросу о закономерностях связи полезных ископаемых с эвапоритами морского генезиса // Условия образования месторождений калийных солей: Сб. науч. тр. – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1990. – С. 17–23.
8. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 3: Закономерности состава и размещения аридных отложений. – М.: Наука, 1962. – 558 с.
9. *Чайковский И.И., Одинцова Т.А., Иванов О.В.* О зональном распределении органического вещества в одной из зон эпигенетической трансформации солей на Верхнекамском месторождении // Горное эхо. – 2012. – № 3. – С. 29–32.
10. *Чайковский И.И., Чиркова Е.П., Корочкина Е.О.* Минералогия зоны сульфидизации в солях Верхнекамского месторождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. – Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2012. – Вып. 15. – С. 85–90.
11. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования отложений солей. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 395 с.
12. *Розен Б.Я.* Распределение и накопление брома и йода в илах // Геология и гидрогеология соляных месторождений: Труды ВНИГ. – Л.: Недра, 1972. – Вып. 56. – С. 92–104.

Поступила в редакцию
02.04.2020

Чайковский Илья Иванович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геологии месторождений полезных ископаемых

Горный институт УрО РАН
ул. Сибирская, д. 78а, г. Пермь, 614007, Россия
E-mail: ilya@mi-perm.ru

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2020, vol. 162, no. 2, pp. 290–301

doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.290-301

**Evolution of the Chemical Composition
of Primary Salts of the Verkhnekamskoe Deposit**

I.I. Chaikovskiy

Mining Institute, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, 614007 Russia
E-mail: ilya@mi-perm.ru

Received April 2, 2020

Abstract

It was established that potassium and magnesium salts of the Verkhnekamskoe deposit (Perm region, Russia) are deposited in a linear and spasmodic manner. Sylvine setting begins only when the brine is saturated enough for deposition of rocks with KCl content of 15–25 wt. %. For carnallite, this process

demands $MgCl_2$ content of 15–30 wt. %. An insoluble residue composed of a substantially clay material entered the basin both with flood waters, during the accumulation of sylvinite and carnallite strata, and in the form of two turbid water flows that caused temporary crises of salt accumulation. The removal of pelitic material from the land determined its calcareousness and metamorphization of brines, which resulted in the absence of sulfate salts. Along with the leaching of underlying sediments by the desalinated waters (bromine sorption by clay and uncompensated bromine fractionation during the formation of high-grade ores), two effects, which led to lower values of the bromine-chlorine ratio in sylvinites and carnallites, were revealed.

Keywords: Verkhnekamskoe salt deposit, lithochemistry, bromine-chlorine ratio, calcium-sulfate ratio

Acknowledgments. The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-05-00046).

Figure Captions

Fig. 1. Changes in the composition of main components (wt. %) and geochemical indicators in halites (blue circles), sylvinites (red circles), and carnallites (yellow circles) along the section of the Verkhnekamskoe deposit. Gray color shows substantially clay (MG layer) and clay-halite rocks (KrII crust). The lithological column is shown on the left (blue and light blue – halites of various strata (PdKS, SZ, KZ, PKS), red – sylvinite layers, orange – carnallite layers); the marks to the right of it show the average position of the sampling interval; the section of the studied interval of the salt stratum averaged over seven wells is shown on the right, m.

Fig. 2. Composition of sylvinite (KrIII, KrII, KrI, A', A), carnallite (B–K), clay (MG), clay-halite (KrII crust) and halite rocks, as well as underlying layers of rock salt (PdKS), sylvinite (ks SZ) and carnallite zones (ks KZ) of the Verkhnekamskoe deposit in the diagrams [4]. Bottom line – bromine-chlorine ratio at the beginning of setting of sylvine and carnallite salts, upper line – bromine-chlorine ratio at the end of this process. Dashed vertical lines – the boundaries between halites, poor and rich sylvinites (carnallites), horizontal lines – the trends of certain layers.

Fig. 3. Ratio of the insoluble residue and bromine in halites, sylvinites, and carnallites of blanket rock salt (PKS), carnallite zone (KZ), sylvinite zone (SZ), and underlying rock salt (PdKS).

References

1. Kropachev A.M., Kropacheva T.S., Raevskii V.I. Features of accessory lithium distribution in salt beds of the Verkhnekamskoe deposit. In: *Geologiya i gidrogeologiya solyanykh mestorozhdenii: Trudy VNIG* [Geology and Hydrogeology of Salt Deposits: Transactions of All-Union Scientific Research and Planning Institute for Salts]. Leningrad, Nedra, 1972, no. 56, pp. 12–18. (In Russian)
2. Moloshtanova N.E., Kropachev A.M. A model of sylvinite formation at the Verkhnekamskoe deposit of potassium salts. *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala: Materialy region. nauch.-prakt. konf.* [Geology and Minerals of the Western Urals: Proc. Reg. Sci. Pract. Conf.]. Perm, Permsk. Gos. Univ., 2008, pp. 122–128. (In Russian)
3. Shleimovich R.E. Bromine in salt rocks of the Verkhnekamskoe deposit. In: *Brom v solyanykh otlozheniyakh i rassolakh kak geokhimicheskii indikator ikh genezisa, istorii i poiskovyi priznak* [Bromine in Salt Deposits and Brines as a Geochemical Indicator of Their Genesis, History and as a Prospecting Guide]. Moscow, Izd. Mosk. Univ., 1976, pp. 48–140. (In Russian)
4. Valyashko M.G., Mandrykina T.V. Bromine in salt deposits as a genetic and prospecting criterion. *Tr. VNII Galurgii*, 1952, no. 23: Saline lakes. Ways to explore and use them, pp. 54–92. (In Russian)
5. Sonnenfeld P. *Brines and Evaporates*. Orlando, Acad. Press Inc., 1984. 613 p.
6. Yarzhemskii Ya.Ya. Comparative description of the conditions for formation of the main potassium deposits in the USSR. *Stroenie i usloviya formirovaniya mestorozhdenii kaliinykh solei: Materialy Vsesoyuz. Soveshch.*, 1979 [Structure and Development Conditions of Potassium Salt Deposits: Proc. All-Union Conf. on Salts, 1979]. Yanshin A.L., Zharkov M.A. (Eds.). Novosibirsk, Nauka, Sib. Otd., 1981, pp. 6–21. (In Russian)
7. Petrichenko O.I., Kovalevich V.M. On the relationship patterns of minerals and evaporites of marine genesis. In: *Usloviya obrazovaniya mestorozhdenii kaliinykh solei* [Conditions for Formation of Potassium Salt Deposits]. Novosibirsk, Nauka, Sib. Otd., 1990, pp. 17–23. (In Russian)

8. Strakhov N.M. *Osnovy teorii litogeneza* [Principles of the Theory of Lithogenesis]. Vol. 3: Composition and arrangement of arid deposits. Moscow, Nauka, 1962. 558 p. (In Russian)
9. Chaikovskiy I.I., Odintsova T.A., Ivanov O.V. On zonal distribution of the organic matter within a zone of epigenetic transformation of salts at the Verkhnekamskoe deposit. *Gorn. Ekho*, 2012, no. 3, pp. 29–32. (In Russian)
10. Chaikovskiy I.I., Chirkova E.P., Korochkina E.O. Mineralogy of the sulfidization zone in salts of the Verkhnekamskoe deposit. In: *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chteniya pamyati P.N. Chirvinskogo* [Problems of Mineralogy, Petrography, and Metallogeny. Sci. Lect. in Memory of P.N. Chirvinskii]. Perm, Permsk. Gos. Nats. Issled. Univ., 2012, no. 15, pp. 85–90. (In Russian)
11. Valyashko M.G. *Geokhimicheskiye zakonomernosti formirovaniya otlozhenii solei* [Geochemical Regularities in the Formation of Salt Deposits]. Moscow, Izd. Mosk. Univ., 1962. 395 p. (In Russian)
12. Rozen B.Ya. Distribution and accumulation of bromine and iodine in silts. Geology and hydrogeology of salt deposits. In: *Geologiya i gidrogeologiya solyanykh mestorozhdenii: Trudy VNIG* [Geology and Hydrogeology of Salt Deposits: Transactions of All-Union Scientific Research and Planning Institute for Salts]. Leningrad, Nedra, 1972, no. 56, pp. 92–104. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Чайковский И.И. Эволюция химического состава первичных солей Верхнекамского месторождения // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 2. – С. 290–301. – doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.290-301. ⟩

⟨ **For citation:** Chaikovskiy I.I. Evolution of the Chemical Composition of Primary Salts of the Verkhnekamskoe deposit. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 2, pp. 290–301. doi: 10.26907/2542-064X.2020.2.290-301. (In Russian) ⟩