

РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТУНГУССКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА С МИНЕРАЛАМИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Приводятся результаты расчета равновесий рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с наиболее распространенными карбонатными, сульфатными, хлоридными и алюмосиликатными минералами. Построены диаграммы степени насыщения рассолов надсолевой, соленосной и подсолевой формаций минералами вмещающих пород, наиболее часто встречающихся в геологическом разрезе изучаемой территории. Показано, что даже крепкие рассолы с минерализацией 300–500 г/дм³ неравновесны с первичными (эндогенными) минералами, взаимодействие с которыми протекает и в настоящее время.

Ключевые слова: подземные рассолы; равновесие; взаимодействие; горная порода; геохимия.

Формирование крепких рассолов Сибирской платформы является одной из интереснейших проблем современной геохимии, поскольку они отличаются хлоридным кальциевым составом, а их генезис вызывает многолетние споры. Решением этих вопросов занимались многие известные ученые, среди которых Е.В. Пиннекер, М.Г. Валяшко, А.М. Овчинников, И.К. Зайцев, Е.А. Басков, В.И. Вожов, А.С. Анциферов, А.А. Дзюба, С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев, М.Б. Букаты, С.В. Алексеев и др. [1–10].

Поскольку взаимодействие воды с вмещающими их горными породами играет ведущую роль при формировании химического состава этих рассолов [11], то выявление современного состояния их равновесия с ведущими минералами является начальным этапом, необходимым для познания условий их формирования. В настоящей работе приводятся результаты расчета равновесий подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с некоторыми карбонатными, сульфатными, хлоридными и алюмосиликатными минералами.

Подземные рассолы на изучаемой территории распространены повсеместно и залегают начиная с глубин 500 м [8, 12, 13], стратиграфически приурочены к отложениям рифея, венда, кембрия, ордовика, силура, перми и триаса. Подробно гидрогеология района рассмотрена в работах [8, 13–16]. Выборка исходных данных (128 проб) формировалась с учетом качества анализов, наличия в них необходимых для расчета данных и разнообразия химических типов вод, распространенных на изучаемой территории. Размещение скважин, из которых были отобраны пробы, показано на рис. 1.

Анализы, демонстрирующие наиболее характерные типы подземных рассолов, приведены в табл. 1. Данные следует считать достоверными, поскольку изучение одних и тех же проб проводилось одновременно в разных лабораториях и были получены схожие аналитические результаты. При этом в большинстве случаев пробоотбор шел с участием гидрогеологов и непосредственно на скважине замерялись быстро изменяющиеся компоненты, проводилась тщательная пробоподготовка и т.д. [1].

Краткая характеристика химического состава рассолов. Среди изученных проб чаще всего встречаются рассолы хлоридного натриевого, натриево-кальциевого, кальциево-натриевого, реже кальциевого и натриево-магниевого типов по классификации С.А. Щукарева с общей минерализацией от 107 до 528 г/дм³. Рассолы надсолевой гидрогеологической формации, как правило, слабые, крепкие, реже весьма

крепкие по классификации Е.В. Пиннекера, хлоридные натриево-кальциевые и кальциево-натриевые, характеризуются средними значениями генетических коэффициентов, которые указывают на смешение рассолов различных генетических типов. Инфильтрационные воды смешиваются здесь с крепкими рассолами соленосной формации, которые поступают в вышележащие комплексы благодаря межпластовым перетокам. На такую обстановку и указывает увеличение общей минерализации с глубиной. По величине коэффициента метаморфизации рассолы надсолевой формации можно считать средне-, а иногда сильнометаморфизованными (см. табл. 2).

Рассолы соленосной формации отличаются от подсолевых и надсолевых более высокими значениями минерализации, которая в некоторых случаях достигает 500–528 г/дм³. Чаще всего здесь встречаются рассолы хлоридного кальциевого и кальциево-магниевого, реже натриево-кальциевого состава.

По значению хлор-бромного и натрий-хлорного коэффициентов они относятся к седиментогенным. По величине кальций-хлорного коэффициента рассолы сильно-, реже слабометаморфизованные.

Минерализация рассолов подсолевой формации меняется в пределах от 138 до 433 г/дм³, в среднем составляя 236 г/дм³. По химическому типу доминируют рассолы хлоридные натриево-кальциевые и натриевые, иногда натриево-магниевого и кальциево-натриевого. Разброс значений хлор-бромного коэффициента достаточно велик. Большинство рассолов по значениям генетических коэффициентов можно отнести к седиментогенным, но в нескольких пробах содержания натрия настолько велики, что соотношение Cl/Br становится значительно больше 300. Вопрос происхождения рассолов подсолевой формации остается до конца не разгаданным. Для решения этой проблемы требуются дополнительные геохимические исследования, в первую очередь изотопного состава.

Методика проведения расчетов. Расчет равновесий в системе рассол – горная порода невозможен без привлечения методов численного физико-химического моделирования. По многим критериям для выполнения расчетов в данной работе был выбран программный комплекс HydroGeo. Его особенностями являются возможность выбора методов расчета активностей компонентов водного раствора [17] и наличие среди предложенных алгоритмов метода К.С. Питцера, разработанного специально для высокоминерализованных вод и рассолов. Для наибольшей достоверности расчеты проводились при пластовых условиях.

Генетические коэффициенты и коэффициенты метаморфизации подземных рассолов

Гидрогеологическая формация	Минерализация, г/дм ³	Cl/Br	Br/Cl*10 ⁻³	rNa/rCl	Ca/Cl	Sr/Cl*10 ⁻³
Надсолевая	108 – 364 257 (12)	52 – 1046 125 (14)	0,9 – 19,4 12,0 (14)	0,05 – 0,77 0,38 (15)	0,11 – 0,52 0,33 (15)	0,8 – 24,0 7,0 (12)
Соленосная	213 – 528 362 (74)	33 – 234 33 (63)	4,3 – 30,6 18,6 (63)	0,06 – 0,71 0,32 (74)	0,08 – 0,42 0,29 (74)	0,2 – 39,1 8,6 (55)
Подсолевая	138 – 433 236 (39)	18 – 1057 122 (35)	0,9 – 55,3 18,4 (35)	0,10 – 0,85 0,51 (39)	0,03 – 0,39 0,17 (39)	0,1 – 9,4 3,0 (26)

Примечание. В числителе – пределы значений, в знаменателе – средние значения, в скобках – число проб.

Основные результаты. В исследовании при калибровке системы были выбраны те минералы, которые наиболее часто встречаются в горных породах, составляющих изучаемый разрез [18–20]: карбонатные (кальцит, магнезит, доломит, стронцианит, сидерит), сульфатные (гипс, целестин), хлоридные (галит, сильвин) и некоторые алюмосиликаты.

Степень равновесия рассолов с карбонатными минералами приведена на рис. 2. Большая часть рассолов равновесна с кальцитом и доломитом. Точки, лежащие вне зоны насыщения, относятся к рассолам с минерализацией не более 300 г/дм³ и низкой величиной pH (3,2–5,3). Причиной таких низких значений pH является восстановление сульфат-иона до сероводорода в растворе, при котором неминуемо образуется соляная кислота [5].

Большинство точек, относящихся к рассолам соленосной формации, лежат в поле равновесия с кальци-

том и доломитом. Объясняется это тем, что рассолы соленосной формации обладают большей по отношению к подсолевым рассолам минерализацией и соответственно содержаниям кальция. Как видно из рис. 2, б и в, рассолы в большей степени насыщены доломитом, чем магнезитом. Это происходит потому, что произведение растворимости доломита ($\lg \Pi^{\circ} = -17,39$) значительно ниже, чем магнезита ($\lg \Pi^{\circ} = -8,03$).

На диаграмме степени насыщения стронцианитом (рис. 2, д) наблюдается значительное количество точек, лежащих в зоне равновесия, что связано с высокими концентрациями стронция в рассолах (в среднем 1,5 г/дм³ во всех изученных пробах). На рис. 2, г наблюдается больший разброс точек, чем на других диаграммах равновесия рассолов с карбонатными минералами. Здесь, возможно, имела место некоторая погрешность в определении содержания Fe²⁺.

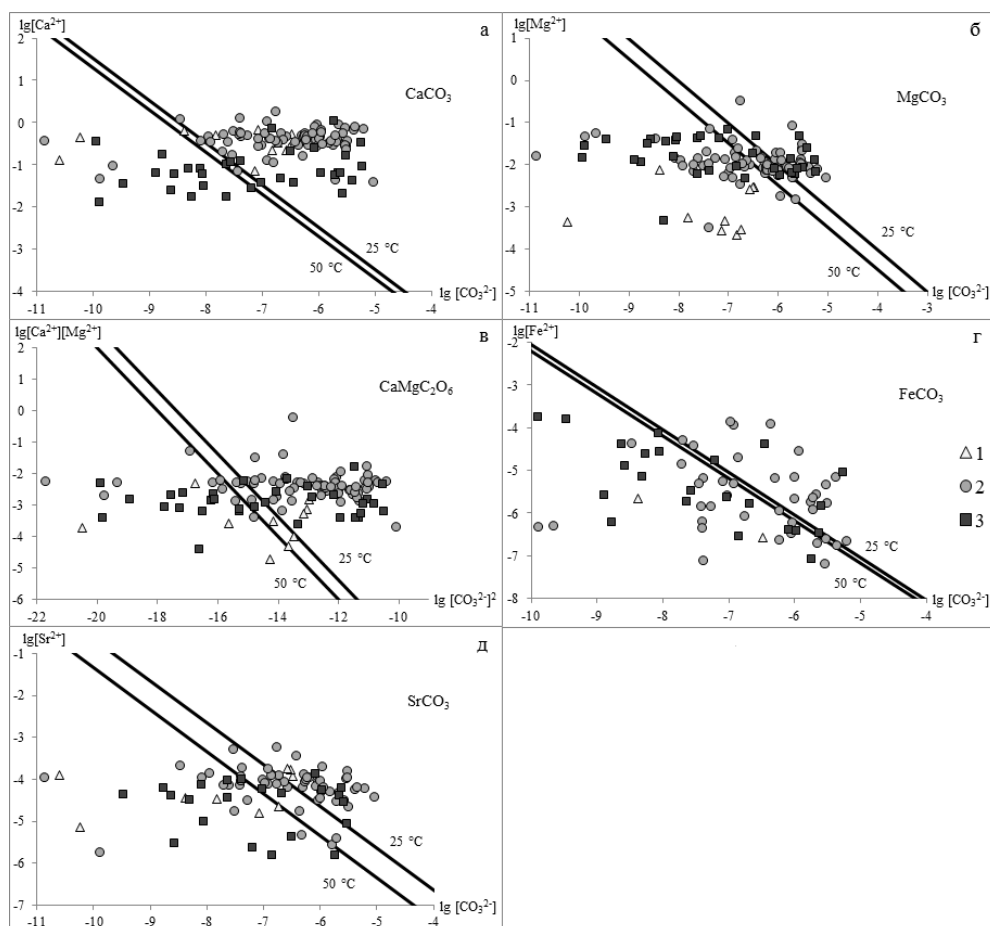


Рис. 2. Диаграммы степени насыщения рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций: а – кальцитом, б – магнезитом, в – доломитом, г – сидеритом, д – стронцианитом при температурах 25 и 50 °C и давлении 0,1 Мпа

Среди *сульфатных минералов* наиболее яркими представителями являются гипс и целестин (рис. 3). Наблюдаемая недонасыщенность сульфатными минералами обусловлена низким содержанием сульфат-иона в рассоле. По мере увеличения минерализации концентрация SO_4^{2-} падает. Крепкие хлоридные кальциевые рассолы чрезвычайно обеднены этим компонентом вплоть до

его полного отсутствия. Недонасыщенные рассолы растворяют гипс, поступающий в воды сульфат-ион окисляется в водах до сероводорода [5], вследствие чего и поддерживается наблюдаемая на графиках картина. Полоса точек вытянута вдоль линии насыщения, что свидетельствует о пограничном состоянии степени равновесия рассолов по отношению к гипсу.

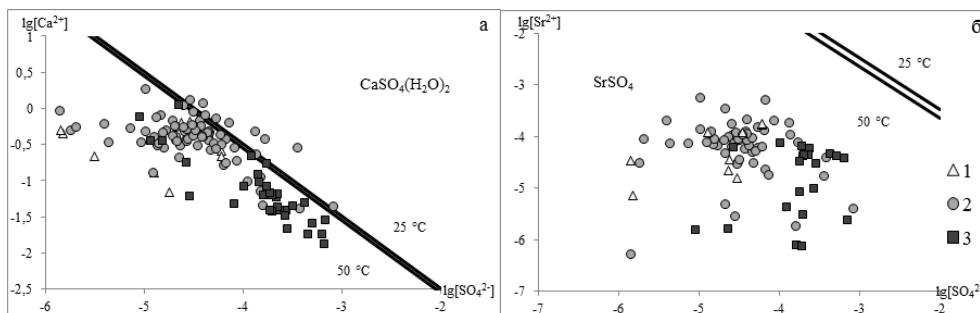


Рис. 3. Диаграммы степени насыщения рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций: а – гипсом, б – целестином при температурах 25 и 50 °C и давлении 0,1 Мпа

Степень равновесия рассолов с *хлоридными минералами* показана на рис. 4. Хлор является основным компонентом соленых вод и рассолов. Его количество увеличивается пропорционально степени минерализации. Максимальная концентрация хлора отмечается в рассолах соленосной формации, где водообмен наиболее затруднен. На диаграмме степени насыщения рассола галитом (рис. 4, а) видно, что равновесие с данным минералом наблюдается только в нескольких пробах, отнесенных по классификации С.А. Щукарева к хлоридному натриево-кальциевому и кальциево-натриевому типам.

По данным М.Б. Букаты [4, 21], практически все рассолы с минерализацией более 350 г/дм³ равновесны с галитом. Нашими исследованиями установлено, что степень равновесия рассолов с галитом растет с увеличением минерализации. Насыщенными по отношению к галиту оказались рассолы с минерализацией 377–527 г/дм³ и высокими содержаниями хлора и натрия. В пробах с высокой минерализацией, где кальций в значительной степени доминирует над натрием, равновесия с галитом не наблюдается. Равновесия с сильвинитом (рис. 4, б) в исследуемых пробах не обнаружено.

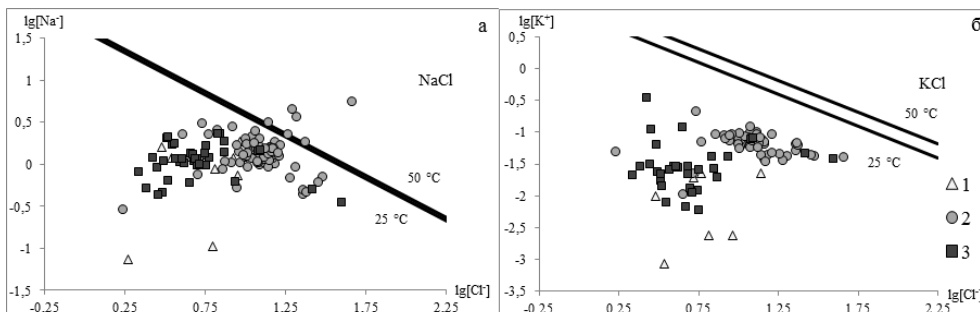


Рис. 4. Диаграммы степени насыщения рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций: а – галитом, б – сильвинитом при температурах 25 и 50 °C и давлении 0,1 Мпа

На рис. 5 показаны диаграммы степени насыщения рассолов с некоторыми *алюмосиликатными минералами*. Принцип построения комплексных диаграмм описан в работах [22, 23]. Как можно видеть по рисункам, несмотря на высокие концентрации растворенных веществ в рассолах и весьма длительное время их контактирования с горными породами, равновесие с отдельными минералами так и не было достигнуто (анортит и Mg-хлорит).

Диаграмма, иллюстрирующая соотношения в системе Si – Al – Ca – H₂O, показана на рис. 5, а. Разброс точек на диаграмме достаточно велик. Основная их масса располагается в полях устойчивости каолинита и Са-монтмориллонита. Несколько точек попадает в поле гиббсита. Равновесия с анортитом, как отмечалось выше, не выявлено. Процессы осаждения кальцита и, со-

ответственно, вывод кальция из раствора служат барьером для достижения равновесия с анортитом. Можно отметить закономерность, заключающуюся в том, что в зону насыщения каолинитом и Са-монтмориллонитом входят практически все точки, отнесенные к хлоридному кальциевому и кальциево-натриевому типам. Наиболее насыщены по отношению к кальциевым алюмосиликатам рассолы с высокой минерализацией, концентрацией кальция и кремния и повышенными значениями pH.

На рис. 5, б показана диаграмма, иллюстрирующая степень насыщения рассолов натриевыми минералами в системе Si – Al – Na – H₂O. Основная масса точек ложится в поля устойчивости каолинита, Na-монтмориллонита и альбита. Несколько точек попадает в поле гиббсита и всего одна – в поле анальцима. Глинистые

минералы выступают геохимическим барьером на пути установления равновесия с альбитом [24, 25], но в данном случае барьер преодолен и мы наблюдаем равно-

весие с альбитом в нескольких точках. К ним относятся рассолы с высокими рН и концентрациями натрия и кремния.

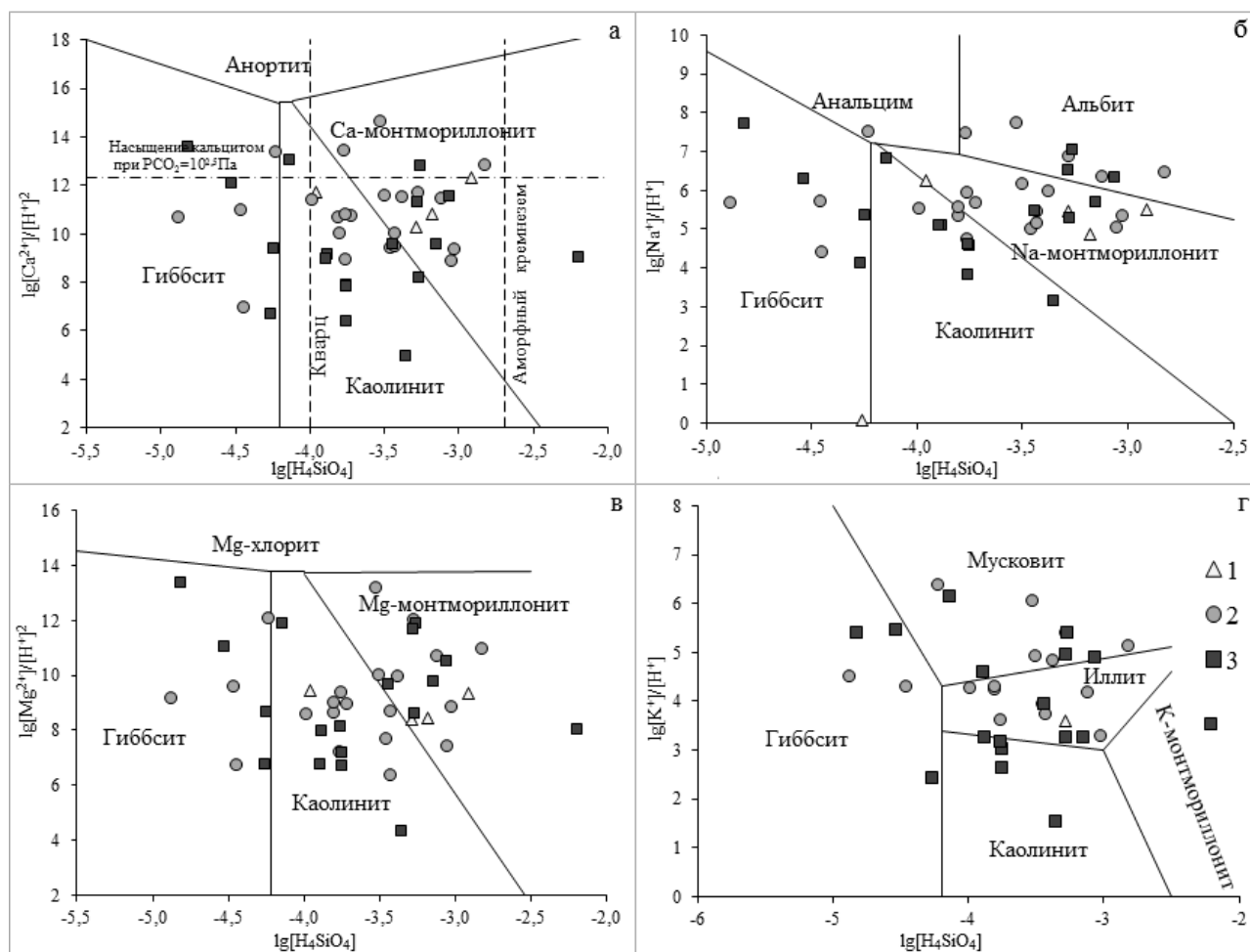


Рис. 5. Диаграммы стабильности в системах: Si – Al – Ca – H₂O (а), Si – Al – Na – H₂O (б), Si – Al – Mg – H₂O (в), Si – Al – K – H₂O (г) при 25°C и давлении 0,1 МПа

В системе Si – Al – Mg – H₂O показана степень насыщения подземных рассолов магниевыми минералами (рис. 5, в). Большинство точек располагается в полях устойчивости каолинита и Mg-монтмориллонита, меньшее количество точек – в поле гиббсита. Равновесия с Mg-хлоритом не наблюдается ни в одной пробе.

Исследование равновесия подземных рассолов с калиевыми минералами показано на диаграмме стабильности в системе Si – Al – K – H₂O. Большая часть точек попадает в поле устойчивости мусковита и иллита, в меньшей части проб достигается равновесие только с гиббситом и каолинитом, и всего в одной пробе наблюдается равновесие с K-монтмориллонитом.

На равновесие рассолов с алюмосиликатными минералами влияет их минерализация, концентрации кальция, натрия, магния, калия, кремния и величина рН.

Выводы. Изучение степени равновесия подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с карбонатными минералами показало, что рассолы наиболее равновесны с кальцитом и доломитом. Недонасыщение рассолов карбонатами, как пра-

вило, связано с низкими значениями рН. Равновесие рассолов с гипсом наблюдается не часто ввиду низких содержаний SO_4^{2-} в пробах, связанных с восстановлением его до сероводорода. Насыщение рассолов галитом до степени равновесия наблюдается только в пробах с минерализацией более 370 г/дм³ и высокими содержаниями натрия и хлора. Изучаемые рассолы равновесны с гидроксидами (гиббсит), слюдами (мусковит) и глинами (каолинит, иллит, монтмориллонит), но неравновесны с первичными алюмосиликатными минералами.

Проведенный анализ подтверждает выводы, сделанные М.Б. Букаты [4], который считал, что основным фактором, контролирующим степень насыщения рассолов первичными алюмосиликатами, является щелочной резерв, определяемый в данных условиях степенью обогащения раствора CO₂ и текущим состоянием карбонатной системы.

Таким образом, система подземный рассол – горная порода является равновесно-неравновесной, что определяет непрерывность взаимодействия горных пород с водой, осаждение одних минералов и растворение других. Аутигенное минералообразование кон-

тролирует рост концентрации катионов в растворе, поэтому рассолы продолжают растворять первичные алюмосиликатные минералы. Установлено, что, несмотря на высокие концентрации растворенных веществ, длительное время контактирования рассолов с

горными породами, они никогда не достигают равновесия с первичными алюмосиликатами. Главными причинами этого являются вторичное минералообразование и нейтрализация щелочности минеральными и органическими кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиннекер Е.В. Рассолы Ангара-Ленского артезианского бассейна. М. : Наука, 1966. 332 с.
2. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М. : Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод (Теоретические, прикладные и экологические аспекты). М. : Наука, 2004. 677 с.
4. Букаты М.Б. Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 5. С. 750–763.
5. Шварцев С.Л. Источники кальция, стронция и бария крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа // Геология и геофизика. 1973. № 6. С. 23–30.
6. Шварцев С.Л. Химический состав и изотопы стронция рассолов Тунгусского бассейна в связи с проблемой их формирования // Геохимия. 2000. № 11. С. 1170–1184.
7. Алексеев С.В. Криогидрогеологические системы Якутской алмазоносной провинции. Новосибирск : Гео, 2009. 319 с.
8. Вожов В.И. Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Новосибирск : СНИИГТиМС, 2006. 209 с.
9. Басков Е.А. Минеральные воды и палеогидрогеология Сибирской платформы // Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. Т. 254. М. : Недра, 1977. 148 с.
10. Анциферов А.С. Гидрогеология древнейших толщ Сибирской платформы. М. : Недра, 1989. 176 с.
11. Шварцев С.Л., Пиннекер Е.В., Перельман А.И. и др. Основы гидрогеологии. Т. 3: Гидрогеохимия. Новосибирск : Наука, 1982. 286 с.
12. Вожов В.И. Гидрогеологические условия месторождений нефти и газа Сибирской платформы. М. : Недра, 1987. 204 с.
13. Гидрогеология нефтегазоносных областей Сибирской платформы / под ред. В.И. Вожова. Новосибирск, 1982. 136 с.
14. Вожов В.И. Подземные воды Тунгусского бассейна. М. : Недра, 1977. 104 с.
15. Букаты М.Б. Гидрогеологическое строение западной части Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2009. № 11. С. 1201–1217.
16. Сидкина Е.С. Гидрогеологические условия юго-западной части Тунгусского бассейна // Известия ТПУ. 2011. № 1, т. 319. С. 183–186.
17. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. М. : ВНТИЦ, 2005. 7 с.
18. Мельников Н.В., Килина Л.И., Воробьев В.Н. и др. Геология и нефтегазоносность Лено-Тунгусской провинции // Труды СНИИГТиМСа. М. : Недра, 1977. Вып. 228. 205 с.
19. Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. Геология нефти и газа Сибирской платформы. М. : Недра, 1981. 552 с.
20. Филиппов Ю.А. Геологическое строение рифейских прогибов западной части Сибирской платформы // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2011. № 4. С. 30–47.
21. Букаты М.Б., Шварцев С.Л. Равновесие высокоминерализованных подземных рассолов с эвапоритовыми минералами // Советская геология. 1983. № 8. С. 114–123.
22. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М. : Мир, 1968. 368 с.
23. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М. : Мир, 1985. 440 с.
24. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода : в 5 т. Т. 1: Система вода – порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / под ред. С.Л. Шварцева. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. 244 с.
25. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика. 1991. № 12. С. 16–50.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 6 июня 2012 г.