

На правах рукописи

*Сидкина*

Сидкина Евгения Сергеевна

**ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
ТУНГУССКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАСЕЙНА**

Специальность 25.00.07 Гидрогеология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

**Томск - 2013**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор геолого-минералогических наук, профессор Степан Львович Шварцев

**Официальные оппоненты:**

Алексеев Сергей Владимирович, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт земной коры СО РАН, заведующий лабораторией гидрогеологии

Силкина Татьяна Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, открытое акционерное общество «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа», заведующий сектором мониторинга гидродинамических исследований скважин

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень

Защита диссертации состоится 28 июня 2013 г. в 16<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 2а, строение 5, 20 корпус, 504 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан « 27 » мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.г.-м.н.



Лепокурова Олеся Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В связи с развитием нефтегазодобывающего комплекса в Красноярском крае особенный интерес приобретают вопросы изучения геохимии подземных рассолов Тунгусского артезианского бассейна (ТАБ), соленость которых местами превышает  $500 \text{ г/дм}^3$ , а в солевом составе преобладают хлориды кальция и натрия. Новые данные о закономерностях распространения рассолов и особенностях их химического состава необходимы при поисково-разведочных и эксплуатационных работах на полезные ископаемые в данном регионе. При вводе в эксплуатацию месторождений нефти остро встают вопросы утилизации попутно добываемых с нефтью рассолов и промышленных стоков в водоносные комплексы. Для этого необходимо тщательное изучение геохимии пластовых рассолов с целью определения их совместимости с закачиваемыми. Поскольку крепкие рассолы содержат высокие концентрации брома, стронция, лития и других компонентов, они представляют собой интерес как исключительно перспективное поликомпонентное гидроминеральное сырье.

**Цель работы** - изучение геохимии подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна, их генезиса и механизмов формирования состава.

### **Основные задачи исследования:**

- 1) выявление основных закономерностей распространения рассолов по площади и глубине, особенностей их химического состава;
- 2) изучение степени равновесия рассолов с ведущими минералами вмещающих пород;
- 3) исследование геохимии брома, стронция и лития в подземных рассолах изучаемой территории;
- 4) определение генетических типов рассолов;
- 5) выявление механизмов формирования химического состава подземных рассолов.

**Исходные материалы и методика исследований.** Исходными материалами для работы послужили исследования автора базы данных геолого-гидрогеологической информации по Сибирской платформе, содержащей материалы исследований лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов ТФ ИНГГ СО РАН и фондовых материалов.

Исследование химического состава основано на обработке более 1000 анализов проб подземных вод и рассолов. При изучении состава водорастворенных газов использовано 123 пробы. Анализы выполнялись в основном в лабораториях СНИИГГиМС, НИ ТПУ, ЕНГГ и ВНИГРИ. В работе обработаны гидродинамические и гидротермические данные: 927 замеров температур по 190 скважинам и 679 пластовых давлений по 218 скважинам. При обработке информации использовались Microsoft Office Access и Excel, построение карт осуществлялось с помощью пакета

программ ArcGIS. Финальная обработка графического материала осуществлялась при помощи программного продукта Corel Draw. Расчет равновесия подземных рассолов с горными породами проведен с помощью программного комплекса HydroGeo (разработчик М.Б. Букаты, 2005). Для верификации полученных результатов выборочно был проведен расчет активностей компонентов водного раствора с помощью программного продукта HCh (разработчик Шваров Ю.В., 1996).

**Научная новизна.** Автором выявлены основные закономерности распространения рассолов, изменения их минерализации и химических типов по глубине и площади. Впервые для данной территории построены карты минерализации рассолов для каждого водоносного комплекса соленосной и подсолевой формаций.

Впервые детально изучена степень равновесия рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с породообразующими минералами вмещающих пород: карбонатными (кальцит, магнезит, доломит, стронцианит, сидерит), сульфатными (ангидрит, гипс, целестин), хлоридными (галит, сильвин) и некоторыми алюмосиликатами (гиббсит, каолинит, мусковит, иллит, альбит, монтмориллониты, анортит и др. Впервые построены карты содержания стронция, брома и лития для каждого водоносного комплекса, что позволило более детально изучить геохимию этих элементов в подземных рассолах исследуемого региона.

Для определения генезиса подземных рассолов применены современные критерии. Результаты анализа показали, что в регионе развиты инфильтрационные, седиментационные и рассолы смешения. Оценка степени метаморфизации рассолов проводилась с помощью новейшей методики, учитывались различные направления метаморфизации, связанные с накоплением в рассолах кальция, стронция и брома. Выявлены основные механизмы, факторы и процессы формирования химического состава подземных рассолов. Особое внимание уделено происхождению уникальных хлоридных кальциевых рассолов.

**Практическая значимость и реализация работы.** Полученные данные могут быть использованы научными и производственными организациями при проведении геологоразведочных работ в Красноярском крае на полезные ископаемые, в том числе нефть и газ. Детальное изучение геохимии основных промышленно ценных компонентов (литий, бром, стронций) необходимо при оценке запасов гидроминерального сырья, в качестве которого могут выступать подземные рассолы ТАБ. Кроме того комплексный анализ химического состава обязателен для дальнейшего изучения совместимости закачиваемых подтоварных и сточных вод с пластовыми.

Материалы исследований использованы при выполнении работ в рамках научного проекта СО РАН VII.59.3.2. «Физико-химическое

моделирование гидрогеохимических процессов в системе «осадочные породы – скопления углеводородов – вода» в верхнепротерозойско-кембрийском осадочном бассейне Сибирской платформы» за 2010 - 2012 годы, а также в процессе работы над интеграционным проектом № 110 «Гидроминеральные ресурсы Сибири и сопредельных территорий, рудогенерирующий потенциал, новые технологии комплексной переработки, экологическая безопасность», выполняемых в ТФ ИНГГ СО РАН. Материалы диссертации внедрены в учебный процесс кафедры ГИГЭ ИПР ТПУ.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались на научно-практическом семинаре на кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии ИПР НИ ТПУ, на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2010, 2012, 2013), первой Всероссийской конференции молодых ученых, посвященной памяти В.А. Мироненко (Санкт-Петербург, 2010), VI Сибирском форуме недропользователей и предприятий ТЭК «Нефть, газ, геология, экология» (Томск, 2010), Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию кафедры ГИГЭ ТПУ (Томск, 2010), Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Томск, 2012).

**Публикации.** Основные результаты проведенной работы изложены в 12 статьях, в том числе в 3-х статьях, опубликованных в журналах, включенных в перечень ВАК.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (более ста наименований). Объем работы 158 страниц, включая 48 рисунков и 18 таблиц.

Исследования по теме диссертации выполнялись в ТПУ и ТФ ИНГГ СО РАН.

В процессе работы над диссертацией автор обращался за советами и консультациями к докторам геолого-минералогических наук В.К. Попову, Е.М. Дутовой и Н.М. Рассказову кандидатам геолого-минералогических наук Д.А. Новикову, Н.С. Трифонову, К.И. Кузеванову. Автор благодарен профессору М.Б. Букаты за наставления и обсуждение первоначального плана диссертационного исследования. За поддержку и советы при выполнении работы автор выражает признательность коллективам кафедры ГИГЭ ИПР НИ ТПУ и ТФ ИНГГ СО РАН. Отдельную благодарность за ценные советы автор выражает доктору химических наук Б.Н. Рыженко, заведующему лабораторией ГЕОХИ РАН, где автор проходил научную стажировку в 2011 году.

Особую благодарность за ценные наставления и советы, замечания и рекомендации автор выражает своему научному руководителю доктору геолого-минералогических наук, профессору С.Л. Шварцеву.



возраст отложений, высокая литификация и метаморфизация пород, наличие солей, длительных перерывов в осадконакоплении, интенсивный трапповый магматизм, широкое развитие многолетней мерзлоты, крепкие хлоридные кальциевые рассолы. Подробно геологическое строение территории описано во второй главе диссертационной работы.

В предложенной М.Б. Букаты (2009) гидрогеологической стратификации западных районов Сибирской платформы весь разрез осадочного чехла подразделяется на три формации: надсолевою, соленосную и подсолевою, включающие 13 водоносных комплексов. Надсолевая гидрогеологическая формация включает в себя палеоген-четвертичный, верхнепалеозойско-триасовый, среднепалеозойский, ордовикский и надсолевой (Є) комплексы, соленосная – ангарско-литвинцевский, булайский, бельский и усольский, подсолевая – карбонатный (V – Є<sub>1</sub>), терригенно-сульфатно-карбонатный (V), терригенный (V) и рифейский. Подробно гидрогеологические условия территории описаны в третьей главе диссертации.

Подземные воды и рассолы, распространенные в осадочном чехле, разнообразны по величине общей минерализации, рН, химическому и газовому составу. Проведенный анализ имеющихся данных позволил разделить все воды и рассолы, залегающие в разрезе изучаемой территории на несколько типов, представленных в табл. 1. Разделение вод и рассолов на химические типы проводилось по классификации С.А. Шукарева.

Минерализация и химический состав подземных вод и рассолов надсолевой гидрогеологической формации в основном зависит от геохронологической обстановки, интенсивности водообмена и восходящей миграции из нижележащих водоносных горизонтов. Надмерзлотные воды являются пресными, залегают непосредственно на многолетнемерзлых породах, являющихся водоупором. Источником их питания являются атмосферные осадки и воды таяния мерзлых пород. Большую часть года они находятся в твердом состоянии. Среди подмерзлотных вод встречаются пресные, солоноватые и соленые воды. В самых верхних горизонтах на глубинах в среднем до 200 м залегают пресные околонеутральные воды HCO<sub>3</sub> Ca, Ca-Mg, Ca-Na состава, сменяющиеся ниже по разрезу солоноватыми водами HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, реже HCO<sub>3</sub>-Cl Ca, Ca-Na и Na-Ca состава. В составе водорастворенных газов пресных и солоноватых вод преобладают кислород и азот. Ниже залегают соленые воды все без исключения хлоридные, преимущественно натриевые, по величине рН нейтральные. Солоноватые и соленые воды пользуются наибольшим распространением в отложениях триаса, перми, ордовика и силура, соленые встречаются в верхнекембрийских отложениях при залегании их на небольших глубинах (в среднем до 500-600 м). Слабые и крепкие рассолы встречаются на севере территории (Сурингдаконский

**Таблица 1. Типы подземных вод и рассолов**

Формация	Комплекс	Возраст	Минерализация, г/дм <sup>3</sup>	pH	Преобладающие химические типы	Содержание			Состав водорастворенных газов
						Br <sup>-</sup> , г/дм <sup>3</sup>	Sr <sup>2+</sup> , г/дм	Li <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	
надсолевая	Палеоген-четвертичный	Р, N, Q	пресные <u>0,04 – 0,7</u> 0,4 (27)	<u>6,2 – 8,8</u> 7,2 (27)	HCO <sub>3</sub> -Ca, Ca-Na, Ca-Mg	<u>0,001 – 0,02</u> 0,005 (15)	<u>0,0007 – 0,002</u> 0,001 (6)	<u>0,01 – 0,1</u> 0,04 (6)	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
	Верхнепалеозойско-триасовый, ордовикский	Т, Р, S, O	солончатые <u>1,3 – 9,5</u> 4,0 (17)	<u>5,0 – 8,0</u> 7,0 (17)	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Ca, Ca-Na Cl-HCO <sub>3</sub> Na-Ca	<u>0 – 0,1</u> 0,02 (19)	-	-	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
	Надсолевой	Є <sub>2-3</sub>	соленые <u>10 – 48</u> 26 (19)	<u>6,0 – 8,0</u> 7,0 (19)	Cl-Na, Ca-Na, Na-Ca	<u>0 – 0,8</u> 0,13 (32)	<u>0,002 – 0,2</u> 0,07 (6)	<u>0 – 3</u> 1,1 (7)	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
			слабые рассолы <u>52 – 145</u> 93 (17)	<u>5,3 – 7,9</u> 6,9 (17)	Cl-Na, Na-Ca	<u>0,02 – 1,4</u> 0,37 (15)	<u>0,002 – 0,3</u> 0,08 (5)	<u>0,5 – 2,0</u> 1,0 (5)	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
			крепкие и весьма крепкие <u>155 – 376</u> 286 (58)	<u>3,0 – 7,0</u> 5,1 (58)	Cl-Ca-Na, Ca	<u>0,1 – 5,3</u> 2,38 (63)	<u>0,3 – 3,4</u> 1,4 (12)	<u>1,7 – 183,0</u> 84 (8)	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S
соленосная	Ангарско-литвинцевский, Булайский, Бельский, Усольский	Є <sub>1</sub>	крепкие, весьма крепкие и предельно насыщенные рассолы <u>91 – 527</u> 341 (245)	<u>3,9 – 6,6</u> 4,9 (245)	Cl-Ca, Ca-Na	<u>0,3 – 9,3</u> 3,5 (327)	<u>0,6 – 9,5</u> 2,7 (118)	<u>53 – 476</u> 233 (79)	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S
подсолевая	Карбонатный	V-Є <sub>1</sub>	крепкие, реже весьма крепкие рассолы <u>111 – 432</u> 248 (305)	<u>2,3 – 6,6</u> 5,1 (305)	Cl-Na-Ca, Ca-Na	<u>0,2 – 7,0</u> 2,7 (480)	<u>0,3 – 5,7</u> 1,3 (175)	<u>22 – 287</u> 60 (126)	CH <sub>4</sub> + TV H <sub>2</sub> S
	Терригенно-сульфатно-карбонатный, Терригенный	V							
	Рифейский	R							

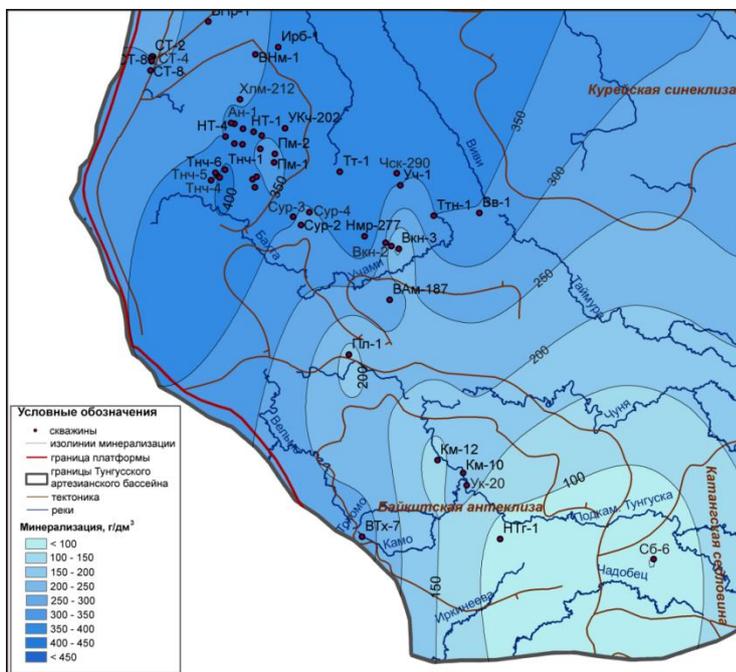
Примечание: в числителе – пределы значений, в знаменателе – средние, в скобках – количество проб.

выступ, Курейская синеклиза) на глубинах начиная с 300 м в отложениях триаса, перми, силура, ордовика, наибольшим распространением пользуются в отложениях кембрия. По химическому составу они хлоридные с переменным катионным составом с величиной рН 5,3 – 7,9. Весьма крепкие рассолы, как правило, встречаются на глубинах ниже 1100 м, исключение составляют рассолы, обнаруженные на глубине около 500 м на северо-западе территории (Сурингдаконский выступ). По составу они Cl Ca или Ca-Na, по величине рН слабокислые. В составе газов соленых вод и рассолов с минерализацией до 320 г/дм<sup>3</sup> преобладают N<sub>2</sub> ( в среднем 38 об. %) и CH<sub>4</sub> (58 об. %), а в весьма крепких рассолах к ним добавляются CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S.

Рассолы соленосной формации имеют наибольшую минерализацию, достигающую 525 г/дм<sup>3</sup>. По составу они Cl Ca, встречаются Ca-Na и Na-Ca, по величине рН преобладают кислые и слабокислые, реже встречаются нейтральные. В составе газов преобладают N<sub>2</sub> (42 об. %), CH<sub>4</sub> (32 об. %), CO<sub>2</sub> (18 об. %), высоко содержание H<sub>2</sub>S (в среднем 2 об. % при максимальном 10,6 об. %).

Минерализация рассолов подсолевой формации в среднем составляет 248 г/дм<sup>3</sup>, в редких случаях она достигает 432 г/дм<sup>3</sup>. Преобладают Cl Ca-Na и Na-Ca рассолы, в карбонатном комплексе часто встречаются Ca-Mg и Na-Mg типы. Эти рассолы в основном кислые (рН от 2,3 до 6,0). Среди водорастворенных газов преобладают CH<sub>4</sub> (в среднем 63 об. %), его гомологи (8 об. %) и N<sub>2</sub> (24 об. %).

Для изучения изменчивости солености подземных рассолов данной территории по площади были построены карты общей минерализации для каждого гидрогеологического комплекса (рис. 2). В работе подробно описан химический состав каждого комплекса (глава 3). Наибольшей минерализацией отличаются рассолы, залегающие в северо-западной части территории, наименьшей — рассолы, залегающие на территории Байкитской антеклизы. Такая тенденция прослеживается во всех



**Рис. 2. Схематическая карта общей минерализации рассолов ангарско-литвинцевского комплекса (Є<sub>1</sub> an) западной части Тунгусского артезианского бассейна**

водоносных комплексах, что вероятно связано с уменьшением мощности солей с севера на юг (Геология..., 1981).

Подводя итог, следует отметить, что наибольшей минерализацией обладают седиментационные рассолы Cl-Ca состава, залегающие в соленосной гидрогеологической формации. Менее минерализованные рассолы, как правило, являются Cl Ca-Na или Na-Ca, слабые рассолы и соленые воды – Cl Na.

В составе водорастворенных газов отмечена принципиальная смена газов воздушного происхождения газами биохимического происхождения с увеличением глубины. Так в верхних горизонтах преобладают азот, кислород, затем наблюдается увеличение доли сероводорода и углекислого газа. В глубоких горизонтах преобладает метановый состав газа.

### **Второе защищаемое положение.**

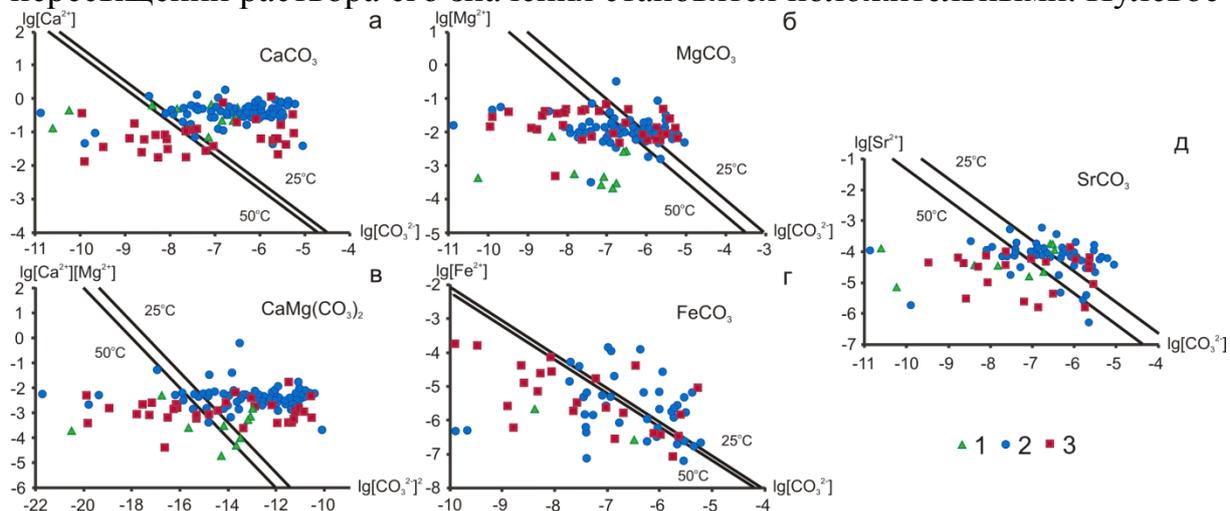
*Подземные рассолы западной части Тунгусского артезианского бассейна равновесны с доломитом, кальцитом, ангидритом, гипсом, гиббситом и другими гидроокислами, каолинитом, иллитом, монтмориллонитами. Наиболее крепкие Cl-Ca рассолы равновесны со стронцианитом, сидеритом, а рассолы с рН более 6,0 - с мусковитом и альбитом. Несмотря на высокую соленость и длительное время взаимодействия с вмещающими породами они неравновесны с первичными алюмосиликатными минералами (анортит, диопсид, оливин, пренит и др.).*

Расчет активностей компонентов водного раствора проводился с помощью программного комплекса HydroGeo (Букаты, 2005). Критерием для выбора данного программного продукта является возможность расчета активностей с применением алгоритма К.С. Питцера (1992), разработанного специально для высокоминерализованных вод и рассолов.

При настройке модели в систему были включены основные компоненты раствора ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), комплексные соединения ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgHCO}_3^-$ ,  $\text{CaOH}^-$  и другие), в которые наиболее часто связываются вышеперечисленные элементы, и минералы, наиболее распространенные в разрезе изучаемой территории.

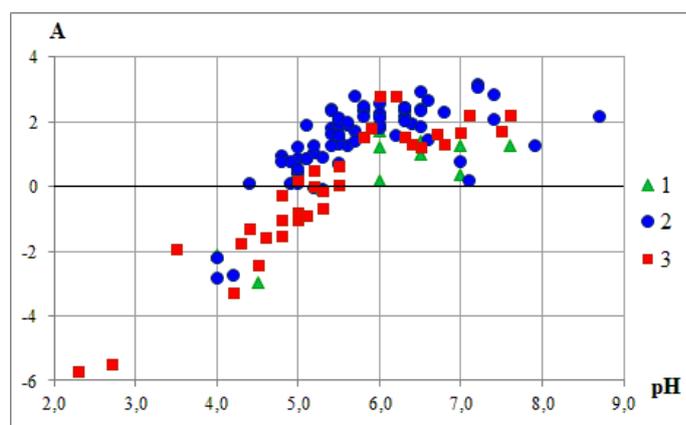
Проведенными расчетами установлено, что большая часть рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна равновесна с *карбонатными минералами* (рис. 3). Исключение составляют только особо кислые рассолы с величиной рН (3,2 – 5,3). Хотя часть точек на диаграммах равновесия с карбонатами лежит вне зоны насыщения, мы считаем, что в пластовых условиях они все насыщены к этим минералам. Основанием для такого заключения служит тот факт, что неравновесными являются только кислые рассолы (рис. 4), содержащие повышенное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ . Если учесть, что ион  $\text{SO}_4^{2-}$  является продуктом

окисления, что возможно только в окислительной среде, то становится очевидно, что высокая их кислотность – результат окислительных процессов, протекавших после отбора проб. По мере насыщения раствора солями индекс неравновесности ( $A = \lg Q/K$ , где  $Q$  – квотант реакции;  $K$  – константа реакции) растет от отрицательных значений до нуля. При пересыщении раствора его значения становятся положительными. Нулевое



**Рис. 3. Степень 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 °С и давлении 0,1 МПа**

значение характеризует равновесие с солью или минералом (Шварцев, 2005). На рисунке 4 показано, как влияет величина рН на степень насыщения рассолов карбонатными минералами на примере кальцита. При значении рН 3,2 – 5,3 рассолы недонасыщены по отношению к кальциту, при увеличении рН индекс насыщения растет от 0 до 4, что указывает на перенасыщенность рассолов карбонатами.

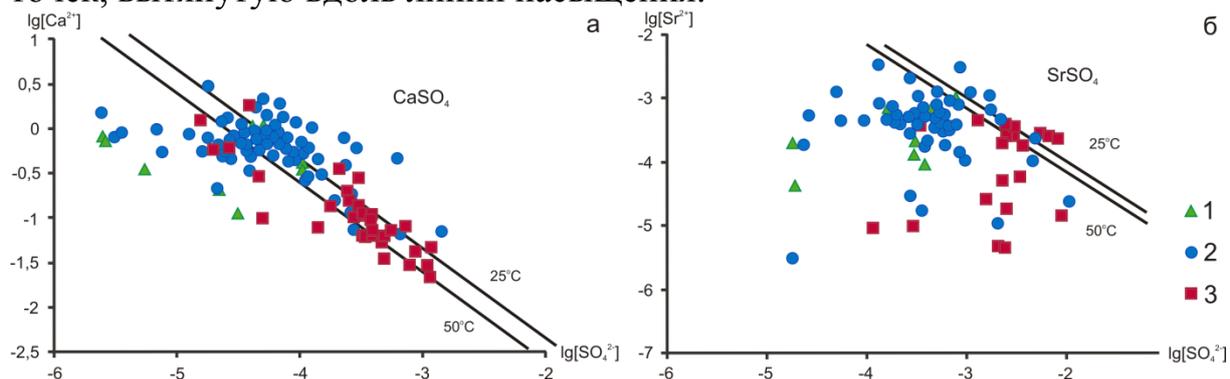


**Рис. 4. Зависимость индекса неравновесности А для кальцита от рН рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций**

Аналогичная картина наблюдается при расчете индексов насыщения рассолов другими карбонатными минералами.

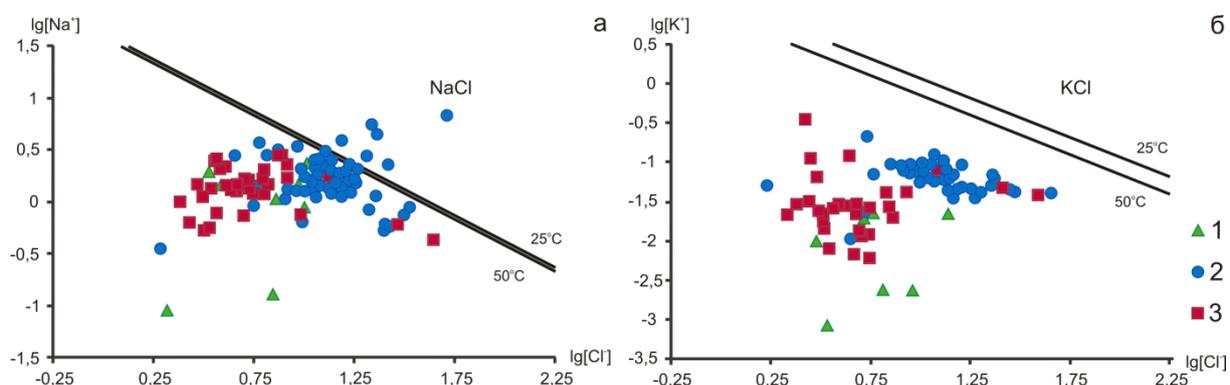
Среди *сульфатных минералов* наиболее яркими представителями являются ангидрит и целестин. Большинство подземных рассолов изучаемой территории равновесны с ангидритом, по отношению к целестину

насыщена их меньшая часть (рис. 5). С ростом минерализации снижается концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  вплоть до его полного отсутствия и растет содержание  $\text{Ca}^{2+}$ , которое достигает в нескольких пробах  $100 \text{ г/дм}^3$ . Сульфат-ион, содержащийся в рассолах, восстанавливается до сероводорода с последующим его удалением из системы (Шварцев, 1973), вследствие чего и возникает равновесно-неравновесное состояние системы и постоянное растворение гипса, ангидрита и других сульфатных минералов. Поэтому мы наблюдаем на диаграмме насыщения рассолов ангидритом полосу точек, вытянутую вдоль линии насыщения.



**Рис. 5. Степень насыщения рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций: а - гипсом, б - целестином при температурах 25 и 50 °С и давлении 0,1 МПа**

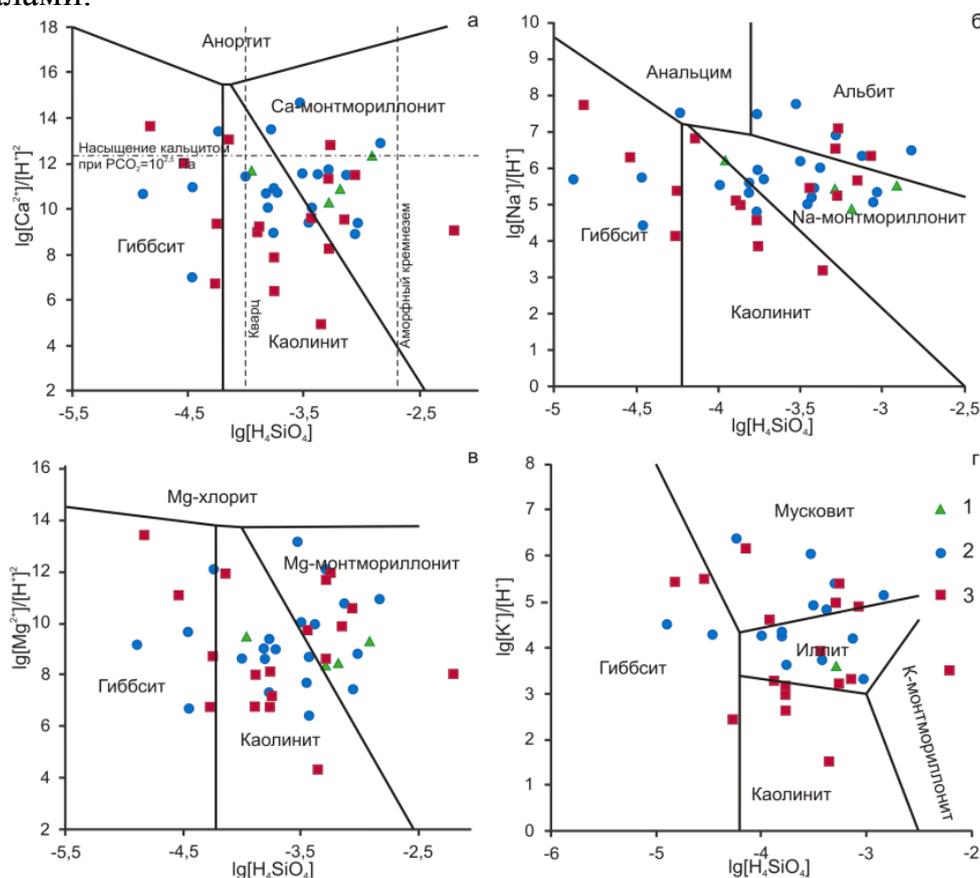
Степень равновесия рассолов с *хлоридными минералами* показана на рис. 6. На этой диаграмме видно, что равновесие с галитом наблюдается только в нескольких пробах, отнесенных по классификации С.А. Щукарева к Cl Na-Ca и Ca-Na типам, с минерализацией более  $360 \text{ г/дм}^3$  и высокими содержаниями хлора ( $235 - 326 \text{ г/дм}^3$ ) и натрия ( $64 - 100 \text{ г/дм}^3$ ). В пробах с высокой минерализацией, где кальций в значительной степени доминирует над натрием, равновесие с галитом не установлено. По отношению к сильвину, карналлиту, тахигидриту, бишофиту подземные рассолы изучаемой территории неравновесны.



**Рис. 6. Степень насыщения рассолов надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций: а - галитом, б - сильвином при температурах 25 и 50 °С и давлении 0,1 МПа**

Несмотря на длительное время взаимодействия исследуемых рассолов с горными породами, равновесие с первичными алюмосиликатными минералами не наблюдается. К этому группе относятся: анортит, диопсид, оливин, пренит. В тоже время рассолы равновесны с гиббситом и другими гидроксидами, каолинитом, иллитом, Са- и Na-монтмориллонитами, иногда с мусковитом и альбитом (рис. 7).

На степень равновесия рассолов с алюмосиликатными минералами влияет их минерализация, содержания Са, Na, Mg, K, Si и величина pH, определяемая в данных условиях степенью обогащения раствора CO<sub>2</sub> и текущим состоянием карбонатной системы. Вторичное минералообразование (карбонаты, глины и др.) выступает барьером на пути установления равновесия с первичными алюмосиликатными минералами.



**Рис. 7. Диаграммы равновесия рассолов с основными алюмосиликатными минералами при 25 °С и давлении 0,1 Мпа: (а) - система Si – Al – Ca – H<sub>2</sub>O, (б) - система Si – Al – Na - H<sub>2</sub>O, (в) - система Si – Al – Mg - H<sub>2</sub>O, (г) - система Si – Al – К - H<sub>2</sub>O**

Проведенный анализ показал, что система подземный рассол - горная порода, несмотря на высокую соленость первых и их длительное взаимодействие с минералами, сохраняет равновесно-неравновесное состояние, что определяет непрерывность взаимодействия ее компонентов и соответственно непрерывность эволюции состава подземных рассолов.

### Третье защищаемое положение.

*Крепкие хлоридные кальциевые рассолы являются результатом геологически длительного взаимодействия седиментационных вод с сульфатными, карбонатными и алюмосиликатными минералами, обусловленного равновесно-неравновесным состоянием системы вода-порода, строго направленным характером ее эволюции и концентрированием наиболее подвижных в формирующейся геохимической среде элементов.*

Рассолы западной части Тунгусского артезианского бассейна по общепринятым генетическим коэффициентам можно разделить на два типа: инфильтрационные с преобладанием в их составе хлоридов натрия и седиментационные с преимущественно хлоридным кальциевым составом. Существуют также рассолы смешения этих двух типов – хлоридные натриево-кальциевые, кальциево-натриевые, натриево-магниевые и другие.

В надсолевой гидрогеологической формации распространены инфильтрационные рассолы со значениями генетических коэффициентов: Cl/Br от 305 до 1046, в среднем 680; rNa/rCl 0,55 – 1,02 (табл. 2). Инфильтрационные рассолы в отложениях триаса, перми, карбона, реже девона и силура на территории северной части Байкитской антеклизы (Куломбинская площадь), южной части Курейской синеклизы (Кирамкинская и Аллюнская площади), восточной части Сурингдаконского выступа и сопредельных территорий (площади Большепорожская, Восточно-Ногинская, Кочумдекская, Усть-Кочумдекская, Бахтинская, профиль Виви-Тутончана).

**Таблица 2. Генетические коэффициенты и коэффициенты метаморфизации подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна**

<i>Гидрогеол. формация</i>	<i>Генезис</i>	<i>M, г/дм<sup>3</sup></i>	<i>Cl/Br</i>	<i>rNa/rCl</i>	<i>Ca/Cl</i>	<i>Sr/Cl*10<sup>3</sup></i>
Надсолевая	инфильтрационные	$\frac{93-271}{172 (17)}$	$\frac{305-1279}{680}$	$\frac{0,55-1,02}{0,85}$	$\frac{0,003-0,25}{0,14}$	-
	седиментационные	$\frac{108-364}{257 (25)}$	$\frac{52-252}{125}$	$\frac{0,05-0,77}{0,38}$	$\frac{0,11-0,52}{0,27}$	$\frac{0,8-24,0}{7,0}$
Соленосная	седиментационные	$\frac{213-528}{362 (74)}$	$\frac{33-234}{90}$	$\frac{0,06-0,71}{0,32}$	$\frac{0,1-0,42}{0,29}$	$\frac{0,2-39,1}{8,6}$
Подсолевая	древние инфильтрационные	$\frac{112-281}{222 (14)}$	$\frac{335-521}{404}$	$\frac{0,5-0,9}{0,75}$	$\frac{0,04-0,25}{0,1}$	$\frac{0,05-8,5}{3,0}$
	седиментационные	$\frac{138-433}{236 (39)}$	$\frac{18-243}{122}$	$\frac{0,10-0,72}{0,51}$	$\frac{0,08-0,39}{0,17}$	$\frac{0,1-9,4}{3,0}$

Примечание: в числителе – пределы значений; в знаменателе – среднее, в скобках – количество анализов; M – минерализация.

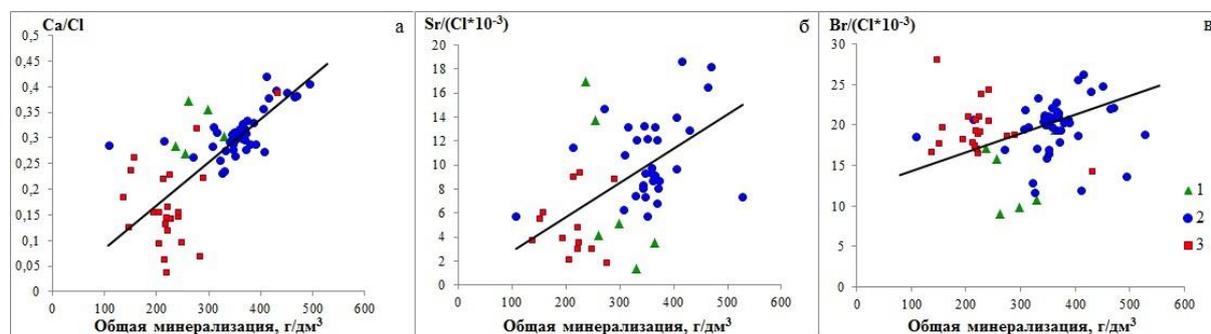
Так же в надсолевой формации встречаются рассолы, которые представляют собой смесь инфильтрационных вод и седиментационных

рассолов, поступающих в вышележащие комплексы из соленосной формации благодаря межпластовым перетокам. На смешение рассолов двух генетических типов указывают значения генетических коэффициентов - Cl/Br в среднем 125.

Рассолы соленосной формации характеризуются наиболее высокими значениями минерализации, по величине Cl/Br и rNa/rCl коэффициентов относятся к седиментационным, а по отношениям Ca/Cl и Sr/Cl\*10<sup>-3</sup> - к сильнометаморфизованным. Значение Cl/Br коэффициента в среднем составляет 90, не превышает 234. Эти рассолы относятся к хлоридному кальциевому, реже кальциево-натриевому типу с высокими содержаниями брома (в среднем 3,5 г/дм<sup>3</sup>) и стронция (в среднем 2,7 г/дм<sup>3</sup>).

Рассолы подсолевой формации являются седиментационными. Значение Cl/Br коэффициента варьирует в интервале 18 – 243, а rNa/rCl около 0,5. Так же были встречены несколько проб, отобранных в юго-западной части юго-западной части Байкитской антеклизы (Оморинская и Юрубченская площади) и южной части Катангской седловины (Собинская и Пайгинская площади) в отложениях венда, с высокими величинами генетических коэффициентов. Такие рассолы многие ученые относят к древним инфильтрационным (Сулин, 1948; Пиннекер, 1966; Букаты, 1999). Отношение rNa/rCl здесь составляет 0,5 – 0,9, а значение Cl/Br 335 – 521. По коэффициенту Ca/Cl эти рассолы относятся к слабо- или среднеметаморфизованным. В таком случае можно сделать вывод, что не только седиментационные, но и инфильтрационные воды могут достигать высоких степеней метаморфизации при длительном взаимодействии с горной породой, а это определяется условиями их залегания.

Все крепкие и сверхкрепкие рассолы относятся к средне или высокометаморфизованным. Поскольку седиментационные рассолы могут быть в различной степени разбавлены инфильтрационными водами, то зависимости коэффициентов метаморфизации от величины общей минерализации носят сложный характер (рис. 8).



**Рис 8. Связь коэффициентов метаморфизации Ca/Cl (а), Sr/Cl\*10<sup>-3</sup> (б) и Br/Cl\*10<sup>-3</sup> (в) с величиной общей минерализации в рассолах надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) формаций**

Из рис. 8 видно, что с увеличением минерализации растет степень метаморфизации рассолов. Наиболее ярко эта тенденция прослеживается по

кальций-хлорному направлению, поскольку увеличение солености сопровождается ростом кальция в растворе. Наиболее метаморфизованные по кальциевому направлению рассолы соленосной формации располагаются вблизи или выше усредняющей линии. Наиболее высокие значения коэффициента  $Ca/Cl$  отмечены в рассолах ангарско-литвинцевского ( $Ca/Cl$  0,31 - 0,34) на территории Сурингдаконского выступа (площади Таначинская, Нижнетунгусская, Кочумдекская) и в центральной части Курейской синеклизы (площади Тутончанская, Учаминская, Тэтэнчиминская). Высокие коэффициенты метаморфизации рассолов на относительно небольших глубинах данной территории связаны здесь с зоной сплошного развития многолетней мерзлоты, которая выступает в роли мощного водоупора для инфильтрационных вод, и широко развитым в этом районе трапповым магматизмом, который способствовал вертикальным перетокам из нижележащих горизонтов весьма крепких рассолов. В усольском комплексе наиболее высокие коэффициенты ( $Ca/Cl$  0,36 – 0,42) встречаются в рассолах на площадях Тэтэринская, Огневская (Катангская седловина), Чисковская (центральная часть Курейской синеклизы), Байкитская, Мадринская (БА).

Рассолы подсолевой формации – менее минерализованные и с гораздо более низкими содержаниями кальция расположены в нижней части рис. 8а. Исключение составляют рассолы с высокими коэффициентами  $Ca/Cl$  (0,32 – 0,38), развитые на территории Катангской седловины (площади Огневская, Пайгинская).

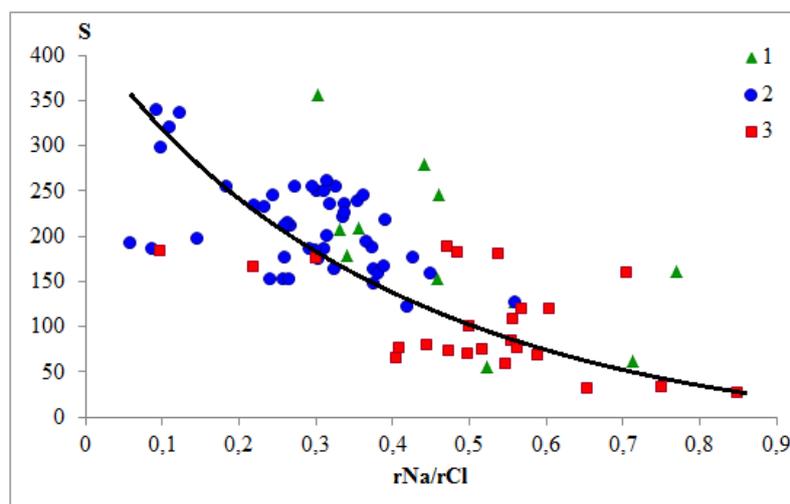
Стронций, являясь геохимическим аналогом кальция, так же накапливается в водах с увеличением солености, но находясь в горных породах в меньших, чем кальций количествах, а так же обладая более низкой энергией гидратации и большей способностью к сорбционным и ионообменным процессам (Крайнов, 2004), концентрируется в растворе медленнее. Поэтому на рис. 8 б не наблюдается такой яркой зависимости как на рис. 8 а. Наиболее метаморфизованы по стронциевому направлению ( $Sr/(Cl \cdot 10^{-3})$  12 – 18,6) рассолы соленосной формации, благодаря высокой степени гидродинамической закрытости и, как следствие, весьма длительного времени взаимодействия с вмещающими породами, в которых по данным Е.В. Пиннекера содержится 0,001 – 0,4 % стронция.

Рассолы подсолевой формации наиболее метаморфизованы по бромному направлению: при минерализации значительно ниже чем у рассолов соленосной формации значения коэффициента  $Br/Cl \cdot 10^{-3}$  практически одинаковые.

Для сравнения степени метаморфизации рассолов различных генетических типов С.Л. Шварцев предложил применять интегрированный показатель метаморфизации рассолов  $S$ , который равен сумме относительных значений  $Ca/Cl$ ,  $Br/Cl$  и  $Sr/Cl$ . Показатель  $S$  представляет собой сумму коэффициентов метаморфизации, рассчитанных относительно их средних значений для морской рапы. Таким образом, мы получаем показатель

метаморфизации, которым можно охарактеризовать все подземные рассолы изучаемой территории (рис. 9).

График зависимости показателя метаморфизации  $S$  от коэффициента  $rNa/rCl$  подтверждает принадлежность рассолов соленосной формации, которые являются  $Cl$   $Ca$  и  $Ca$ - $Na$ , к чистым седиментационным, а также показывает их высокую степень метаморфизации. Подсолевые рассолы преимущественно  $Cl$   $Na$ - $Ca$  и  $Na$ - $Ca$  отличаются от соленосных в значительной степени большими показателями  $rNa/rCl$  (в основном более 0,4) и меньшими значениями  $S$  (менее 150). Различия в значениях коэффициентов метаморфизации объясняются разной степенью взаимодействия воды с конкретными литологическими типами горных пород.



**Рис. 9. График зависимости показателя метаморфизации рассолов  $S$  от коэффициента  $rNa/rCl$**

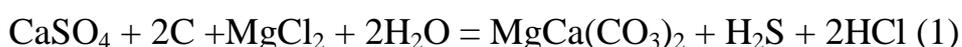
Переходя непосредственно к вопросам формирования химического состава рассолов, следует отметить, что рассмотренные выше два генетических типа в значительной степени отличаются не только по происхождению, составу, но и по самим механизмам их формирования. Химический состав инфильтрационных рассолов образуется за счет конгруэнтного растворения галита ( $NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$ ) и является преимущественно хлоридным натриевым. По такой же схеме рассолы могут растворять гипс и карбонатные соли до того момента, пока раствор не насытится компонентами этих соединений.

Более сложными являются механизмы формирования химического состава седиментационных  $Cl$ - $Ca$  рассолов изучаемой территории, отличительной чертой которых, как уже говорилось выше, являются высокие концентрации кальция, лития, брома, стронция при относительно низких значениях сульфатов, карбонатов, магния.

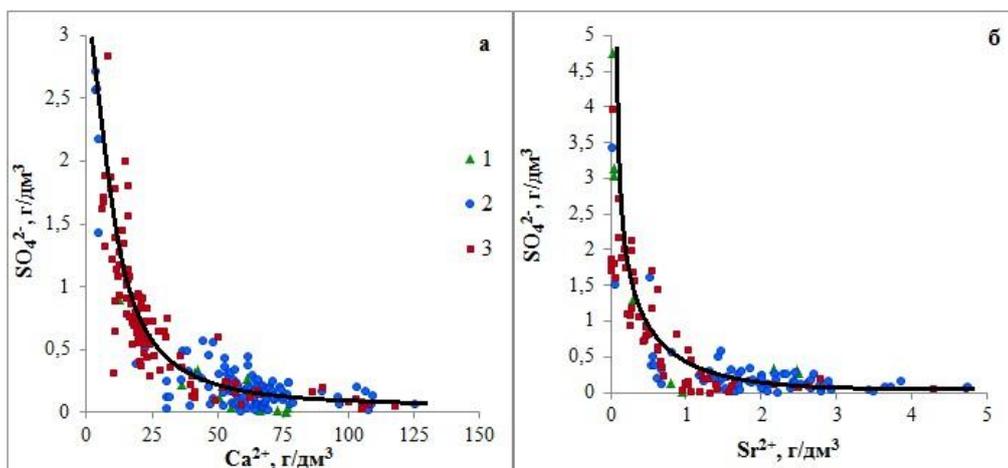
По мнению С.Л. Шварцева (1973) после погружения первичных рассолов вместе с вмещающими их породами равновесие в системе рассол – гипс нарушается из-за восстановления сульфат-иона до сероводорода, вследствие чего вода становится неравновесна с ангидритом и гипсом и способна

растворять его. Как показано на рис. 5а, точки лежат вдоль линии насыщения, что говорит об их равновесно-неравновесном состоянии. Недонасыщенность крепких рассолов ангидритом обусловлена восстановлением сульфат-иона до сероводорода с последующим его удалением из системы. Подтверждением этого служит наличие  $H_2S$  во всех изученных рассолах этого типа (до 2,8 л/л, в среднем 0,13 л/л). Таким образом, концентрации сульфат-иона всегда остаются минимальными, а содержание кальция с увеличением минерализации в рассолах постоянно растет (рис. 9). По такой же схеме идет накопление в рассолах стронция.

Поскольку подземные рассолы помимо высоких концентраций кальция содержат так же магний в больших количествах, то образующимся вторичным минералом является доломит, широко распространенный в разрезе изучаемой территории:

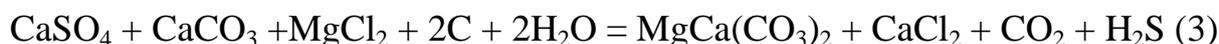


Образовавшаяся соляная кислота снижает рН раствора, о чем свидетельствует широкое распространение на изучаемой территории кислых и слабокислых рассолов, и реагирует с карбонатами, в результате чего в растворе образуется хлорид кальция:



**Рис. 10. Зависимость содержания кальция (а) и стронция (б) от содержания сульфат-иона в рассолах надсолевой (1), соленосной (2) и подсолевой (3) гидрогеологических формаций.**

Образующаяся в ходе реакции (2) углекислота поддерживает высокое парциальное давление  $CO_2$  в закрытой системе, которое в свою очередь поддерживает низкое значение рН рассолов, сдерживающее выпадение кальцита и стронцианита из раствора. Подводя итог вышесказанному, можно составить общую схему формирования подземных рассолов хлоридного кальциевого и кальциево-натриевого типов в виде уравнения, предложенного С.Л. Шварцевым (1973):



Рассолы взаимодействуют не только с сульфатными и карбонатными минералами, но так же и с алюмосиликатами. Как уже говорилось выше, они неравновесны с первичными алюмосиликатами (анортит, диопсид, оливин, пренит и др.) и непрерывно в течение многих миллионов лет растворяют их. Примером взаимодействия является гидролиз анортита:



При взаимодействиях с другими первичными алюмосиликатами из раствора выпадают другие минералы. Это могут быть различные карбонаты, глины и другие вторичные минералы. Раствор же обогащается Ca, Mg, Sr, Li, Cs и некоторыми другими микрокомпонентами. Бром поступает в подземные рассолы из морской рапы, а также из органического вещества морского происхождения.

### Заключение

Проведенными исследованиями установлено, что в западной части Тунгусского артезианского бассейна распространены подземные воды от пресных до крепких рассолов с минерализацией, превышающей в отдельных пробах 500 – 520 г/дм<sup>3</sup>. Показано, что наиболее концентрированные рассолы являются хлоридными кальциевыми, обладают наивысшими концентрациями промышленно ценных компонентов. Они залегают повсеместно в соленосной формации (нижний кембрий), наибольшим распространением пользуются на территории Сурингдаконского выступа, начиная с глубины 700 м. Но так же залегают в отложениях надсолевой и подсолевой формаций. Эти рассолы равновесны с кальцитом, доломитом, магнезитом, стронцианитом, ангидритом, гипсом, каолинитом, монтмориллонитами, иллитом за исключением особо кислых рассолов, что было показано с помощью расчета активностей компонентов раствора с построением диаграмм равновесия. По происхождению хлор-кальциевые рассолы являются седиментационными. Длительное взаимодействие седиментационных вод с сульфатными, карбонатными и алюмосиликатными минералами привело к высокой степени метаморфизации рассолов, что выражается в высоких содержаниях в них кальция, стронция, брома, лития и других элементов.

Показано, что инфильтрационные рассолы являются хлоридными натриевыми с невысокими содержаниями микрокомпонентов (стронций, литий, бром и другие). Большим распространением они пользуются в отложениях надсолевой формации (триас, пермь, карбон, реже девон, силур) на территории на территории северной части Байкитской антеклизы, южной части Курейской синеклизы, восточной части Сурингдаконского выступа и сопредельных территорий. Так же древние инфильтрационные рассолы были встречены в юго-западной части Байкитской антеклизы (Оморинская и Юрубченская площади) и южной части Катангской седловины (Собинская и Пайгинская площади) в отложениях венда.

## **Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:**

### **Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК**

1. Сидкина Е.С. Гидрогеологические условия юго-западной части Тунгусского бассейна // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. - № 1 – С. 183 – 186.

2. Сидкина Е.С., Новиков Д.А., Шварцев С.Л. Равновесие подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с минералами вмещающих пород // Вестник Томского государственного университета. – 2012. - №364. – С. 187 – 192.

3. Sidkina E.S. Underground brines of the Tunguska Artesian Basin (West Siberian Plate) / Procedia Earth and Planetary Science / Proceedings of the Fourteenth International Symposium on Water-Rock Interaction, WRI 14. – 2013. – Vol. 7. – P. 814 – 817.

### **Всероссийские конференции и совещания**

4. Сидкина Е.С. Промышленные рассолы западной части Сибирской платформы // Материалы первой всероссийской конференции молодых ученых, посвященной памяти В.А. Мироненко. - Санкт-Петербург: СПбГУ, 2010. – С. 123-127.

5. Сидкина Е.С., Букаты, М.Б. Гидроминеральные ресурсы западной части Сибирской платформы // Нефть, газ, геология, экология: Материалы VI Сибирского форума недропользователей и предприятий ТЭК. – Томск: изд-во ТПУ, 2010г. – С. 252-256.

6. Трифонов Н.С., Сидкина Е.С., Букаты М.Б. Гидрогеологическая характеристика нефтегазоносных горизонтов Байкитской антеклизы // Современная гидрогеология нефти и газа (фундаментальные и прикладные вопросы): Материалы Всероссийской научной конференции, посвящённой 85-летию А.А. Карцева. – М.: ГЕОС, 2010. – С. 230-236.

7. Сидкина Е.С. Гидрогеологические условия нефтегазоносных отложений юго-западной части Тунгусского бассейна // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию кафедры ГИГЭ ТПУ. – Томск: Издательство НТЛ, 2011. – С. 511-516.

8. Сидкина Е.С. Перспективы использования рассолов южной части Тунгусского артезианского бассейна как источника гидроминерального сырья // Современные вызовы при разработке и обустройстве месторождений нефти и газа Сибири: Тезисы докладов научно-практической конференции. - Томск, 2011г. – С. 141 – 142.

9. Сидкина Е.С. Химический состав рассолов соленосной формации западной части Сибирской платформы // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции. - Иркутск, 2011г. – С. 176-177

**10.** Сидкина Е.С. Гидрогеохимия ангарско-литвинцевского комплекса западной части Сибирской платформы // Трофимуковские чтения молодых ученых – 2011: Труды Всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 100-летию академика А.А. Трофимука. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2011. - С. 272-274.

**11.** Сидкина Е.С. Равновесие рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с карбонатными минералами // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: изд-во ТПУ, 2012. – С. 494 – 496.

**12.** Сидкина Е.С. Равновесие рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с алюмосиликатными минералами // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск: изд-во НТЛ, 2012. – С. 479 – 482.