

УДК 556.314

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ РАССОЛОВ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СОЛЕЙ С ОСНОВНЫМИ МИНЕРАЛАМИ СОЛЯНОЙ ТОЛЩИ

Фетисов Вячеслав Владимирович,

канд. геол.-минерал. наук, доцент каф. динамической геологии и гидрогеологии Геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: fetisov.v.v@gmail.com

Катаева Елизавета Петровна,

инженер лаборатории гидрогеодинамического моделирования Геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: kataeva.e.p@gmail.com

Фетисова Наталья Фотеевна,

PhD, мл. науч. сотр. лаборатории геоэкологии горнодобывающих регионов Горного института УрО РАН, Россия, 614002, г. Пермь, ул. Сибирская, 78а. E-mail: fetisova@mi-perm.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения достоверности идентификации «аварийных» надсолевых рассолов в горных выработках Верхнекамского месторождения солей.

Цель работы: исследование степени равновесия надсолевых и рудничных рассолов месторождения с основными хлоридными (галит, сильвин, карналлит) и сульфатными минералами (гипс, ангидрит).

Методы исследования. Расчеты насыщения рассолов по отношению к минералам соляной толщи месторождения были выполнены на основе физико-химического моделирования для условий нормального атмосферного давления и температуры растворов 10 °С. При характеристике степени насыщения в работе использован индекс насыщения минералов (SI). С учетом высокой минерализации рассолов при вычислении коэффициентов активности была применена модель К.С. Питцера. В качестве основного расчетного модуля был использован код геохимического моделирования PHREEQC (разработчики Д. Паркхурст, Т. Алпело).

Результаты исследования показали, что рудничные рассолы месторождения природного (постседиментационные) и техногенного (конденсационные, закладочные) генезиса находятся в равновесном состоянии или максимально близки к равновесию с галитом (ср. знач. $SI=0,00$; $\sigma 0,09$), сильвином (ср. знач. $SI=0,00$; $\sigma 0,16$) с учетом данных 324 проб, отобранных в 2011–2014 гг. В зависимости от генезиса и химического состава рудничные рассолы в различной степени насыщены по отношению к карналлиту (ср. знач. $SI=-2,00$; $\sigma 1,08$). Рассолы равновесны с гипсом, несколько недонасыщены по отношению к ангидриту. Надсолевые рассолы высокой минерализации, распространенные в нижней части соляно-мергельной толщи и связанные с выщелачиванием покровной каменной соли месторождения, ввиду их Cl-Na состава равновесны или близки к равновесию с галитом, но недонасыщены по отношению к сильвину.

Ключевые слова:

Верхнекамское месторождение солей, соляные горные выработки, подземные рассолы, модель Питцера, индекс насыщения минералов, равновесие.

Введение

Верхнекамское месторождение солей (ВКМС) расположено на территории Пермского края, в тектоническом отношении связано с центральной частью Соликамской впадины Предуралья краевого прогиба. ВКМС представлено мощной (свыше 500 м) соляной толщей, которая подразделяется (снизу вверх) на подстилающую каменную соль (ПдКС) мощностью 320–400 м, калийную залежь (70–100 м) и покровную каменную соль (ПКС) (20 м). Соляная толща подстилается глинисто-ангидритовыми отложениями мощностью 200–220 м и перекрывается соляно-мергельной (СМТ), терригенно-карбонатной (ТКТ) и пестроцветной (ПТ) толщами уфимского яруса нижнего отдела перми (рис. 1). Комплекс соляных пород относится к иренскому горизонту кунгурского яруса

нижнего отдела пермской системы. Соляная толща месторождения имеет площадь 8100 км², площадь калийной залежи – 3750 км². В калийной залежи выделяются сильвинитовая (средняя мощность 17,5 м) и карналлитовая зоны (средняя мощность 54 м) [1, 2].

На базе месторождения ведется добыча сильвинитов (сырье для производства калийных удобрений), карналлита (получение искусственного карналлита в магниевой промышленности), каменной соли. Отработка калийных пластов осуществляется подземным способом на глубинах 100–500 м.

В горных выработках месторождения часто встречаются рассолы техногенного происхождения (конденсационные и закладочные). Соляная залежь содержит небольшое количество постседиментационных (внутрисолевых) рассолов. Отмеча-

ется, что внутрисолевые рассолы находятся в равновесии с вмещающими породами [3]. Рассолопроявления в горных выработках наблюдаются в виде увлажнения их стенок и (или) кровли, капелей (течей или струй), кратковременных выбросов из шпуров, высачивания, различных форм высаливания (соляные сталактиты, корки, щетки), скопленений на почве (лужи и рассолосборники). С целью выявления рассолопроявлений и их генетической идентификации в горных выработках действующих рудников геологической службой ОАО «Уралкалий» проводится мониторинг, включающий отбор проб рассолов.

В кровле соленосной толщи (ПКС) или вблизи нее развиты рассолы с минерализацией 290–320 г/л, насыщенные или почти насыщенные по отношению к галиту [1].

Серьезной проблемой соляных месторождений является возможность проникновения надсолевых подземных вод в выработанное пространство рудников. Что может быть связано с образованием водопроводящих трещин водозащитной толщи (ВЗТ) при деформации массивов горных пород в результате отработки калийной залежи. В результате прорыва надсолевых вод в мире было затоплено без возможности восстановления около 80 калийных и соляных рудников [4, 5]. Первыми в горные выработки поступают надсолевые рассолы высокой минерализации нижней части СМТ, связанные с выщелачиванием ПКС. Оперативное выявление таких рассолов среди рудничных рассолопроявлений обусловлено безопасностью проведения горных работ.

Объекты и методы

Источниками исходных данных послужили протоколы результатов измерений ОАО «Уралкалий» за 2011–2014 гг. Изученная в работе выборка включала 316 анализов рудничных рассолов различного генезиса (постседиментационные, конденсационные, закладочные), а также анализы надсолевых рассолов и подземных вод, отобранные геологической службой предприятия в скважинах режимной сети.

Постседиментационные (внутрисолевые) рассолы наблюдаются при проходке горных выработок в соляной толще в виде выделений различной интенсивности и продолжительности. Истечение рассолов происходит как из отдельных замкнутых полостей в виде жидкостных выбросов с газом, так и в виде капельного выделения и малозаметных увлажнений соляных стенок выработок [3]. Последнее наблюдается значительно чаще. Отмечается, что рассолы данного генезиса заполняют весьма ограниченное межкристалльное пространство в солях (чаще всего в галите и сильвините), встречаются в прослоях и линзах карбонатных пород и галопелитов среди соляных пластов [6].

Конденсационные рассолы образуются в результате взаимодействия влаги, выделяющейся из воздуха и соляных пород. В горных выработках месторождения данная разновидность рассолов распространена повсеместно в виде луж, небольших озерков в понижениях и капежа с кровли. Состав конденсационных рассолов, формирующихся за счет выщелачивания соляных пород, зависит от состава солей, вскрытых горными выработками, и времени существования рассолов.

Закладочные рассолы представлены жидкой фазой, поступающей в рудники вместе с применяемыми для закладки выработанного пространства отходами переработки солей и отжимающейся в процессе уплотнения закладочного материала в горные выработки. На калийных рудниках месторождения для закладки используются отходы обогащения сильвинитовой и карналлитовой руды. Закладочные работы производятся для обеспечения ненарушенности водозащитной толщи месторождения, уменьшения оседания земной поверхности, размещения отходов производства в выработанном пространстве и уменьшения их негативного влияния на экологическую обстановку в районе [3].

В отдельную подгруппу были выделены 8 проб закладочных рассолов, смешанных с рассолами надсолевой толщи в результате аварийной ситуации на СКРУ-2 (отобраны в ноябре 2014 г.).

Исходные данные химических анализов рассолов включали содержание основных ионов состава, Br⁻, величины pH, а также плотности, определенной при температуре 20 °С. Состав отдельных типовых проб рудничных рассолов представлен в таблице.

В природных условиях система «вода – горная порода» является равновесно-неравновесной. Водный раствор всегда неравновесен с отдельными минералами, но одновременно равновесен с определенной гаммой вторичных, формируемых в этой системе минеральных фаз, что определяет способность воды непрерывно растворять одни минералы и формировать другие [7].

Одним из важных параметров равновесно-неравновесной системы «вода – горная порода» является индекс насыщения минералов (SI) [8], который определяется следующим образом

$$SI = \log \frac{K_{iap}}{K_{sp}},$$

где K_{iap} – ионная активность продукта, определяемая с учетом концентрации иона в молях и коэффициента активности; K_{sp} – константа растворимости продукта.

В том случае, если SI равен или близок к нулю, раствор находится в равновесии с данным минералом. Если значение $SI < 0$, раствор недонасыщен к минералу (происходит его растворение). И соответственно, если значение $SI > 0$, раствор пересыщен к минералу, который способен формироваться в этих условиях.

Таблица. Химический состав рудничных рассолов ВКМС различного генезиса**Table.** Chemical composition of ore brines of verkhnekamskoe salt deposit with different genesis

№ пробы Sample	Плотность ρ , г/см³ Density ρ , g/cm³	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Сумма солей Salt amount	Хим. тип (>20 % экв.) Chemical type (>20 % equ.)
			г/л (g/l)									
Постседиментационные (внутрисолевые) рассолы/Post-sedimentation (intrasalt) solutions												
180	1,251	5,00	0,09	0,26	234,00	8,14	16,87	47,90	27,50	26,20	360,96	Cl-Mg
214	1,273	5,20	0,28	0,13	249,00	11,32	32,51	47,10	18,80	27,40	386,54	Cl-Mg-Ca
Конденсационные рассолы/Condensate brines												
231	1,234	4,50	0,01	1,39	217,00	3,01	4,22	6,73	91,00	57,10	380,46	Cl-Na-K
253/7776	1,250	5,70	0,20	0,19	223,00	4,60	27,50	29,20	43,90	35,60	364,19	Cl-Mg-Na-Ca
252/3776	1,234	4,60	0,02	2,53	231,00	1,62	1,94	54,90	34,24	30,80	357,05	Cl-Mg-Na
Закладочные рассолы/Stowage brines												
009П.Р/535Б	1,231	6,33	0,05	3,10	209,82	1,11	1,85	3,17	98,02	54,01	371,13	Cl-Na-K
5503/634в	1,227	6,24	0,05	2,90	220,00	1,60	3,00	28,00	62,00	44,00	361,55	Cl-Na-Mg
5484/950Б	1,250	5,45	0,05	2,00	243,00	1,80	1,50	66,00	19,00	24,00	357,35	Cl-Mg
Закладочные рассолы, смешанные с надсолевыми/ Stowage brines mixed with post-salt ones												
1557/311Г	1,212	6,65	0,16	4,00	192,78	0,25	1,73	3,09	106,15	22,26	330,42	Cl-Na

С учетом высокой минерализации рассолов вычисление коэффициентов активности в работе было выполнено на основе модели К.С. Питцера [9, 10], хорошая сходимость которой с экспериментальными данными отмечается в работах, посвященных исследованиям системы «рассолы – горные породы» [11–15]. В качестве основного расчетного модуля для определения равновесия рассолов различного генезиса с главными хлоридными и сульфатными минералами был использован код PHREEQC (разработчики Д. Паркхурст, Т. Апелло) [16]. Физико-химическое моделирование выполнялось для условий нормального атмосферного давления, при температуре растворов 10 °С.

Результаты исследования и обсуждение

При гидрохимической характеристике изученных проб рассолов была выполнена их систематизация по преобладающим ионам (таблица). В формулу состава были включены ионы с содержанием более 20 % -экв.

Постседиментационные рассолы ВКМС характеризуются Cl-Mg, Cl-Mg-Ca составом. Рассолы Cl-Mg состава являются характерными для внутри- и межсолевых в Соликамской, Бузулукской и Прикаспийской впадинах [6, 17]. При метаморфизации рассолов в глинистых и карбонатных осадках, залегающих среди солей, в результате аб- и адсорбционных процессов происходит обогащение кальцием [6]. Конденсационные и закладочные рассолы имеют более пестрый катионный состав, который зависит от состава солей, вскрытых горными выработками, состава пульпы, времени существования рассолов и др. Среди рассолов *конденсационного генезиса* преобладают растворы Cl-Na-K, Cl-Mg-Na-Ca, Cl-Mg-Na состава. Среди *закладочных* выделяются три группы по преобладающему ионному составу: Cl-Na-K, Cl-Na-Mg и Cl-Mg (очередность катионов в формулах от большего к меньшему). Рассолы, просачивающиеся из закладываемых камер месторож-

дения, пройденных в сильвините, содержат значительное количество хлористого калия и хлористого натрия, а из выработок, заложенных в карналлитовой породе, поступает рассол, насыщенный в основном хлористым магнием [18].

Изученные пробы закладочных рассолов, смешанных с высокоминерализованными надсолевыми, имеют Cl-Na состав, который соответствует преобладающему составу подземных вод нижней части СМТ.

Следует отметить, что в горных выработках рассолы Cl-Na состава фактически не встречаются. На рассолы такого состава приходится около 2 % изученной выборки; локализованы они с ПдКС (рис. 1) и формируются при ее выщелачивании.

Основными минералами соляных пород ВКМС являются хлоридные (галит, сильвин и карналлит); значительная часть нерастворимого остатка соляных пород представлена сульфатными минералами (ангидрит, гипс) [19, 20]. Диаграмма размаха значений индекса насыщения рудничных рассолов относительно перечисленных минералов представлена на рис. 2. Пунктирная линия соответствует равновесному состоянию системы ($SI=0$). Как видно на графике (рис. 2), изученные пробы рудничных рассолов находятся в равновесии или состоянии, максимально близком к равновесию, с галитом и сильвином. В равновесном состоянии или близком к нему рудничные рассолы различного генезиса находятся также и с гипсом, в меньшей степени с ангидритом.

В большей своей части рассолы не достигают насыщения по отношению к карналлиту. Близки к равновесию с карналлитом постседиментационные, а также закладочные рассолы, имеющие Cl-Mg состав (рис. 3). Концентрация магния в последних изменяется от 44 до 84 г/л. В то же время с ростом концентрации калия в рудничных рассолах падает их степень насыщения к карналлиту (рис. 4).

Индекс	Толща	Пачка, зона	Литология	Общая / средняя мощность, м
KZ				0-50
P_1^{ss}	ПЦТ			0-350
$P_1^{sl_2}$	ТКТ			90-130
$P_1^{sl_1}$	СМТ			80
P_1^{br}	Соляная	ПП		20
		ПКС		20
		КЗ		54
		СЗ		17,5
		ПдКС		20
				330
P_1^{kr}	ГАТ			230
				100

	1		2		3		4
	5		6		7		8
	9		10				

Рис. 1. Стратиграфический разрез надсолевой толщи и галогенной формации ВКМС по [1] с добавлениями: 1 – глина, 2 – мергель, 3 – каменная соль, 4 – карналлит, 5 – сильвинит, 6 – аргиллит, 7 – доломит, 8 – известняк, 9 – песчаник, 10 – ангидрит. ПЦТ – пестроцветная толща, ТКТ – терригенно-карбонатная толща, СМТ – соляно-мергельная толща, ПП – переходная пачка СМТ, ПКС – покровная каменная соль, КЗ – карналлитовая зона, СЗ – сильвинитовая зона, ПдКС – подстилающая каменная соль, ГАТ – глинисто-ангидритовая толща

Fig. 1. Stratigraphic column of post-salt strata and salt formation in Verkhnekamskoe salt deposit by [1] with: 1 – clay, 2 – marl, 3 – mineral salt, 4 – carnallite, 5 – sylvinit, 6 – mudstone, 7 – dolomite, 8 – limestone, 9 – sandstone, 10 – anhydrite. ПЦТ – speckled strata, ТКТ – terrigenous-carbonate strata, СМТ – salt-marl strata, ПП – intermediate bench of salt-marl strata, ПКС – blanket mineral salt, КЗ – carnallite zone, СЗ – sylvinit zone, ПдКС – underlying mineral salt, ГАТ – clay-anhydrite strata



Рис. 2. Диаграмма размаха индекса насыщения минералов (SI) в рудничных рассолах ВКМС

Fig. 2. Box plot of mineral saturation index (SI) in mining brines of Verkhnekamskoe salt deposit

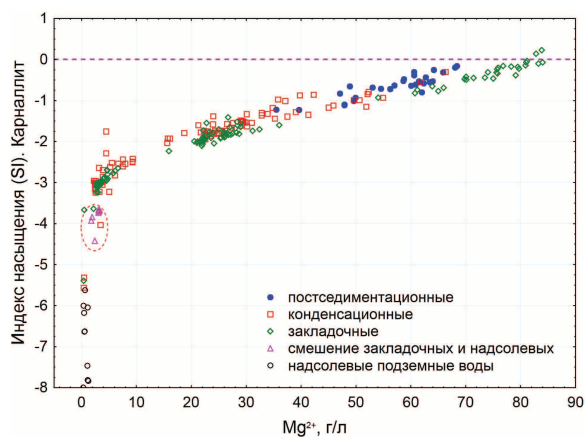


Рис. 3. График зависимости индекса насыщения (SI) по карналлиту от содержания магния

Fig. 3. Diagram of carnallite saturation index (SI) dependence on magnesium content

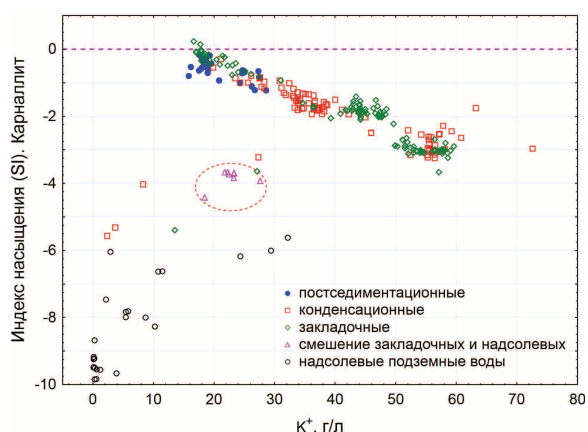


Рис. 4. График зависимости индекса насыщения (SI) по карналлиту от содержания калия

Fig. 4. Diagram of carnallite saturation index (SI) dependence on potassium content

Насыщение к хлоридным минералам растет с увеличением минерализации водного раствора функционально в соответствии с логарифмическим законом, что отмечается исследователями [13]. Аналогичным образом изменяется степень насыщения хлоридных минералов в зависимости от плотности водного раствора (рис. 5–7).

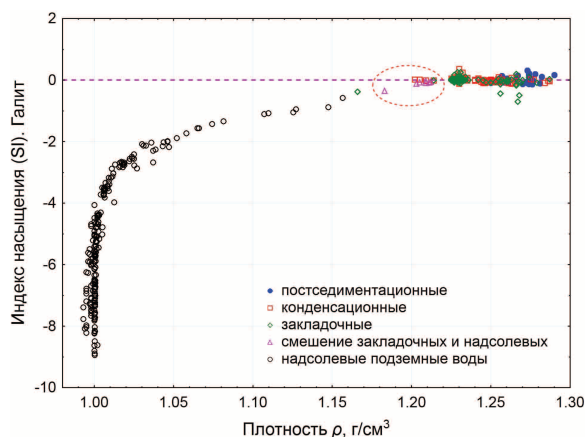


Рис. 5. График зависимости индекса насыщения (SI) по галиту от плотности раствора

Fig. 5. Diagram of salt rock saturation index (SI) dependence on solution density

Закладочные рассолы, смешанные с подземными водами надсолевой толщи (на рис. 3–7 выделены овалом), занимают промежуточное положение между «чистыми» рудничными рассолами и подземными водами надсолевой толщи. Они равновесны с галитом, недонасыщены к сильвину и в меньшей степени насыщены к карналлиту по сравнению с рудничными рассолами.

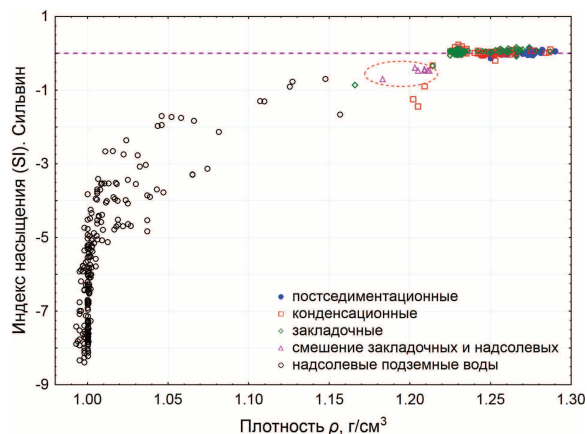


Рис. 6. График зависимости индекса насыщения (SI) по сильвину от плотности раствора

Fig. 6. Diagram of sylvite saturation index (SI) dependence on solution density

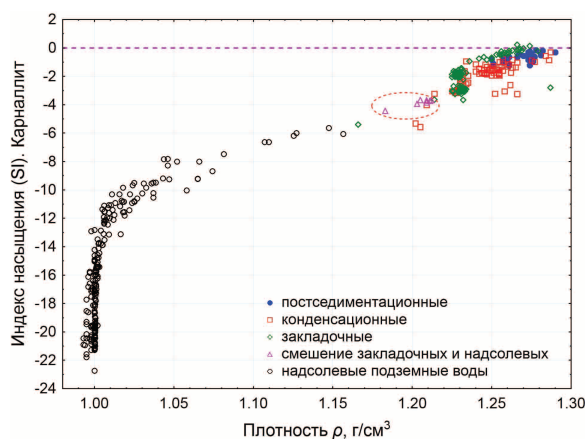


Рис. 7. График зависимости индекса насыщения (SI) по карналлиту от плотности раствора

Fig. 7. Diagram of carnallite saturation index (SI) dependence on solution density

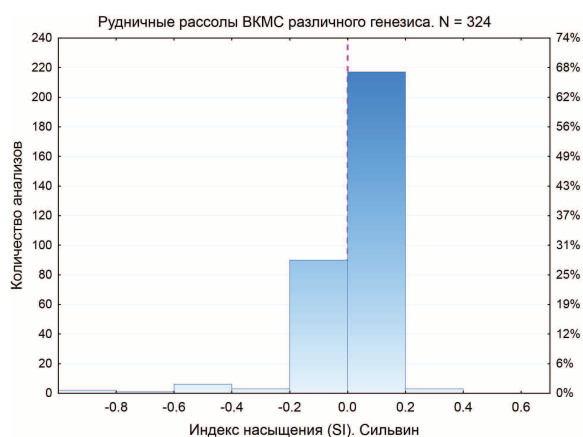


Рис. 8. Гистограмма распределения индекса насыщения рудничных рассолов (SI), отобранных в 2011–2014 гг., по отношению к сильвину

Fig. 8. Histogram of distribution of saturation index (SI) of mining brines, obtained in 2011–2014, relative to sylvine

Последние выводы позволяют рекомендовать применение индекса насыщения рассолов по отношению к хлоридным минералам (в частности, к сильвину) в качестве одного из критериев выявления в горных выработках ВКМС «аварийных» рассолов, связанных с надсолевой толщей. Как отмечено выше, рудничные рассолы различного генезиса равновесны или максимально близки к насыщению с сильвином. На гистограмме (рис. 8) видно, что индекс насыщения рудничных рассолов к сильвину находится в пределах «–0,2» до «0,2», с преобладанием (94 % проб) значений от «–0,11» до «0,18» (по данным 324 анализов). Только незначительная часть проб характеризуется меньшими значениями этого параметра (это рассолы конденсационного генезиса Cl-Na состава, связанные с ПдКС). Для рассмотренных в работе проб закладочных рассолов, смешанных с надсолевыми, характерно снижение степени насыщения по сильвину до значений от «–0,39» до «–0,7».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов А.И. Верхнекамское месторождение солей. – Пермь, ГИ УрО РАН, 2001. – 429 с.
2. Разрывная тектоника Верхнекамского месторождения солей / А.И. Кудряшов, В.Е. Васюков, Г.С. Фон-дер-Флаас и др. / под науч. ред. А.И. Кудряшова. – Пермь: ГИ УрО РАН, 2004. – 194 с.
3. Бельтюков Г.В. Карстовые и гипергенные процессы в эвапоритах: автореф. дис.... д-ра геол.-минерал. наук. – Пермь, 2000. – 42 с.
4. Лаптев Б.В. Историография аварий при разработке соляных месторождений // Безопасность труда в промышленности. – 2011. – № 12. – С. 41–46.
5. Лаптев Б.В. Аварийные ситуации на Верхнекамском месторождении калийно-магниевых солей // Безопасность труда в промышленности. – 2009. – № 8. – С. 28–31.
6. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии / под ред. д-ра геол.-минерал. наук, проф. В.Г. Попова. – Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2013. – 356 с.
7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
8. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: Т. 1: Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В.А. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев и др. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
9. Crowe A.S., Longstaffe F.J. Extension of geochemical modelling techniques to brines: coupling the Pitzer equations with models // Proc. of Solving Groundwater Problems with Models. Nat. Water Well Assoc. Conf. – Denver, CO. – Dublin, Ohio, 1987. – P. 110–129.
10. Mironenko M.V., Polyakov V.B. On algorithm for the calculation of the equilibrium composition of water–salt systems on the basis of the Pitzer model // Geochemistry International. – 2009. – V. 47. – № 10. – P. 1036–1040.

Заключение

Выполненные исследования показали, что рудничные рассолы ВКМС природного (постседиментационные) и техногенного (конденсационные, закладочные) генезиса находятся в равновесном состоянии или максимально близки к равновесию с галитом и сильвином. В зависимости от генезиса и химического состава рассолы месторождения в различной степени насыщены по отношению к карналлиту. Рудничные рассолы равновесны с сульфатными минералами (гипсом), несколько недонасыщены по отношению к ангидриту.

Рассолы выщелачивания покровной каменной соли (ПКС), распространенные в нижней части СМТ надсолевого разреза (рис. 1), ввиду их Cl-Na состава равновесны или близки к равновесию с галитом, но недонасыщены по отношению к сильвину. Что определяет снижение степени насыщения рудничных рассолов (при их смешивании с надсолевыми) по отношению к сильвину в результате и по мере поступления надсолевых рассолов в горные выработки в случае аварийной ситуации.

11. Букаты М.Б., Шварцев С.Л. Равновесие высокоминерализованных подземных рассолов с эвапоритовыми минералами (на примере юго-запада Сибирской платформы) // Советская геология. – 1983. – № 8. – С. 114–123.
12. Букаты М.Б. Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 5. – С. 750–763.
13. Букаты М.Б. Геология и геохимия подземных рассолов западной части Сибирской платформы: автореф. дис.... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 1999. – 42 с.
14. Шварцев С.Л. Химический состав и изотопы стронция рассолов Тунгусского бассейна в связи с проблемой их формирования // Геохимия. – 2000. – № 11. – С. 1170–1184.
15. Сидкина Е.С., Новиков Д.А., Шварцев С.Л. Равновесие подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с минералами вмещающих пород // Вестн. Том. гос. ун-та. – 2012. – № 364. – С. 187–192.
16. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey. – Denver, Colorado, 1999. – 312 p.
17. Мязина Н.Г. Внутри- и межсолевые рассолы кунгурских отложений Прикаспийской синеклизы // Геология, география и глобальная энергия. – 2014. – № 2 (53). – С. 57–65.
18. Максимович Г.А., Бельтюков Г.В. Соляные натечные образования горных выработок // Пещеры. – 1966. – Вып. 6 (7). – С. 3–18.
19. Сметанников А.Ф. Минералогия солей и благородных металлов Верхнекамского месторождения: автореф. дис.... д-ра геол.-минерал. наук. – Сыктывкар, 2012. – 40 с.
20. Генезис и структура Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей, как основа его эффективного и комплексного освоения / И.И. Чайковский и др. // Проблемы минералогии России. – М.: ГЦ РАН, 2012. – С. 157–171.

Поступила 26.08.2015 г.

UDC 556.314

INTERACTION OF NATURAL AND TECHNOGENEOUS BRINES OF VERKHNKAMSKOE SALT DEPOSIT WITH BASIC MINERALS OF SALT STRATA

Vyacheslav V. Fetisov,

Perm State University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russia.

E-mail: fetisov.v.v@gmail.com

Elizaveta P. Kataeva,

Perm State University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russia.

E-mail: kataeva.e.p@gmail.com

Natalya F. Fetisova,

Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
78a, Sibirskaya street, Perm, 614002, Russia. E-mail: fetisova@mi-perm.ru

The relevance of the discussed issue is caused by the need to increase the reliability of identification of «accidental» suprasalt brines in mines of the Verkhnekamskoe salt deposit.

The main aim of the study is to investigate the equilibrium of suprasalt and mine brines of the Verkhnekamskoe salt deposit with basic chloride (halite, sylvite, carnallite) and sulfate minerals (gypsum, anhydrite).

The methods used in the study. The saturation of brines relative to minerals of the salt strata were calculated based on physico-chemical modeling for normal atmospheric pressure and at solution temperature of 10 °C. The saturation index (SI) was used for characterizing the degree of saturation with respect to minerals. Taking into account the high salinity of brines the model of K.S. Pitzer was applied when calculating the activity coefficients. Geochemical modeling code PHREEQC (prepared by David Parkhurst and Tony Appelo) was used as the main calculation module.

The results of the study have shown that the mine brines of the deposit of both natural (postsedimentation) and technogene (condensation, hydraulic stowing) genesis is in equilibrium or as close to equilibrium as possible with halite (mean SI=0,00; Std. Dev 0,09) and sylvite (mean SI=0,00; Std. Dev. 0,16) based on data of 324 samples obtained in 2011–2014. Depending on genesis and chemical composition the brines are saturated in varying degree with carnallite (mean SI=–2,00; Std. Dev. 1,08). The brines are in equilibrium with gypsum and slightly undersaturated with anhydrite. Suprasalt high salinity brines distributed in the bottom of the salt-marl strata and related to leaching of overlying rock salt, due to their Cl-Na composition, are in equilibrium or near to equilibrium with halite but undersaturated with respect to sylvite.

Key words:

Verkhnekamskoe salt deposit, salt mines, underground brines, Pitzer ion interaction approach, mineral saturation index, equilibrium.

REFERENCES

1. Kudryashov A.I. *Verkhnekamskoe mestorozhdenie soley* [Verkhnekamskoe salt deposit]. Perm, GI UrO RAN Publ., 2001. 429 p.
2. Kudryashov A.I., Vasyukov V.E., Fon der Flaass G.S. *Razryvnyaya tektonika Verkhnekamskogo mestorozhdeniya soley* [Faults on the Verkhnekamskoe salt deposit]. Perm, GI UrO RAN Publ., 2004. 194 p.
3. Beltyukov G.V. *Karstovye i gipergennye protsessy v evaporitakh*. Dis. Dokt. nauk [Karst and hypergenic processes in evaporites. Dr. Diss.]. Perm, 2000. 42 p.
4. Laptev B.V. *Istoriografiya avari pri razrabotke solyanykh mestorozhdeniy* [Historiography of accidents when developing salt deposits]. *Bezopasnost truda v promyshlennosti*, 2011, no. 12, pp. 41–46.
5. Laptev B.V. *Avaryi nye situatsii na Verkhnekamskom mestorozhdenii kaliyno magnievykh soley* [Emergency situations on Verkhnekamskoe potassium and magnesium salts deposit]. *Bezopasnost truda v promyshlennosti*, 2009, no. 8, pp. 28–31.
6. Popov V.G., Abdrakhmanov R.F. *Ionoobmennaya kontseptsiya v geneticheskoy gidrogeokhimi* [Ion Exchange Concept in Genetic Aqueous Geochemistry]. Ufa, Gilem Bashkirskaya entsiklopediya Publ., 2013. 356 p.
7. Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 366 p.
8. Alekseev V.A., Ryzhenko B.N., Shvartsev S.L. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda–poroda T. 1. Sistema voda–poroda v zemnoy kore: vzaimodeystviye, kinetika, ravnovesiye, modelirovaniye* [Geological evolution and formation of water–rock system. V. 1. The water–rock system in the crust: interaction, kinetics, equilibrium modeling]. Novosibirsk, Russian Academy of Sciences Publ., 2005. 244 p.
9. Crowe A.S., Longstaffe F.J. *Extension of geochemical modelling techniques to brines: coupling the Pitzer equations with models. Proc. of Solving Groundwater Problems with Models. Nat. Water Well Assoc. Conf.* Denver, CO. Dublin, Ohio, 1987. pp. 110–129.
10. Mironenko M.V., Polyakov V.B. *On algorithm for the calculation of the equilibrium composition of water-salt systems on the basis of the Pitzer model. Geochemistry International*, 2009, vol. 47, no. 10, pp. 1036–1040.
11. Bukaty M.B., Shvartsev S.L. *Ravnovesie vysokominalizovannykh podzemnykh rassolov s evaporitovymi mineralami na prime-re yugo zapada Sibirskoy platformy* [Equilibrium of highly mineralized underground brines with evaporite minerals (on example of the south-west of the Siberian platform)]. *Sovetskaya geologiya*, 1983, no. 8, pp. 114–123.
12. Bukaty M.B. *Ravnovesie podzemnykh rassolov Tungusskogo bassey-na s mineralami evaporitovykh i terrigennykh fatsiy* [Equilibrium between underground brines of the Tunguska basin with minerals of evaporite and terrigenous facies]. *Russian Geology and Geophysics*, 1999. vol. 40, no. 5, pp. 750–763.

13. Bukaty M.B. *Geologiya i geokhimiya podzemnykh rassolov zapadnoy chasti Sibirskoy platformy*. Dis. Dokt. nauk [Geology and geochemistry of underground brines of western part of the Siberian platform. Dr. Diss.]. Tomsk, 1999. 42 p.
14. Shvartsev S.L. Khimicheskiy sostav i izotopy strontsiya rassolov Tungusskogo basseyna v svyazi s problemoy ikh formirovaniya [Chemical composition and strontium isotopes of brines from the Tunguska basin: implications for their formation]. *Geochemistry International*, 2000, no. 11, pp. 1170–1184.
15. Sidkina E.S., Novikov D.A., Shvartsev S.L. Ravnovesie podzemnykh rassolov zapadnoy chasti Tungusskogo artezianskogo basseyna s mineralami vmeshchayushchikh porod [Equilibrium of underground brines of western part of Tunguska artesian basin and minerals of enclosing rocks]. *Tomsk State University Journal*, 2012, no. 364, pp. 187–192.
16. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. US Geological Survey. Denver, Colorado, 1999. 312 p.
17. Myazina N.G. Vnutri i mezhsoleyve rassoly kungurskikh otlozheniy Prikaspiyskoy sineklizy [Insalt and intersalt brines of the Kungurian sediments of the Peri-Caspian syncline]. *Geology, geography and global energy*, 2014, no. 2 (53), pp. 57–65.
18. Maksimovich G.A., Beltyukov G.V. Solyanye natechnye obrazovaniya gornyykh vyrabotok [Salt speleothems of mines]. *Peshchery*, 1966, no. 6 (7), pp. 3–18.
19. Smetannikov A.F. *Mineralogiya soley i blagorodnykh metallov Verkhnekamskogo mestorozhdeniya*. Dis. Dokt. nauk [Mineralogy of salts and precious metals of the Verkhnekamskoe deposit. Dr. Diss.]. Syktyvkar, 2012. 40 p.
20. Chaykovskiy I.I. Genezis i struktura Verkhnekamskogo mestorozhdeniya kaliyno magnievykh soley kak osnova ego effektivnogo i kompleksnogo osvoeniya [Genesis and structure of the Verkhnekamskoe deposit of potassium and magnesium salts as a base of its efficient and complex development]. *Problemy mineralogii Rossii* [Minerageny Problems of Russia]. Moscow, RAS Publ., 2012. pp. 157–171.

Received: 26 August 2015.