

## **Взаимодействие магмы и соляных отложений как этап формирования предельно насыщенных редкометальных рассолов Сибирской платформы**

А.В. Сергеева<sup>1</sup>, А.Г. Вахромеев<sup>2</sup>, А.В. Кирюхин<sup>1</sup>, А.В. Гладышкина<sup>3</sup>, Е.В. Карташева<sup>1</sup>,  
М.А. Назарова<sup>1</sup>, А.А. Кузьмина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия  
anastavalers@gmail.com*

<sup>2</sup>*Институт земной коры, Иркутск, Россия*

<sup>3</sup>*ГАНОУ ВО «Региональный центр «Орион», Воронеж, Россия*

В работе рассмотрены возможные геохимические процессы, приведшие к формированию сверхкрепких и предельно насыщенных хлоридных магниевых-кальциевых рассолов Сибирской платформы, их дополнительному обогащению литием. Наиболее вероятным представляется сценарий, при котором концентрирование до предельно насыщенных рассолов хлоридов кальция и магния произошло в результате воздействия кислых флюидов, содержащих хлороводород, на карбонатные отложения. Процесс является результатом внедрения базитовой магмы в осадочный чехол с хлоридными рассолами и формированием промежуточных магматических очагов в основании галогенно-карбонатной толщи, состоявшего из нескольких стадий.

**Ключевые слова:** Литий, Ангаро-Ленский артезиальный бассейн, Сибирская платформа, трапповый магматизм, галит, гидролиз

## **Interaction of magma and salt deposits as a stage in the formation of extremely saturated rare-metal brines of the Siberian platform**

Anastasia V. Sergeeva<sup>1</sup>, Andrey G. Vakhromeev<sup>2</sup>, Alexey V. Kiryukhin<sup>1</sup>, Anna V. Gladysheva<sup>3</sup>,  
Elena V. Kartasheva<sup>1</sup>, Maria A. Nazarova<sup>1</sup>, Anna A. Kuzmina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk Kamchatsky, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia*

<sup>3</sup>*Orion Regional Educational Center, Voronezh, Russia*

The paper considers possible geochemical processes that led to the formation of super-strong and extremely saturated chloride magnesium-calcium brines of the Siberian platform, their additional enrichment with lithium. The most probable scenario seems to be that the concentration of calcium and magnesium chlorides to extremely saturated brines occurred as a result of the impact of acidic fluids containing hydrogen chloride on carbonate deposits. The process is the result of the intrusion of basic magma into the sedimentary cover with chloride brines and the formation of intermediate magmatic chambers at the base of the halogen-carbonate strata, which consisted of several stages.

**Keywords:** Lithium, Angara-Lena artesian basin, Siberian platform, trap magmatism, halite, hydrolysis

### **Введение**

Один из не решенных вопросов минерагении поликомпонентных рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна – максимальные концентрации брома и редких металлов, в первую очередь лития (Li), в рассолах галогенно-карбонатной гидрогеологической формации (400–725 мг/дм<sup>3</sup> по металлу). Эволюция Сибирской платформы (СП) в докембрии и фанерозое включала несколько мощнейших циклов кимберлитового и траппового магматизма «корневого» типа – внедрения мантийных расплавов в платформенный чехол (Фон-дер-Флаасс, 2000). Базитовый магматизм сыграл роль мощного катализатора геохимических процессов в системе вода-порода. Воздействие магматических расплавов на вмещающие породы и флюиды, и последующие гидротермальные циклы магматических этапов вызвали контаминацию пород галогенно-карбонатной толщи, их расплавление,

вскипание водонапорных систем, процессы магмо- и гидроразрыва, испарительное концентрирование рассолов с обогащением по бром, щелочно-земельным металлам.

Изучению геологии, геохимии траптовых интрузий Сибирской платформы посвящены работы В.С. Обручева, И.И. Краснова, В.С. Масайтиса, М.М. Одинцова, Г.М. Левинсона-Лессинга, Г.Д. Феокистова и мн. др. геологов. Наиболее распространённым является мнение о поступлении долеритовых силлов из Канско-Тасеевской впадины – очаговой зоны траппового магматизма по моноклиальному падению пород. В пределах Иркутской области выделен ряд наиболее крупных интрузивов, среди которых Окинский, Купский, Вихоревский, Братский, Седановский, Тубинский, Тушамский, Средне-Ангарский, Верхнее Катанский, Усольский силлы, залегающих в нижней части осадочного чехла. По петрографическим, минералогическим и структурным признакам во всех интрузиях условно выделены три морфологических зоны: центральная или надкорневая, периферическая, и зона выклинивания; центральная (зона) силлов имеет истинную толщину до 250 м; периферическая от 50 до 100 метров, приспособляясь к общему простиранию слоистой галогенно карбонатной толщи; толщины зон выклинивания до 50 м.

Внедрение магм в осадочный чехол, под влиянием давления, раскаленного до 1200 °С расплава магмы привело к формированию промежуточных магматических очагов в осадочном чехле (*Кирюхин А.В., 2022; Страхов Л.Г., 1978; Фон-дер-Флаасс, 2000*). Физической основой процесса взаимодействия расплава базальтовой магмы, вмещающих осадочных пород нижнекембрийских эвапоритов осадочного чехла и подземных вод глубоких горизонтов – рассолов, является высокотемпературное воздействие поступавшего из мантии базальтового расплава (*Вахромеев, 2024; Кирюхин, 2022; Страхов, 1978*). При взаимодействии перечисленных систем первой, наиболее активно реагирующей на изменение температурных условий является система водных растворов, природных хлоридных рассолов. Фазовые переходы воды в природных рассолах находятся достаточно близко к температуре 100 градусов – к температуре кипения воды. Следующая критическая точка, 273 °С – точка перехода воды в закритическое состояние, где отличия свойств воды и пара стираются. Важными точками температурных переходов являются значения, при которых происходят плавления хлоридных солей, разложения карбонатов и сульфатов.

На гигантской территории юга СП массовое внедрение базальтового расплава по системе магмоподводящих разломов в надочаговые пространства, на уровень нижнекембрийского карбонатно-галогенного комплекса, пород шло с образованием расщеплённых по флангам магматических периферических камер. Термическое воздействие расплава на боковые породы сопровождалось грануляцией, радиальным проникновением по наименее устойчивым слоям, то есть послойно, а в центральной части структуры «полное ожигание вмещающей эвапоритовой толщи, интенсивное перемешивание вновь возникшего карбонатно-солевого расплава с гранулированным силикатным, сопровождаемое выделением рудной фазы» (*Фон-дер-Флаасс, 1978*). Все процессы шли под экраном вышележащей галогенной толщи. На последующей стадии происходило внедрение силикатно-карбонатной и рудно-карбонатной эмульсионных смесей в послойные трещины с образованием силлообразных тел, в осадочной толще при постоянном подтоке рассолов, т.е. при участии водной фазы. Опережая магму, на этой глубине благодаря паро-газовому фронту сформировался горизонт/слой водно-соляных отложений, состоящих преимущественно из галита и его насыщенного раствора (*Беленицкая, 2021*). Наложённым на этот магматический этап является гидротермально метасоматический этап. Этот этап в последнее время на месторождениях Ангарской провинции считался ведущим в рудообразовании, поэтому связанным с ним процессам посвящён целый ряд специальных исследований.

### **Обсуждение**

При магматической активизации силикатный расплав внедряется через рассолонасыщенные природные резервуары терригенной гидрогеологической формации в горизонты эвапоритовой толщи, под которой, и в которой залегают межсолевые карбонатные

резервуары с порово-трещинным типом сложных карбонатных коллекторов, формируя в низах галогенно-карбонатной толщи раннего кембрия промежуточную магматическую камеру. Идет взаимодействие и контаминация карбонатов и галита, а также насыщенных растворов хлорида натрия в силикатном расплаве. Высокая температура магматического расплава  $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$  обуславливает старт процесса гидролиза галита, с образованием газообразного хлороводорода. Этот процесс происходит по схеме:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) = \text{NaOH} + \text{HCl}(\text{газ})$  (Hanf, 1970). В реакции галита с перегретым водяным паром, образовался летучий хлороводород, уносимый потоком вверх, по флюидодинамическим структурам, трещинам, зонам разуплотнения в ближайшие пласты перекрывающих карбонатных отложений. Высокотемпературные пары хлороводорода – соляной кислоты это сверх агрессивный растворитель карбонатных толщ, особенно по зонам коллекторов и разуплотнения. По Г.А. Беленицкой (Беленицкая, 2021), результатом взаимодействия магмы и хлорида натрия становятся щелочные массивы, в этом случае гидролитическое уравнение подчиняется схеме:  $[\text{SiO}_2] + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Na}_2\text{SiO}_3] + 2\text{HCl}$ , где  $[\text{SiO}_2]$  – условный силикат.

Карбонаты кальция и магния, встретившиеся с потоком хлороводорода, водяного пара и других газов, прореагировали с HCl по естественной схеме:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Образующиеся хлориды кальция и магния в присутствии водяного пара сформировали крепкие рассолы, по сути – расплавы собственных кристаллогидратов, антарктицита  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , бишофита  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В ходе реакции выделилось большое количество углекислого газа под давлением. Часть карбонатов осталась, очевидно здесь требуется расчет материального баланса химических реакций. Вероятно, хлороводорода хватило на реакцию со определенным объемом массива карбонатных отложений, и процессы глубинного солевого и карбонатного карста протекали локализованно в ослабленных зонах галогенно-карбонатной толщи и в первую очередь по слоям с наименьшим значением, горизонтальной составляющей горного давления.

Концентрирование редких металлов, и в первую очередь лития в рассолах хлоридов кальция и магния вполне закономерно, так как хлорид лития при высоких температурах довольно летуч, его температура плавления чуть выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и он заметно отгоняется даже из расплавов солей (Салюлев, 2020а, 2020б). Поэтому наиболее вероятный сценарий образования богатых литиеносных рассолов здесь, в инъективных «рапа-силлах» (Вахромеев, 2024) включает обогащение потока хлороводородного флюида хлоридом лития, взаимодействие хлороводорода с карбонатами, преобразование рассолов, связывание хлорида лития в рассолах хлоридов кальция и магния посредством растворения. Содержание лития в галите, который образуется при испарении морской воды, в настоящее время находится в пределах 14 – 40 ppm (Lin, 2024), поэтому при воздействии высокотемпературного пара происходит не только гидролиз хлорида натрия, но и возгонка довольно летучего LiCl. Другими словами, это «механизм» мобилизации дополнительного хлорида лития из рассеянного состояния в галитовой толще, ангидритах. Здесь авторы имеют в виду дополнительное обогащение литием «рапа-силлов» относительно исходных значений, массово фиксируемых аналитическими методами в пробах рассолов терригенной формации (90–130 мг/л).

### Заключение

К концентрированию лития в геохимически закрытых системах вели три базовых процесса – эвакуация хлороводородом из галогенных и карбонатно-сульфатных пород толщи, привнос с мантийными гидротермами магматического расплава по циркуляции и концентрирование рассолов терригенной формации до уровня предельно насыщенных в процессе испарения воды-растворителя при формировании пародоминирующих водопаронапорных флюидных систем (Вахромеев, 2024; Кирюхин, 2022). Карбонаты же и сульфаты при нагреве склонны к разложению, нежели к плавлению, при этом углекислота или серосодержащие соединения уносятся потоками флюидов, а оставшиеся оксиды металлов поглощаются магмой, придавая ей щелочной характер. Примером может служить поведение карбоната кальция при контакте с силикатной магмой:  $\text{CaCO}_3 + [\text{SiO}_2] =$

[CaSiO<sub>3</sub>] + CO<sub>2</sub>. Описанная модель формирования рапа-силлов предельно-насыщенных рассолов, богатейших (до 4,30 кг/м<sup>3</sup>) по хлориду лития, согласуется с идеей Е.Д. Михеевой с соавторами – полигенно полихронного концентрирования лития с участием эндогенных источников вещества, (Михеева, 2024).

Для концентрированных рассолов характерен поликомпонентный состав (65 элементов Таблицы Менделеева), который мог сформироваться в том числе при растворении карбонатов, и карбонатитов, обогащенных рядом элементов (Летникова, 2008). Карбонатиты складчатого обрамления Сибирской платформы также имеют богатый редкометальный состав, в них встречаются редкоземельные элементы иттрий, иттербий, европий, гафний, за счет своей склонности к образованию карбонатных комплексов с последующим соосаждением, стронций и барий, цирконий и ряд других. При растворении карбонатов эти элементы высвобождаются с переходом в раствор хлорида кальция и магния, либо в малорастворимые соединения, но так как рассолы довольно активны химически, значительная часть ценных элементов из карбонатов перешла в рассол.

### Список литературы

1. Hanf N.W. High-temperature hydrolysis of sodium chloride / N.W. Hanf, M.J. Sole // Transactions of the Faraday Society. 1970. Т. 66. С. 3065–3074.
2. Lin Y. Experimental and theoretical constraints on lithium isotope fractionation during brine evaporation and halite precipitation / Y. Lin et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2024. Т. 374. С. 250–263.
3. Беленицкая Г.А. Об участии природных солей в щелочном магматизме. Статья 3. Генетические аспекты модели соляно-щелочных взаимодействий // Литосфера. 2021. Т. 21. № 2. С. 172–197.
4. Вахромеев А.Г. Моделирование условий формирования рапа-силлов и эксплуатации предельно насыщенных литиеносных рассолов на юге Сибирской платформы / А.Г. Вахромеев, А.В. Кирюхин, А.В. Сергеева, И.В. Литвинова // Подземная гидросфера: материалы Всеросс. Сов-я по подз. Водам Сибири и Д. Востока. Екатеринбург: Ин-т горного дела ИГД УрОРАН, 2024. С. 14–19.
5. Кирюхин А.В. Геомеханические условия формирования вулканических и гидротермальных систем // Geothermal Volcanology Workshop 2022. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. С. 9–13.
6. Летникова Е.Ф. Геохимические типы карбонатных отложений южного обрамления Сибирской платформы // Автореф. дисс... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск. 2008.
7. Михеева Е.Д. Геолого-генетическая модель, поисковые критерии и признаки месторождений литиеносного гидроминерального сырья / Е.Д. Михеева, П.С. Кузьменко, Д.С. Ключарев // Отечественная геология. № 1. 2024. С. 33–42.
8. Салюлев А.Б. Отгонка компонентов расплавленных смесей (LiCl–KCl)эвт–BaCl<sub>2</sub>–SrCl<sub>2</sub>–NdCl<sub>3</sub> при пониженных давлениях / А.Б. Салюлев и др. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 2020а. 2020. С. 65–69.
9. Салюлев А.Б. Селективное испарение компонентов расплавленных смесей (LiCl–KCl) эвт–BaCl<sub>2</sub>–SrCl<sub>2</sub>–NdCl<sub>3</sub> при пониженных давлениях / А.Б. Салюлев и др. // Расплавы. 0206. №. 4. С. 363–374.
10. Страхов Л.Г. Рудоносные вулканические аппараты юга Сибирской платформы // Изд-во Наука, Новосибирск, 1978. 120 с.
11. Фон-дер-Флаасс Г.С. Атлас структур рудных полей железорудных месторождений / Г.С. Фон-дер-Флаасс, В.И. Никулин // Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2000. 192 с.