

Гидротермальные процессы отложений рифея и их влияние на химический состав подземных рассолов

Зарубов М.С.¹, Данилова М.А.¹, Тихонова К.А.¹, Ишков А.А.¹, Вахромеев А.Г.^{1,2}, Горохов А.П.¹

Hydrothermal processes of the Upper Riphean deposits and their influence on the chemical composition of underground brines

Zarubov M.S., Danilova M.A., Tikhonova K.A., Ishkov A.A., Vakhromeev A.G., Gorokhov A.P.

¹ ООО «РН-КрасноярскНИПИнефть», г. Красноярск;

e-mail: zarubov_maksim@mail.ru

² Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск

Перспективным источником лития и других микрокомпонентов являются промышленные рассолы нефтяных месторождений Сибирской платформы. В данной работе рассмотрены возможные источники привноса микрокомпонентов в рассолы и их взаимосвязь с процессами внедрения траппов триасового возраста и связанных с ним гидротермальных процессов.

Байкитская антеклиза – одна из крупных структур Сибирской платформы, отличительной особенностью которой является залегание крупных месторождений нефти и газа в отложениях рифея. Водоносный комплекс, подстилающий углеводородные скопления, содержит огромные запасы высокоминерализованных рассолов, имеющих промышленные концентрации таких компонентов как литий (Li), рубидий (Rb), стронций (Sr), бор (B), бром (Br), йод (I). Данный водоносный комплекс имеет огромный потенциал для добычи ценных микрокомпонентов из гидроминерального сырья, и в первую очередь лития (Li).

Проблемой происхождения высокоминерализованных рассолов в разное время занимались многие известные ученые, такие как Е.В. Пиннекер, И.В. Вожов, С.Л. Шварцев, М.Б. Букаты. Ими была сформирована седиментогенная модель происхождения рассолов Сибирской платформы, согласно которой промышленные рассолы представляют собой захороненную в осадочных породах и в разной степени метаморфизованную морскую воду и продукты ее сгущения, образовавшиеся в результате испарительного концентрирования морской воды в изолированных лагунах в предшествующие геологические эпохи [2]. Позднее, во время проявления траппового магматизма на территории Сибирской платформы в триасовом периоде, около 250 млн лет назад, рассолы подверглись процессам метаморфизма, прогрева до околокритических температур и воздействию глубинных термальных флюидов.

В пределах исследуемого района основная часть промышленных рассолов, доступных для извлечения ценных компонентов, залегает в отложениях рифея и соленосной формации кембрия. Массивные каверново-трещинные резервуары рифея разделены на 7 блоков, отделенных друг от друга сетью разнонаправленных, непроницаемых тектонических разломов. В результате чего каждый блок является самостоятельной замкнутой гидродинамической и гидрохимической структурой, что, вероятно, повлияло на текущий микрокомпонентный состав промышленных рассолов каждого блока. При этом каждый блок в разной степени подвергался процессам метаморфизма и взаимодействия с гидротермальными флюидами, что повлияло на формирование отличительных особенностей химического состава рассолов [8]. Результаты определения генетических коэффициентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сводная таблица генетических коэффициентов

№ п/п	Блок	rNa/rCl	(rNa ⁺ – rCl ⁻)/rSO ₄ ²⁻	(rCl ⁻ – rNa ⁺)/rMg ²⁺	rCa/rCl	Cl/Br	B/Br	Na/K
1	№ 1	0.41	-777.39	5.80	0.41	137.56	0.03	30.01
2	№ 2	0.48	-894.14	5.51	0.30	216.53	0.11	22.15
3	№ 3	0.43	-457.67	4.79	0.37	151.02	0.08	21.35
4	№ 4	0.50	-7878.34	5.50	0.30	234.81	0.20	20.65
5	№ 5	0.31	-1339.16	4.13	0.43	136.82	0.02	15.51
6	№ 6	0.24	-2541.58	6.52	0.33	143.00	–	16.27
7	№ 8	0.50	-384.14	4.51	0.33	180.52	0.13	19.60
Генетический профиль рассолов		<0.87 седиментационного морского генезиса	Морская обстановка формирования	Хлормагнийевый тип	>0.2 Сильно метаморфизованные воды	<300 Глубинные метаморфизованные	0.13< Термальные воды 0.13> Рассолы внутрипластового концентрир.	20-50 природные воды зоны водообмена

Анализ генетических коэффициентов, описанных в работах В.А. Сулина, С.Л. Шварцева, Т.А. Киреевой [4, 7, 9], показывает, что из общей выборки сильнее выделяются рассолы, залегающие в пределах блоков 4 и 8, между которыми отмечается наибольшая разница химического состава, генетических коэффициентов и концентраций лития в среднем на 5-10 мг/л. Для выявления закономерностей концентрирования Li промышленные рассолы этих двух блоков будут условно разделены на два типа.

Первый тип промышленных рассолов (блок 8) поверхностного и внутрипластового концентрирования (рассолы древних платформ), для которых значения Na/Cl, Cl/Br, B/Br составляют 0.24-0.43, 136.82-151.02 и 0.02-0.11, соответственно, что характеризует воды как глубинные метаморфизованные седиментогенные.

Второй тип промышленных рассолов (блок 4), для которых значения Na/Cl, Cl/Br, B/Br составляют 0.48-0.50, 180.52-234.81 и 0.13-0.20. Такие значения коэффициентов указывают на более интенсивное взаимодействие с термальными водами тектонически активных областей современного вулканизма, либо процессы сильного прогрева водоносного горизонта, что привело к обогащению рассолов бором [5]. Также для данного блока характерна более высокая степень концентрации лития, в среднем на 5-10 мг/л, кальциево-натриевый химический состав, пониженная на 20-40 г/л минерализация.

Формула химического состава для каждого отдельного типа, имеет вид: обобщенный состав *первого типа*:

$$Li_{32}, Rb_3, Sr_{1210}, Br_{3712}, M_{220} - 393 \frac{Cl_{99,8-99,9}}{Ca_{32-59} Na_{24-55} Mg_{9-26}} pH_{4,1} - 6,1 \quad (1)$$

обобщенный состав вод *второго типа*:

$$Li_{47}, Rb_{3,6}, Sr_{746}, Br_{1814}, M_{212} - 335 \frac{Cl_{99,2-99,9}}{Ca_{25-61} Na_{26-60} Mg_{7-12}} pH_{4,6} - 6,5 \quad (2).$$

Был проведен сравнительный анализ элементного состава рифейских рассолов каждого отдельного блока (табл. 2) с усредненным составом морских вод мирового океана и рассчитаны коэффициенты концентрирования для каждого элемента в пределах отдельного блока [1].

Таблица 2. Распределение коэффициентов концентрирования элементов по блокам

Элемент	Mo	B	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	M	Cl ⁻	Rb ⁺	Co
Тип 1	1.87	4.09	4.49	7.42	10.48	8.89	11.69	20.07	25.55
Элемент	Mo	Mg ²⁺	Na ⁺	M	Cl ⁻	K ⁺	B	Co	W
Тип 2	2.99	4.95	5.41	7.75	9.27	12.10	14.09	18.26	67.15
Содержание в мор. воде, мг/л	0.01	4.4	10670	1280	396	34800	19190	0.12	0.005

Элемент	Br ⁻	W	Ca ²⁺	Cs ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Γ	Ti	Li ⁺
Тип 1	52.77	52.71	114.90	128.48	121.03	153.27	103.80	231.65	210.24
Элемент	Br ⁻	Rb ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cs ⁺	Γ	Ti	Li ⁺
Тип 2	27.85	29.06	76.18	93.24	98.36	138.59	144.00	177.32	262.91
Содержание в мор. воде, мг/л	67	408	0.0003	0.018	7.9	0.05	0.001	0.18	0.002

Элемент	As	V	Cu ²⁺	Ni	Cr	Zn ²⁺	Pb	Mn ²⁺	Se ²⁺
Тип 1	507.93	575.09	1842.2	1128.8	1505.7	781.10	8265.8	10029.7	45477.8
Элемент	As	Zn ²⁺	V	Ni	Cr	Cu ²⁺	Pb	Mn ²⁺	Se ²⁺
Тип 2	427.42	600.43	513.30	1029.0	1244.29	1660.35	3513.8	4371.9	27776.4
Содержание в мор. воде, мг/л	0.002	0.00025	0.0005	0.00025	0.001	0.00003	0.0001	0.0001	0.0001

Примечание. Элементы рассортированы в порядке возрастания коэффициента концентрирования.

Для рассолов *первого типа* наблюдается разделение по степени концентрирования на 3 условных подгруппы.

Группа 1 включает в себя элементы, концентрация которых увеличилась в 3-10 раз. К ней относятся макрокомпоненты – M, Cl, Na, Ca, Mg, K, B.

Группа 2 включает элементы, концентрация которых увеличилась в 10-500 раз. К ним относятся – Mo, Rb, Co, Br, W, Cs, Ba, Sr, I, Ti, Li, As, V.

Группа 3 включает элементы, концентрация которых увеличилась в 1000-10000 раз, к ним относятся – Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, Mn, Se.

Для рассолов *второго типа* группы были сформированы по такому же принципу:

Группа 1 включает в себя макрокомпоненты – M, Cl, Na, Ca, Mg, K и микрокомпонент Mo.

Группа 2 включает в себя элементы – B, Co, W, Br, Rb, Ca, Sr, Ba, Cs, I, Ti, Li, As, Zn, V.

Группа 3 включает элементы – Ni, Cr, Cu, Pb, Mn, Se.

Выводы:

Элементы 1 группы, концентрация которых увеличилась в 10-100 раз, представлены преимущественно макрокомпонентами, такими как Cl, Ca, Mg, Na, K. Данные элементы составляют основу химического состава морской воды, которая в процессе захоронения и погружения в более глубокие слои литосферы, в результате геологической эволюции преобразовалась в сверхкрепкие промышленные рассолы. Концентрирование данных элементов происходило преимущественно за счет процесса эллизионного отжатия части воды в верхние слои литосферы на стадии диагенеза. По данным В.И. Вождова, в процессе захоронения может отжиматься до 90 % воды, что сопоставимо со степенью концентрирования в первые десятки раз.

Концентрирование элементов 2 группы происходит интенсивнее, чем элементов первой группы, что, предположительно, может быть связано с процессом температурного прогрева, о чем свидетельствует увеличение относительной доли бора по сравнению с бромом в водном растворе (т.е. увеличение отношения B/Br),

вследствие процесса «испарение – конденсация», что наиболее ярко выражено на примере промышленных вод второго типа [4]. При этом, исходя из анализа отношения V/Br , можно сделать вывод о том, что рассолы первого типа в меньшей степени были подвержены температурному воздействию, чем рассолы второго типа. Подобный процесс, связанный с прогреванием рассолов, внедряемыми трапповыми интрузиями триасового возраста, ранее описывался в работах В.И. Вожова для залегающих выше по разрезу рассолов осинского горизонта нижнего кембрия [3].

В группе элементов № 3, представленной элементами Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, Mn, Se, концентрирование превышает содержание относительно исходного состава морской воды в тысячи раз в рассолах двух типов. В водах первого типа корреляционная связь между элементами Cr, Cu, Mn, Zn, Pb, Ni положительная ($R^2 \geq 0.5$), что свидетельствует о концентрировании данной группы элементов при одном гидрогеохимическом процессе. Кроме того, для вод первого типа отмечается пониженное значение отношения V/Br , что свидетельствует о меньшей степени температурного воздействия на блоки. Подобные аномальные увеличения концентраций можно объяснить процессом привноса элементов гидротермальными флюидами, элементный состав которых имеет сходство с гидротермальными флюидами западной окраины Сибирской платформы [6].

Ранее было отмечено более высокое содержание лития, в среднем на 5-10 мг/л, в промышленных рассолах *второго типа*. При этом для Li отсутствуют корреляционные связи с элементами 3 группы, но наблюдается положительная корреляция с Ca, Na, K, Mg, что может свидетельствовать о привносе Li в рассолы не гидротермальными процессами, а за счет его накопления в процессе седиментации и дальнейшего взаимодействия рассолов с вмещающими горными породами.

Список литературы

1. *Алекин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана. Ленинград: Гидрометеиздат, 1984. 343 с.
2. *Вахромеев А.Г., Смирнов А.С., Данилова М.А. и др.* Вулканогенно-тектоническая модель формирования флюидодинамических структур в осадочном чехле Ангаро-Ленского артезианского бассейна Сибирской платформы // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2024. Т. 2. № 1. С. 21-25.
3. *Вожов В.И.* Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Монография. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2006. 209 с.
4. *Киреева Т.А.* Гидрохимические особенности вод фундамента в связи с нефтеносностью // Геология нефти и газа. 2018. № 1. С. 95-108.
5. *Киреева Т.А.* К методике оценки эндогенной составляющей глубоких подземных вод // Вестник Московского университета. Серия 4 Геология. 2009. № 1. С. 54-57.
6. *Литвинова И.В.* Гидрогеологические критерии нефтегазоносности курейской синеклизы. Дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2019. 202 с.
7. *Сулин В.А.* Условия образования, основы классификации и состав природных вод, в частности, вод нефтяных месторождений. Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 107 с.
8. *Харахинов В.В., Шленкин С.И.* Трещинные резервуары нефти и газа. М.: Изд-во «Научный мир», 2015. 284 с.
9. *Dugamin E.J., Cathelineau M., Boiron M.C. et al.* Lithium enrichment processes in sedimentary formation waters // Chemical Geology. 2023. V. 635. Art. 121626. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121626>