

УДК 556.012

Т.А. Киреева

## К МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ ЭНДОГЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГЛУБОКИХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Статья посвящена проблеме выделения эндогенной составляющей глубоких подземных вод. Предлагается использовать бор-бромное отношение для определения эндогенного компонента в подземных водах нижних горизонтов осадочного чехла. Приводятся расчеты бор-бромного и бор-хлорного коэффициентов для рассолов древних платформ, термальных вод тектонически активных областей и районов современного вулканизма.

*Ключевые слова:* гидрогеология, подземные воды, микрокомпоненты, гидротермы, бор, бром, хлор.

The article deals with the problem of deep ground water endogenous component isolation. The use of boron-bromine ratio for endogenous component determination in ground water bottom level of sedimentary basement is suggested. The calculation of boron-bromine and boron-chlorine factors for ancient platforms brine, thermal water of tectonically active areas and modern volcanism regions is given.

*Key words:* hydrogeology, ground water, microconstituens, hydroterms, boron, bromine, chlorine.

**Введение.** Проблема генезиса и формирования химического состава подземных вод нижних горизонтов осадочного разреза до сих пор остается дискуссионной, несмотря на многочисленные работы, посвященные этому вопросу,

В большинстве случаев применительно к этим водам рассматриваются элизионно-дегидратационная или инфильтрогенная гипотезы их формирования. При этом в формировании их баланса и химического состава практически не учитывается возможная роль поступления глубинных термальных флюидов из пород фундамента.

Огромное научное и практическое значение этого вопроса не вызывает сомнений, так как с глубинными термальными водами генетически связаны месторождения многих рудных ископаемых, а по представлениям ряда авторов — и месторождения нефти и газа. Кроме того, сами термальные воды являются ценным сырьем для химической промышленности. Вместе с тем, несмотря на почти вековую дискуссию, ученые далеки от выработки единой точки зрения на происхождение глубинных высокотемпературных вод, а также на величину вклада глубинных флюидов в формирование нижних горизонтов осадочного чехла нефтегазоносных бассейнов. До сих пор сохраняются крайние точки зрения на эту проблему. Так, П.Н. Кропоткин (1986), Г.И. Войтов (1979), Ф.А. Летников (2001) и другие считают, что от верхней мантии идет непрерывный поток водородно-углекислых флюидов, который во многих случаях играет определяющую роль в формировании баланса и химического состава подземных вод нижних горизонтов осадочного чехла. В то же время А.М. Ов-

чинников (1965), В.М. Матусевич (1976), А.А. Карцев (1996) и другие считают, что эндогенные воды, под которыми понимают магматические и метаморфогенные флюиды, составляют ничтожную долю в балансе нижних зон артезианских бассейнов.

**Постановка проблемы.** Такая полярность взглядов, безусловно, связана со сложностью выделения критериев, по которым глубокие подземные воды можно было бы разделить на седиментогенно-инфильтрационные и эндогенные. Кроме того, как указывал еще В.И. Вернадский (1960), в природе нет чисто эндогенных вод, так как эти воды при движении вверх по разрезу неизбежно смешиваются с пластовыми. Поэтому большинство исследователей (С.А. Набоко, Г.А. Карпов, Ю.А. Трухин и др.) используют термин “гидротермы” для обозначения вод, в составе которых преобладает глубинная, эндогенная составляющая.

Смешение вод, а также концентрирование растворов с глубиной и увеличение их температуры приводит к тому, что в составе гидротерм областей современного вулканизма, а также в глубоких пластовых водах нефтегазоносных бассейнов в значительных количествах присутствуют такие элементы, как бор, бром, редкие и благородные металлы, и отмечается относительно повышенное содержание аммония, гелия, углекислоты и некоторых других компонентов. Поэтому абсолютные значения количества компонентов химического состава не могут быть приняты в качестве критерия при определении генезиса подземных вод. Содержание же хлора, фтора, бора, редких металлов, что в свое время Э. Зюсс рассматривал как признак поступления магматогенных вод, не может считаться таковым, так как значительное количество

этих элементов накапливается в седиментогенных водах вследствие концентрирования растворов и взаимодействия с вмещающими породами.

Вместе с тем еще в 30–40-х гг. XX в. В.А. Сулин (1946), а также А.П. Виноградов (1948) обратили внимание на важное генетическое значение некоторых соотношений геохимически сходных компонентов подземных вод. Теоретическое обоснование заключается в том, что в процессе литогенеза первичное соотношение многих компонентов, накапливающихся в море, т.е. имеющих седиментогенный генезис, в дальнейшем нарушается. Указанное позволило этим ученым предложить несколько коэффициентов ( $\text{Na}/\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}/\text{Br}$  и др.) в качестве критерия метаморфизма природных вод, которые успешно применяются до настоящего времени.

Попытка использовать соотношения различных компонентов природных вод для определения в их составе эндогенного компонента была предпринята Л.Н. Капченко (1966). Им были рассчитаны  $\text{Na}/\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}/\text{Br}$ ,  $\text{V}/\text{Cl}$ ,  $\text{F}/\text{Cl}$  и некоторые другие коэффициенты для глубинных рассолов, гидротерм, а также жидких включений в минералах. Однако полученные результаты были весьма неопределенны и не позволяли сделать однозначные выводы. По нашему представлению, это связано с тем, что Л.Н. Капченко рассматривал отношения основных микрокомпонентов ( $\text{Br}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{As}$ ) к хлору, что представляется не совсем верным с методической точки зрения. Дело в том, что хлор является не только основным “седиментогенным” элементом, но также и одним из “эндогенных” компонентов. Уже давно доказано [Арсанова, 1974], что так называемые перегретые хлоридно-натриевые термы областей активного вулканизма, представляющие собой почти 100%-й раствор  $\text{NaCl}$ , на 90% являются эндогенным флюидом, отделяющимся при остывании и кристаллизации магматических расплавов в глубинных частях земной коры. Таким образом,  $\text{Cl}$  в значительных количествах может поступать в пластовые воды с эндогенными флюидами, что неизбежно будет “размывать” коэффициенты, в которых используется отношение элемент/хлор.

**Методика исследования.** Представляется, что для определения генезиса глубинных вод можно воспользоваться соотношением элементов, постоянно присутствующих в заметных количествах в большинстве типов подземных вод, но геохимические условия накопления которых достаточно различны. Этим требованиям наиболее соответствуют такие компоненты, как бор и бром.

Оба этих элемента присутствуют в океанских водах в достаточно постоянных количествах: среднее содержание брома составляет около 65 мг/л, среднее содержание бора колеблется в пределах 10–40 мг/л. Однако условия накопления этих элементов в подземных водах существенно различаются.

Так, содержание брома непрерывно возрастает по мере концентрирования седиментогенно-инфильтро-

генных растворов, что связано с большей растворимостью бромидов, чем хлоридов. Поэтому, как было показано еще М.Г. Валяшко, содержание брома в природных водах является функцией их минерализации. При этом бром в незначительном количестве переносится высокотемпературными ( $>100$  °С) водами, на что указывает его крайне низкое содержание в современных высокотемпературных гидротермах. В последних содержание брома изменяется в пределах 0,2–0,5 мг/л, редко достигая 4–5 мг/л [Карпов, 2005], что более чем на порядок меньше его среднего содержания в океанических водах.

Растворимость соединений бора, в отличие от соединений брома, резко увеличивается с повышением температуры, поэтому его содержание постоянно велико в высокотемпературных гидротермах, иногда оно достигает 600–800 мг/л (при среднем содержании в хлоридно-натриевых термах 150–200 мг/л [Пилипенко, 1974]). Установлено также, что бор в значительном количестве переносится в газопаровых смесях, в которых коэффициент распределения между жидкостью и паром доходит до 0,25 [Шувалов, 1974]. Состав пород, из которых может извлекаться бор, имеет, по-видимому, подчиненное значение по отношению к температурному фактору, так как постоянно высокое содержание бора установлено в гидротермах различных областей, локализующихся в породах кислого, среднего и основного состава (табл. 1), хотя в работе С.Р. Крайнова [Крайнов и др., 2004, с. 480] указывается, что максимальное количество бора выносится из глинистых пород. Однако, как установила В.В. Красивцева (1968), вынос бора из пород контролируется прежде всего температурным фактором. По ее данным, при температуре 200 °С с водяным паром в присутствии  $\text{CO}_2$  отгоняется до 80% бора, содержащегося в осадочной породе, при этом с увеличением температуры возрастает и выход бора из пород.

Таким образом, если принять среднее значение отношения  $\text{V}/\text{Br}$  для океанской воды равным 0,15–0,30, то резкое увеличение этого отношения будет свидетельствовать о поступлении бора с высокотемпературными глубинными флюидами. Как допущение принимается, что в процессе метаморфизма седиментогенно-инфильтрогенных вод первичное, морское отношение  $\text{V}/\text{Br}$  должно примерно сохраняться.

**Обсуждение результатов.** Анализ рассчитанных значений коэффициента  $\text{V}/\text{Br}$  для природных вод различного состава, возраста и структурной принадлежности дал следующие результаты.

По значениям коэффициента  $\text{V}/\text{Br}$  исследованные воды можно разделить на две группы. Первую группу составляют рассолы древних платформ, для которых значения  $\text{V}/\text{Br}$  коэффициента практически соответствуют таковому для океанской воды и составляют 0,13–0,36 (табл. 1). При этом общая минерализация рассолов может достигать 300–460 г/л, это свидетельствует, что отношение  $\text{V}/\text{Br}$  незначительно изменяется в процессе метаморфизма подземных вод.

Таблица 1

## Показатели химического состава подземных вод древних платформ

| Компоненты и показатели химического состава | Оренбургская обл.*, P <sub>1</sub> kg, 4663–4706 м | Мичиганский бассейн (США)*, 1700 м | Тимано-Печорская провинция          |                                 | Средний состав океанской воды           |
|---|--|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---|
|   |  |                                    | P <sub>1a-s</sub> , 2181–2218 м     | C <sub>2+3</sub> , 2345–2368 м  |   |
| K   | 7502   | 29 070                             | 316                                 | 710                             | 387,5                                   |
| Na  | 9150   | 11 783                             | 25 956                              | 32 647,6                        | 10 764                                  |
| Mg  | 79 825   | 12 868                             | 3040                                | 2492,8                          | 1297                                    |
| Ca  | 2380   | 97 541                             | 6550                                | 5750                            | 408                                     |
| Cl  | 254 785  | 268 736                            | 60 847                              | 68586                           | 19 353                                  |
| Br  | 3820   | 3760                               | 235                                 | 281                             | 66                                      |
| I   | 24   | 52                                 | 28,6                                | 19,7                            | 0,05                                    |
| SO <sub>4</sub>                             | 1098   | 52                                 | 42,8                                | 164,6                           | 2701                                    |
| HCO <sub>3</sub>                            | 2616   | –                                  | 201,3                               | 183                             | 143                                     |
| B   | 1384   | 491                                | 22                                  | 49                              | 18,8                                    |
| Минерализация, мг/л                         | 36 2743  | 428 850                            | 97 030                              | 110 700                         | 35 500                                  |
| Формула химического состава                 | $\frac{Cl98}{Mg90 Na5}$                            | $\frac{Cl99,4}{Ca68 Mg15K10Na7}$   | $\frac{Cl99,8}{(Na+K)66 Ca19 Mg15}$ | $\frac{Cl99,6}{Na74 Ca15 Mg11}$ | $\frac{Cl90 SO_4,9}{(Na+K)79 Mg17 Ca4}$ |
| B/Br  | 0,36   | 0,13                               | 0,09                                | 0,17                            | 0,28                                    |
| B/Cl  | 0,005  | 0,002                              | 0,0004                              | 0,0007                          | 0,0009                                  |

\* Химический состав по [Крайнов и др., 2004].

Таблица 2

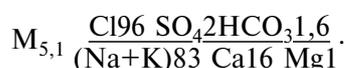
## Показатели химического состава термальных вод в районах современного вулканизма и тектонической активности

| Компоненты и параметры химического состава | Уайракей, Новая Зеландия*, 695 м, T = 260 °C | Паужетское месторождение, Камчатка**, 350 м, T = 190 °C | Алехинские источники, о. Кунашир***, T = 54 °C   | Сахалин, Синегорский район****            | Малый Кавказ, Атазан****                 |
|--|--|---|--|---|--|
| Na   | 1320   | 940   | 190  | 6566,3                                    | 11 470                                   |
| K  | 225  | 120   | 15   | 124,8                                     | 200                                      |
| Mg   | 0,03   | 7   | 6,7  | 208                                       | 89                                       |
| Ca   | 17   | 119   | 190  | 260                                       | 738                                      |
| Cl   | 2260   | 1470  | 170,2  | 6195,1                                    | 18 000                                   |
| Br   | 6,0  | 2,8   | 0,8  | 31,9                                      | 60,4                                     |
| I  | 0,3  | 0   | 0,02   | 12,8                                      | 13,4                                     |
| SO <sub>4</sub>                            | 36   | 164   | 636,2  | 36,0                                      | 491                                      |
| HBO <sub>2</sub>                           | 117  | 127   | 8,8  | 572,5                                     | 576                                      |
| HCO <sub>3</sub>                           | 19   | 61  | 56,8   | 8944                                      | 2140                                     |
| M, мг/л                                    | 4000,3                                       | 2507,8  | 1344   | 22 951,4                                  | 33 777,8                                 |
| Формула химического состава                | $\frac{Cl98,8 SO_4,1,2}{Na89,5 K9 Ca1,5}$    | $\frac{Cl90,4 SO_4 7,4 HCO_3 2,2}{Na89,5 K9 Ca1,5}$     | $\frac{SO_4 70 Cl25 HCO_3 5}{(Na+K)46 Ca51 Mg3}$ | $\frac{Cl154 HCO_3,46}{(Na+K)91 Mg5 Ca4}$ | $\frac{Cl192 HCO_3,6}{(Na+K)92 Ca7 Mg1}$ |
| B/Br                                       | 19,5   | 45,4  | 11,0   | 17,8                                      | 9,6                                      |
| B/Cl                                       | 0,05   | 0,08  | 0,05   | 0,09                                      | 0,03                                     |

Примечание. Данные химического состава по: \* [Ellis, 1964], \*\* [Аверьев, 1961], \*\*\* [Зотов, 1974], \*\*\*\* [Крайнов и др., 2004].

Вторую группу составляют термальные воды тектонически активных областей альпийской складчатости и гидротермы областей современного вулканизма. В этих водах отношение В/Вг возрастает до 9,4–45,4 (табл. 2) при значениях общей минерализации вод, не превышающих 35 г/л. Столь резкое увеличение отношения В/Вг (на два порядка и более) в гидротермах, характеризующихся максимальным содержанием эндогенного компонента (Уайракей, Паужетское месторождение, табл. 2), по сравнению с рассолами древних платформ позволяет уверенно диагностировать поступление эндогенных флюидов в пластовые воды, а также определять генезис вод неясного происхождения.

Так, на нефтяном месторождении Белый Тигр (Вьетнам) в гранитоидном фундаменте на глубине около 4300 м были вскрыты воды, имеющие следующую формулу химического состава:



Содержание бора и брома в них составляет 147,2 и 7,2 мг/л соответственно. Отношение В/Вг равно 20,4. По этому показателю воды можно уверенно отнести к глубинным гидротермам, в то время как вьетнамские геологи [Тьен, 1998] отнесли их к водам инфильтрационного генезиса.

Сопоставление значений коэффициентов В/Вг и В/Сl, последний из которых используется при изучении современных гидротерм, показало, что при переходе от глубинных рассолов к современным гидротермам отношение В/Сl также резко увеличивается, но в меньшей степени, чем значения В/Вг. Так, если отношение В/Сl увеличивается почти на порядок, то значение отношения В/Вг возрастает более чем в 30 раз. Кроме того, воды тектонически активных областей, достаточно резко различающиеся по значениям отношения В/Вг, имеют в некоторых случаях практически аналогичные значения отношения В/Сl

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Арсанова Г.И.* К вопросу о происхождении перегретых хлоридно-натриевых вод молодых вулканических областей // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 14–21.

*Капченко Л.Н.* Современное состояние ювенильности глубинных подземных вод // Литология и полезные ископаемые. 1966. № 4. С. 75–87.

*Карпов Г.А.* Онтогенез гидротермального процесса. Владивосток: Дальнаука, 2005.

*Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М.* Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004.

(табл. 2). Наиболее характерны в этом отношении воды Паужетского месторождения Камчатки (В/Вг = 45,4) и Сахалина (В/Вг = 17,8), для которых значения отношения В/Сl равны 0,08 и 0,09 соответственно. Таким образом, подтверждается предположение, что изменение соотношения В/Сl будет “отставать” от отношения В/Вг, что связано со значительным привнесением хлора эндогенными водами. Вместе с тем сравнение указанных отношений для различных глубинных природных вод может дать новую интересную информацию об условиях их формирования.

**Выводы.** 1. Отношение В/Вг, характерное для океанской воды, незначительно изменяется в процессах захоронения и метаморфизма седиментогенных и инфильтрационных вод.

2. Глубокие подземные воды древних платформ имеют значение отношения В/Вг, не превышающее 0,5, что свидетельствует об их седиментогенно-инфильтрационном генезисе. В то же время наличие в нижних частях эпипалеозойских и более молодых артезианских бассейнов маломинерализованных подземных вод со значениями отношения В/Вг 0,9–1,4 и выше свидетельствует, что в их формировании принимают определенное участие глубинные термальные флюиды.

3. В водах тектонически активных областей альпийской складчатости и в гидротермах областей современного вулканизма значения отношения В/Вг увеличиваются до 10–45, что свидетельствует о поступлении бора с высокотемпературными эндогенными водами.

4. Значительное (в 30–150 раз) отличие отношения В/Вг для седиментогенно-инфильтрационных и гидротермальных вод позволяет уверенно диагностировать присутствие эндогенной компоненты в подземных водах.

5. Отношение В/Вг можно использовать в качестве надежного критерия наличия эндогенной составляющей подземных вод.

*Пилипенко Г.Ф.* Гидротермы кальдеры Узон // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 24–31.

*Тьен Х.Д.* Гидрогеологические условия месторождения Белый Тигр // Тез. докл. второй конференции НИПИ морнефтегаз. Вунгтау, 1998. С. 103–110.

*Шувалов Р.А.* Распределение борной кислоты между водой и паром при сепарации пароводяной смеси Паужетского месторождения // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 111–113.