

Генетические коэффициенты Cl/Br, B/Br и Na/K: принципы их использования для уточнения генезиса природных вод

Т.А. Киреева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: ta_kireeva@mail.ru

В работе дано обоснование принципов использования хлор-бромного (Cl/Br), бор-бромного (B/Br) и натрий-калиевого (Na/K) отношений (генетических коэффициентов) для определения генезиса водных растворов. Приведены примеры уточнения происхождения вод, как природных, так и техногенных, по соотношению величин генетических коэффициентов и минерализации растворов. Показано, что по значениям Cl/Br можно не только установить различие природных рассолов концентрирования и рассолов растворения галитовых толщ, но и выделить подземные воды, загрязненные техногенными рассолами солянокислотных обработок. Отношение B/Br > 1 позволяет диагностировать поступление высокотемпературных (> 100 °C) вод в глубокие водоносные горизонты, а также является признаком выделения техногенных конденсатных вод. По значению Na/K в случае снижения до 1 и менее можно надежно определять как техногенные рассолы, так и техногенно загрязненные пресные воды.

Ключевые слова: рассолы, гидротермы, техногенные воды, генетические коэффициенты, тип воды, компоненты состава

Для цитирования: Киреева Т.А. (2024). Генетические коэффициенты Cl/Br, B/Br и Na/K: принципы их использования для уточнения генезиса природных вод. *Георесурсы*, 26(3), с. 198–205. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.20>

Введение

При любых гидрогеологических работах, особенно гидрохимического направления, установление генезиса водного раствора является необходимым условием.

Диагностика с применением общепринятых критериев (таких, как минерализация ($M_{\text{общ}}$), компонентный состав, тип воды по классификациям В.А. Сулина, О.А. Алекина и др.) часто бывает недостаточной для определения происхождения воды. Соотношения макрокомпонентов природных вод используются достаточно давно и в основном в целях классифицирования вод. В частности, отношения

$$\frac{r\text{Na}}{r\text{Cl}}, \frac{r\text{Na} - r\text{Cl}}{r\text{SO}_4}, \frac{r\text{Cl} - r\text{Na}}{r\text{Mg}}$$

(r – содержание элемента, мг-экв/л) лежат в основе классификации Сулина. В классификации Алекина для выделения типов вод используются отношения $r\text{HCO}_3^- > (r\text{Ca}^{+2} + r\text{Mg}^{+2})$, $r\text{HCO}_3^- < (r\text{Ca}^{+2} + r\text{Mg}^{+2}) < (r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$, $(r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-}) < (r\text{Ca}^{+2} + r\text{Mg}^{+2})$. Однако установление типа воды по той или иной классификации, в которой используются только соотношения макрокомпонентного состава, не всегда оказывается достаточным для определения происхождения воды, что особенно характерно для техногенных, а не природных вод. Соотношения элементов микрокомпонентного состава для этого применяются достаточно редко. Поэтому цель настоящей работы – обосновать возможность уточнения генезиса водного раствора по соотношениям элементов микрокомпонентного состава.

Постановка задачи

Определение происхождения (генетического типа) природных растворов имеет не только научное, но и важное практическое значение. Так, для оценки перспектив использования подземных рассолов в качестве химического сырья необходимо определить, являются эти рассолы результатом растворения соленосных толщ, или результатом подземного концентрирования (седиментогенные рассолы). В первом случае рассолы содержат практически только NaCl и не могут быть использованы в качестве сырья на бром, йод, редкие щелочи и др. ценные компоненты. Для нефтепоисковых целей важно знать маломинерализованные гидрокарбонатно-натриевые воды являются глубинными инверсионными или имеют инфильтрационное происхождение. Концентрированные хлоридно-натриево-кальциевые рассолы, являющиеся основным типом пластовых вод нефтегазовых месторождений, имеют очень близкий компонентный состав и $M_{\text{общ}}$ с техногенными рассолами, образующимися при разработке месторождений. Эти примеры можно продолжить.

Определение относительной доли растворов разных генетических типов в изучаемых пластовых водах опирается на ряд критериев, из которых главное значение имеют: а) изотопный состав молекул воды; б) изотопный состав растворенных газов, некоторых ионов (прежде всего, серы) и органических компонентов; в) общая минерализация растворов и концентрации растворенных веществ; г) характерные соотношения макрокомпонентов, позволяющие определить тип воды по какой-либо классификации д) содержание микрокомпонентов.

Известно, что наиболее надежно установить происхождение природных водных растворов возможно только изотопными методами исследований. Однако они

малодоступны и не могут быть использованы при массовых определениях. Кроме того, эти методы, в частности, не позволяют разделять природные инфильтрационные воды и фильтрат глинистого бурового раствора, т.к. последний часто готовится с использованием природных маломинерализованных вод.

Гидрохимическая характеристика генетических коэффициентов Cl/Br, B/Br и Na/K

Еще в середине XX в. ученые (Сулин, 1946; Виноградов, 1948; Валяшко, 1956; Уайт, 1957) обратили внимание на значимость генетических значений некоторых соотношений геохимически сходных компонентов природных вод. Теоретическое обоснование использования этих соотношений (генетических коэффициентов) заключается в том, что в процессе литогенеза первичное соотношение многих растворенных компонентов значительно нарушается (осаждение, сорбция, поглощение организмами, испарение, конденсация), что отражает «историю» изменения растворов.

Для анализа были выбраны наиболее значимые, с нашей точки зрения, следующие генетические коэффициенты: Cl/Br, B/Br и Na/K.

Отношение Cl/Br, предложенное М.Г. Валяшко (Валяшко, 1956), используется для определения генезиса и степени метаморфизма* подземных рассолов. Применение этого коэффициента основано на том, что концентрирование морской воды сопровождается постоянным ростом концентрации брома, продолжающимся и после садки галита, потому что бромид натрия (NaBr) имеет большую величину растворимости, чем хлорид натрия (NaCl) (905 и 360 г/л соответственно). Поэтому для рассолов «концентрирования», образующихся как при поверхностном испарении растворов, так и при подземном концентрировании в закрытой пластовой системе, характерна практически прямая зависимость между величиной $M_{\text{общ}}$ и содержанием Br (рис. 1). Это позволило предложить использовать Cl/Br для определения генезиса и степени метаморфизма подземных вод. Прямая зависимость между величиной минерализации и содержанием брома в растворе совершенно четко проявляется, начиная с $M_{\text{общ}} > 250\text{--}280$ г/л, а не в столь явном виде – с $M_{\text{общ}} > 100$ г/л (рис. 1). В качестве примера приведен пластовый рассол Тимано-Печорской провинции, в котором при $M_{\text{общ}}$ равной 110 г/л, значение Cl/Br уменьшается до 244 (табл. 1).

В океанической воде, которая по классификации Сулина относится к хлоридно-магниевому типу (ХМ), этот коэффициент равен 293–300. При захоронении вод бассейна седиментации и последующего метаморфизма образуются хлоридно-натриево-кальциевые рассолы, хлоридно-кальциевого (ХК) типа по классификации Сулина. В этих рассолах растет относительная доля брома по отношению к хлору вследствие его более высокой растворимости. Поэтому в метаморфизованных глубинных рассолах, в которых вместе с ростом $M_{\text{общ}}$ растет относительная

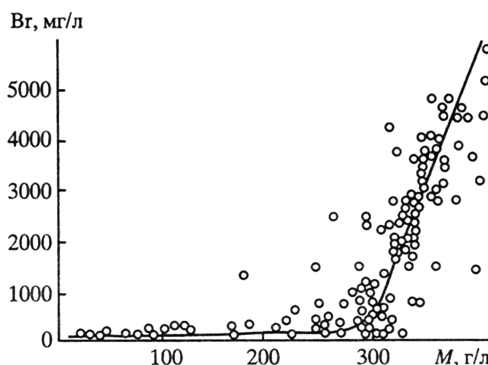


Рис. 1 Зависимость содержания брома от минерализации рассолов, по (Крайнов и др. 2004)

доля брома по отношению к хлору, коэффициент Cl/Br уменьшается (до 80–100) при соответствующих значениях $M_{\text{общ}} > 300$ г/л (табл. 1). Такие же закономерности характерны и для рассолов поверхностного испарения морской воды. Так, для рассола эвтонической стадии концентрирования при $M_{\text{общ}}$ около 500 г/л, значение Cl/Br уменьшается до 39,5 (табл. 1).

В то же время рассолы, образовавшиеся в результате растворения галоидных толщ, обеднены бромом, т.к. бром практически не осаждается с хлоридами, поэтому в рассолах растворения галита значение коэффициента Cl/Br возрастает до 2000 и более при высоких значениях $M_{\text{общ}} \sim 300\text{--}360$ г/л (Крайнов и др., 2004) (табл. 1). Такие рассолы растворения по классификации Сулина относятся к сульфатно-натриевому (СН) типу.

Отношение Cl/Br также растет при разбавлении пластовых рассолов и может служить признаком поступления техногенных маломинерализованных вод (фильтрат бурового раствора) или природных вод меньшей минерализации, залегающих выше по разрезу, что важно отслеживать при нефтегазовых разработках.

В водах вулканических горячих источников и в конденсатах вулканических паров это отношение составляет в среднем 500–1000 (до 10000) (табл. 2). В кратерных хлоридных рассолах с минерализацией 70–100 г/л оно также доходит до 1000–2000, что связано с практическим отсутствием брома в вулканических водах (Набоко, 1974).

В глубинных инверсионных водах, в которых увеличивается относительная доля HCO_3^- -иона, а $M_{\text{общ}}$ которых не превышает 6–35 г/л, значение Cl/Br уменьшается до 144–170 вследствие снижения относительной доли брома по отношению к Cl-иону и к бору (табл. 2) (Всеволожский, Киреева, 2010; Киреева, 2017).

Геохимическая инверсия подземных вод заключается в том, что в глубоких горизонтах земной коры происходит смена рассолов на менее минерализованные ($M_{\text{общ}}$ менее 35 г/л) высококарбонатные воды Cl– HCO_3 –Na- и даже HCO_3 –Cl–Na-состава (Крайнов и др., 2004, с. 311). В частности, такие глубинные маломинерализованные ($M_{\text{общ}} \sim 6\text{--}12$ г/л) воды широко распространены в нижнемеловых и юрских отложениях Западной Сибири, начиная с глубины около 2,5 км.

Этот же коэффициент, Cl/Br, можно использовать для выделения некоторых видов техногенных вод, образующихся при разработке нефтегазовых месторождений (Муляк и др., 2007).

*Под термином «метаморфизм» здесь понимается «все последующие геохимические процессы, которым подвергаются рассолы во вмещающих породах» (Крайнов и др., 2004, с. 271).

Компоненты (мг/л) и показатели химического состава	Средний состав океанической воды*	Тимано-Печорская провинция С ₂₊₃ , гл. ~ 2350 м	Рассол испарения океанической воды (эвтоническая стадия)**	Рассол растворения толщ галита**	Смесь рассола СКО (0,8) и пластового рассола (0,2)***	Фильтрат раствора бурения с добавлением солей KCl и K ₂ CO ₃
K	387,5	710,1	800	290	890	52800
Na	10764	32647,6	3500	119370	8062	5880
Mg	1297	2492,8	128000	190	5735	38
Ca	408	5750,4	60	360	96954	600
Cl	19353	68586,3	336000	184220	201551	56420
Br	66	281,1	8500	50	253	9,47
I	0,05	19,7	н/о	н/о	н/о	н/о
SO ₄	2701	164,6	41000	4100	124	28
HCO ₃	143	183,2	4800	38	н/о	1098
B	5–12	49,2	1000	5,6	27	0,38
M, г/л	35,50	110,89	523,7	308,6	313,6	116,9
Формула ионного состава	<u>Cl90 SO₄9 HCO₃1</u> (Na+K)79 Mg17 Ca4	<u>Cl 100</u> (Na+K)74 Ca15 Mg11	<u>Cl 91 SO₄8 HCO₃1</u> Mg 98 (Na+K) 2	<u>Cl 98 SO₄2</u> (Na+K)100	<u>Cl 100</u> Ca85 Mg8 (Na+K)7	<u>Cl99 HCO₃1</u> K82 Na16 Ca2
B/Br	0,08–0,18	0,18	0,12	0,11	0,11	0,02
Cl/Br	293,2	244,0	39,5	3684,4	796,6	5957
Na/K	27,8	46,0	4,4	411,6	9,1	0,11
Тип по Сулина	XM	XK	XM	CH	XK	GKH

Табл. 1. Показатели химического состава рассолов разного генезиса. Примечание: н/о – не обнаружен; содержание компонентов: * – по (Хорн, 1972); ** – по (Крайнов и др., 2004); *** – по (Муляк и др., 2007)

Компоненты (мг/л) и показатели химического состава	Паужетское месторождение*, Камчатка, гл. ~ 350 м, T ~ 190 °C	Западная Сибирь, Краснотенинская пл, гл. ~ 3480 м, T ~ 95 °C	Грязевые вулканы**, Керченско-Таманская обл., Тарханский (на поверхности), T ~ 75 °C	Вода гранитоидного фундамента месторождения Белый Тигр (Вьетнам), гл. ~ 4400 м, T ~ 135 °C	Техногенные конденсатные воды***, Уренгойское месторождение (на устье), T ~ 90 °C
Na	940	2870	4200	1700	120,9
K	120		104		7,6
Mg	7	21,4	61	9	7,2
Ca	119	59,6	210	294	25,7
Cl	1470	4100	4365	2945	134,1
Br	2,8	26,1	30,4	7,2	0,53
I	н/о	10,6	19,2	2,1	0,06
SO ₄	164	4	н/о	84	19,8
B	127	47,2	440	147,2	2,5
HCO ₃	61	825	4742	86	183,0
M _{общ.} , г/л	2,5	7,8	13,7	5,1	0,5
Формула ионного состава	<u>Cl 91 SO₄ 7 HCO₃ 2</u> (Na+K) 87 Ca12 Mg1	<u>Cl 90 HCO₃10</u> (Na+K)97 Ca2 Mg1	<u>Cl 61 HCO₃ 39</u> (Na+K)92 Ca5 Mg 3	<u>Cl 96 SO₄2 HCO₃2</u> (Na+K)83 Ca16 Mg1	<u>Cl 53 HCO₃ 41 SO₄6</u> (Na+K)77 Ca16 Mg7
B/Br	45,4	1,8	14,5	20,4	4,7
Cl/Br	525	157	143,6	409,0	253
Na/K	7,8		40,4		15,9
Тип по Сулина	XK	GKH	GKH	GKH	GKH

Табл. 2. Показатели химического состава высокотемпературных вод. Примечание: н/о – не обнаружен; содержание компонентов: * – по (Арсанова, 1974); ** – по (Лагунова, 1978); *** – по (Козлов и др., 1997)

Частым видом техногенных вод являются рассолы солянокислотных обработок (СКО), которые образуются при растворении карбонатного вещества пород соляной кислотой. По основным параметрам (таким, как $M_{\text{общ}}$, макрокомпонентный состав, ХК-тип воды по классификации Сулина) они очень схожи с природными хлоридно-кальциевыми подсолевыми и межсолевыми рассолами, однако их образование произошло не в результате внутрипластового концентрирования, а при растворении кальцита раствором HCl (искусственное привнесение большого количества хлора), что дает возможность их диагностики с использованием коэффициента Cl/Bg. В отличие от природных хлоридно-кальциевых рассолов, в техногенных отмечается пониженное содержание брома, что связано с крайне малым содержанием этого элемента в карбонатных породах. Поэтому в рассолах СКО при величине $M_{\text{общ}}$ около 350–450 г/л значение Cl/Bg увеличивается до 400–1000 и более (табл. 1).

Таким образом, по соотношению параметров $M_{\text{общ}}$ и Cl/Bg можно выделить следующие группы вод.

1. Рассолы глубинного или поверхностного концентрирования, в которых с ростом $M_{\text{общ}}$ отношение Cl/Bg уменьшается до < 300 , т.е. меньше «океанического» значения.

2. Рассолы растворения, как природные, так и техногенные (в том числе смешанные или опресненные рассолы), для которых характерны одновременно высокие значения $M_{\text{общ}}$ и Cl/Bg (> 300), т.е. больше «океанического» значения.

3. Воды вулканического происхождения (преимущественно Cl–Na-состава по преобладающим ионам), которые не образуются в результате концентрирования океанической воды или растворения легкорастворимых пород – для этой группы вод характерно сочетание относительно низкой $M_{\text{общ}}$ и высоких значений Cl/Bg (> 300).

4. Глубинные гидрокарбонатно-натриевые (инверсионные) воды, в которых высока доля HCO_3^- -иона в анионном составе и происхождение которых продолжает оставаться дискуссионным, для них характерно сочетание относительно низких значений $M_{\text{общ}}$ (6–12 г/л) и Cl/Bg (< 300).

В табл. 1. приведены в качестве примеров значения отношения Cl/Bg для рассолов разного генезиса.

Отношение B/Bg было предложено использовать для выделения высокотермальных вод (Киреева, 2009), исходя из особенностей гидрохимии этих элементов.

Оба эти элемента постоянно присутствуют в океанических водах, в достаточно постоянных количествах: содержание брома составляет 64–66 мг/л, содержание бора колеблется в пределах 5–12 мг/л. Поэтому для океанических вод отношение B/Bg составляет 0,08–0,19.

Однако условия накопления этих элементов в подземных водах существенно различаются. Анализ рассчитанных значений коэффициента B/Bg для природных вод различного состава, возраста и структурной принадлежности показал, что по величине B/Bg исследованные воды можно разделить на две группы.

Одна группа представляет собой рассолы как поверхностного, так и внутрипластового концентрирования (рассолы древних платформ), для которых значения B/Bg практически соответствуют таковому для океанической воды и составляют 0,02–0,13. При этом общая минерализация рассолов может достигать 300–460 г/л,

что свидетельствует о том, что коэффициент B/Bg незначительно меняется в процессе концентрирования и метаморфизма подземных вод. Отношение B/Bg сохраняет «морское» значение при поверхностном испарении морских вод вплоть до эвтоники (табл. 1).

Другую группу составляют термальные воды тектонически активных областей альпийской складчатости, гидротермы областей современного вулканизма, воды грязевых вулканов и глубинные HCO_3^- -Na (инверсионные) воды. В этих водах коэффициент B/Bg возрастает до более 1 (до 9,4–45,4) при общей минерализации вод, не превышающей 25–30 г/л (табл. 2).

Относительное, по сравнению с бромом, увеличение содержания бора в высокотемпературных водах связано со следующими особенностями его гидрохимии:

1) резкое увеличение растворимости боратов при повышении температуры по сравнению с хлоридами и бромидами. Так, растворимость $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при изменении температуры от 0 °C до 60 °C возрастает более чем в 10 раз (13,8 и 167 г/л соответственно при ст. усл.*), а растворимость NaCl (в этом же температурном интервале) – менее чем на 3% (263 и 271 г/л соответственно).

Растворимость NaBr увеличивается приблизительно на 18% (443 и 541 г/л соответственно в том же температурном интервале);

2) преимущественный перенос соединений бора в паровой фазе по сравнению с бромидами и хлоридами (Шувалов, 1974);

3) эффективная отгонка бора из вмещающих пород при воздействии высокотемпературных вод и пара (Красинцева, 1960).

Наиболее резкое увеличение относительной доли бора по сравнению с бромом в водном растворе (т.е. рост коэффициента B/Bg) вызвано процессом «испарение – конденсация» (Киреева, Бычков, 2011), что было подтверждено данными термодинамического моделирования в программе NCh (Шваров, 1999), которое показало, что в конденсате значения B/Bg теоретически могут увеличиться до 10^6 (рис. 2). На рисунке видно, что наиболее резкое увеличение этого показателя соответствует снижению $M_{\text{общ}}$ менее 5 г/л, т.е. когда основную часть в смеси вод составляли техногенные конденсатные воды (рис. 2). Вероятно, именно с процессом «испарение – конденсация» связан наблюдаемый резкий рост величины B/Bg как в высокотемпературных гидротермах (до 10–25), так и в техногенных конденсатных водах газонефтяных месторождений Западной Сибири (до 3–5) (табл. 2).

Таким образом, можно считать, что увеличение отношения B/Bg > 1 в пластовых водах свидетельствует о поступлении в водоносные горизонты высокотемпературных газопаровых флюидов. За «точку отсчета» принято значение B/Bg, соответствующее морской воде, в которой оно достаточно стабильно в пределах 0,1–0,2, кроме того, это значение сохраняется практически постоянным как при подземном, так и при поверхностном концентрировании растворов (Киреева, 2009).

По значениям этого показателя стало возможным уточнить генезис водного раствора. В частности, только по значению B/Bg, равному 20,4 (табл. 2), стало возможным

* Стандартные условия ($P = 1 \text{ атм.}$, $t = 25 \text{ °C}$).

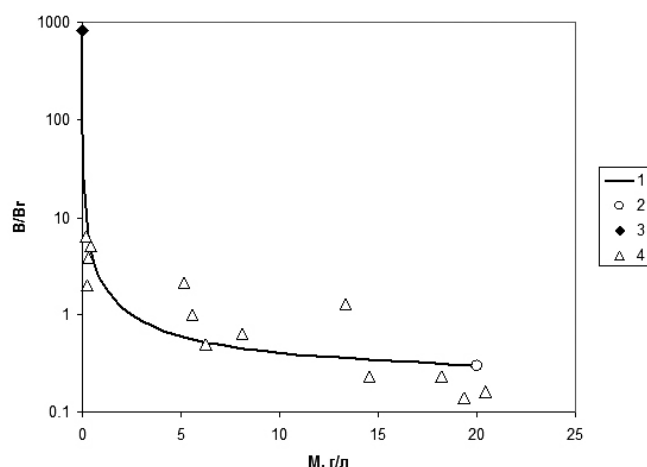


Рис. 2. Расчет изменения отношения B/Br при смешении конденсатных и пластовых вод Уренгойского месторождения. Условные обозначения: 1 – линия смешения; 2 – состав пластовых вод Уренгойского месторождения принятый в модели; 3 – расчетный (модельный) состав конденсационной воды, 4 – состав техногенных конденсатных и пластовых вод нефтяных месторождений Западной Сибири, по (Киреева, Бычков, 2011)

однозначно установить гидротермальный генезис воды гранитоидного коллектора месторождения Белый Тигр (Вьетнам) (Киреева, 2010).

Большие значения B/Br в техногенных конденсатных водах (табл. 2) позволяют достаточно надежно их отличить от маломинерализованного фильтрата бурового раствора и от близповерхностных пресных или почти пресных вод зон активного водообмена. Техногенные конденсатные воды – это маломинерализованные, с $M_{\text{общ}}$ обычно 0,3–1,5 г/л, преимущественно $\text{HCO}_3\text{--Na}$ -состава по преобладающим ионам и гидрокарбонатно-натриевого (ГКН) типа по классификации Сулина, воды, которые образуются при конденсации водяного пара, содержащегося в природном газе (газоконденсатной смеси), при снижении пластового давления и температуры в процессе разработки залежи. Водяной пар, содержащийся в природном газе, представляет собой испаряющуюся пластовую воду, захваченную потоком газа. В составе конденсационной влаги также обязательно присутствуют брызги и капли пластовых вод, захваченные при движении газовой смеси, т.е. конденсационная влага – это смесь пластовых и остаточных вод. Техногенные конденсатные воды трудно отличить от воды активного водообмена или от фильтратов буровых растворов, так как эти воды разного генезиса имеют $M_{\text{общ}} \sim 1$ г/л, $\text{HCO}_3\text{--Na}$ - и $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ -состав по преобладающим ионам и в основном ГКН-тип по классификации Сулина.

Отношение Na/K . Для основной части природных вод характерно $\text{Na/K} \gg 1$, величина этого параметра обычно составляет 20–50, что связано с особенностями его гидрохимии.

Для океанической воды Na/K равно 27,7 (табл. 1). В рассоле эвтонической стадии концентрирования значение уменьшается до 4,4 (табл. 1), что связано с большей растворимостью солей калия, по сравнению с солями натрия, позволяющей соединениям калия преимущественно накапливаться при концентрировании раствора. Кроме того, оно меньше «океанической» величины в вулканических водах. Однако в глубинных водах калий, как правило,

не накапливается, его количество обычно составляет 4–10% от содержания натрия. Это правило (отношение $\text{Na/K} \gg 1$) не относится к растворам, образовавшимся при выщелачивании калиеносных пластов, и к некоторым рассолам поверхностного концентрирования, распространенным, однако, достаточно ограничено.

Миграция ионов калия в природных водах резко затруднена, что связано, во-первых, с его активным поглощением живым веществом, во-вторых, с тем, что он легко сорбируется, так как имеет достаточно высокую энергию поглощения, легко переходит в адсорбированное состояние, а затем и в кристаллическую решетку глин, наиболее часто калий входит в состав гидрослюд. Роль биохимического и сорбционного барьеров у калия настолько велика, что они полностью определяют особенности его затрудненной миграции в зоне гипергенеза (Самарина, 1977). Снижение доли калия в солевом составе вод при увеличении $M_{\text{общ}}$ показано на рис. 3.

Использование солей калия в растворах бурения и при приготовлении растворов для гидродозировов пласта (ГРП), а также в агротехнике калийных удобрений приводит к резкому уменьшению отношения Na/K в любых типах техногенных вод (до 0,2). Например, на одном из нефтяных месторождений Западной Сибири для вод атлым-новомихайловского водоносного горизонта при $M_{\text{общ}}$ около 0,5 г/л характерно значение Na/K , равное 51–55, а для приготовленных на основе этих вод растворов, используемых при ГРП, при $M_{\text{общ}}$ около 0,2 г/л – значение Na/K , равное 0,7–0,73 (табл. 3). Жидкости ГРП – достаточно сложные многокомпонентные системы, в приготовлении которых используются природные маломинерализованные воды. Фильтрат жидкости ГРП, как показали наши исследования, хоть и является ультрапресным, но имеет химический состав, отличный от «исходных» природных вод.

Отметим, что по компонентному составу (если не определять отдельно Na и K) и $M_{\text{общ}}$ вода атлым-новомихайловского горизонта и фильтрат жидкости ГРП практически аналогичны, у них также один тип по классификации Сулина. Установить техногенный генезис жидкости ГРП можно только по значению коэффициента $\text{Na/K} < 1$.

Аналогичное резкое уменьшение Na/K (табл. 1) характерно для соленасыщенных фильтратов буровых растворов, в приготовлении которых используются соли калия.

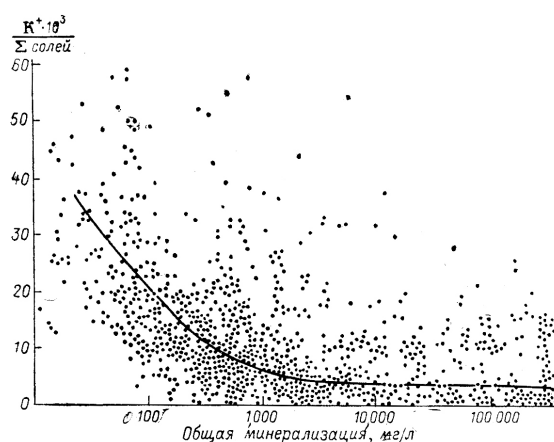


Рис. 3. Относительное (весовое) содержание иона K^+ в сухом остатке природных вод в зависимости от $M_{\text{общ}}$, по (Самарина, 1977)

Компоненты (мг/л) и показатели химического состава	Паужетское месторождение*, Камчатка, гл. ~ 350 м, $T \sim 190^\circ\text{C}$	Западная Сибирь, Краснотенинская пл, гл. ~ 3480 м, $T \sim 95^\circ\text{C}$	Грязевые вулканы**, Керченско-Таманская обл., Тарханский (на поверхности), $T \sim 75^\circ\text{C}$	Вода гранитоидного фундамента месторождения Белый Тигр (Вьетнам), гл. ~ 4400 м, $T \sim 135^\circ\text{C}$	Техногенные конденсатные воды***, Уренгойское месторождение (на устье), $T \sim 90^\circ\text{C}$
Na	940	2870	4200	1700	120,9
K	120		104		7,6
Mg	7	21,4	61	9	7,2
Ca	119	59,6	210	294	25,7
Cl	1470	4100	4365	2945	134,1
Br	2,8	26,1	30,4	7,2	0,53
I	н/о	10,6	19,2	2,1	0,06
SO ₄	164	4	н/о	84	19,8
B	127	47,2	440	147,2	2,5
HCO ₃	61	825	4742	86	183,0
M _{общ} , г/л	2,5	7,8	13,7	5,1	0,5
Формула ионного состава	Cl 91 SO ₄ 7 HCO ₃ 2 (Na+K) 87 Ca 12 Mg 1	Cl 90 HCO ₃ 10 (Na+K) 97 Ca 2 Mg 1	Cl 61 HCO ₃ 39 (Na+K) 92 Ca 5 Mg 3	Cl 96 SO ₄ 2 HCO ₃ 2 (Na+K) 83 Ca 16 Mg 1	Cl 53 HCO ₃ 41 SO ₄ 6 (Na+K) 77 Ca 16 Mg 7
B/Br	45,4	1,8	14,5	20,4	4,7
Cl/Br	525	157	143,6	409,0	253
Na/K	7,8		40,4		15,9
Тип по Сулина	ХК	ГКН	ГКН	ГКН	ГКН

Табл. 3. Показатели химического состава пресных вод (природных и техногенных). Примечание: < ПО – меньше предела обнаружения

Заключение

Таким образом, на основе проведенного анализа генетических коэффициентов Cl/Br , B/Br и Na/K можно обобщить признаки для определения генезиса подземных вод и выделить основные.

1. Глубинным хлоридным рассолам (ХК-типа по классификации Сулина) и рассолам поверхностного испарения при $M_{\text{общ}} > 100$ г/л должны соответствовать значения $Cl/Br < 300$.

2. Рассолы растворения толщ галита при $Cl-Na$ -составе и опресненные воды характеризуются значениями $Cl/Br > 300$.

3. Рассолам растворения карбонатных пород – техногенным хлоридным рассолам СКО (ХК-типа по классификации Сулина) – при $M_{\text{общ}} > 100$ г/л соответствуют значения $Cl/Br > 300$.

4. Океанической воде, глубинным хлоридным рассолам (ХК-типа по классификации Сулина), рассолам растворения толщ галита и рассолам поверхностного испарения морской воды при любых значениях $M_{\text{общ}}$ отвечают значения $B/Br \ll 1$, обычно в пределах 0,1–0,3.

5. Глубинным гидротермам, водам грязевых вулканов и глубинным гидрокарбонатно-натриевым (инверсионным) водам соответствуют значения $B/Br \sim 1$ или > 1 .

6. Для подавляющего большинства природных вод, за исключением некоторых рассолов поверхностного испарения и рассолов выщелачивания калийных пластов, характерно $Na/K \gg 1$.

Благодарности

Автор выражает благодарность рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы.

Литература

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

Валяшко М.Г. (1956). Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. *Геохимия*, (6), с. 33–48.

Всеволожский В.А., Киреева Т.А. (2010). О роли газопаровых флюидов в формировании пластовых вод нефтегазовых месторождений.

Вестник Московского университета. Серия 4 Геология, (3), с. 57–62. <https://doi.org/10.3103/S0145875210030075>

Киреева Т.А. (2009). К методике оценки эндогенной составляющей глубоких подземных вод. *Вестник Московского университета. Серия 4 Геология*, (1), с. 54–57. <https://doi.org/10.3103/S0145875209010074>

Киреева Т.А. (2010). Генезис подземных вод месторождения Белый Тигр (шельф Ю. Вьетнама), в связи с нефтегазоносностью. *Вестник Московского университета. Серия 4 Геология*, (4), с. 35–40.

Киреева Т.А. (2017). Нефтегазопромисловая гидрогеохимия. М.: МАКС Пресс, 222 с.

Киреева Т.А., Бычков А.Ю. (2011). Новый метод диагностики конденсационных вод нефтегазовых месторождений Западной Сибири. *Геология нефти и газа*, (2), с. 103–108.

Козлов В.Г., Левшенко Т.В., Гончаров В.С. и др. (1997). Технология промышленного гидрогеохимического контроля за обводнением газовых залежей. *Технология газопромисловых гидрогеологических исследований*. (под ред. Л.М. Зорькина и Б.П. Акулиничева). М.: Недра, с. 27–65.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. (2004). Геохимия подземных вод. М.: Наука, 677 с.

Красинцева В.В. (1960). О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород. *Проблемы гидрогеологии: Доклады к собранию Международной ассоциации гидрогеологов*. М.: Госгеолтехиздат, с. 287–298.

Лагунова И.А. (1978). Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов. *Советская геология*, (8), с. 48–55.

Муляк В.В., Порошин В.Д., Гаттенбергер Ю.П. и др. (2007). Гидрохимические методы анализа и контроля разработки нефтяных и газовых месторождений М.: ГЕОС, 244 с.

Набоко С.И. (1974). Химические типы вулканических вод. *Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма*. Новосибирск: Наука, с. 8–14.

Самарина В.С. (1977). Гидрогеохимия Л.: Из-во ЛГУ, 359 с.

Хорн Р. (1972). Морская химия. М.: Мир, 398 с.

Шваров Ю.В. (1999). Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов. *Геохимия*, (6), с. 646–652.

Шувалов Р.А. (1974). Распределение борной кислоты между водой и паром при сепарации пароводяной смеси Паужетского месторождения. *Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма*. Новосибирск: Наука, с. 111–114.

Сведения об авторе

Татьяна Алексеевна Киреева – кандидат геол.-минерал. наук, доцент кафедры гидрогеологии геологического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

e-mail: ta_kireeva@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12.04.2024;

Принята к публикации 12.07.2024; Опубликовано 30.09.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Principles of Using Cl/Br , B/Br and Na/K Ratios to Clarify the Genesis of Natural Waters

T.A. Kireeva

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

e-mail: ta_kireeva@mail.ru

Abstract. The principles of using chlorine-bromine (Cl/Br), boron-bromine (B/Br) and sodium-potassium (Na/K) ratios to determine the genesis of aqueous solutions are substantiated. Examples are given of clarifying the origin of waters, both natural and man-made, based on the relationship

between the values of these coefficients and the mineralization of solutions (M_{tot}). It is shown that different values of the Cl/Br coefficient make it possible not only to identify the difference between natural brines of concentration and brines of dissolution of halite strata, but also to identify groundwater

contaminated with technogenic brines of hydrochloric acid treatments. Using the ratio $B/Br > 1$ makes it possible to diagnose the influx of high-temperature ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) waters into deep aquifers, and is also a sign of the release of technogenic condensate waters. The value of the Na/K ratio, if reduced to 1 or less, makes it possible to reliably diagnose both technogenic brines and technogenically polluted fresh waters.

Keywords: brines, hydrotherms, technogenic waters, genetic coefficients, type of water, composition components

Recommended citation: Kireeva T.A. (2024). Principles of Using Cl/Br, B/Br and Na/K Ratios to Clarify the Genesis of Natural Waters. *Georesursy = Georesources*, 26(3), pp. 198–205. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.20>

Acknowledgements

The author expresses gratitude to the reviewers for valuable comments and suggestions that contributed to the improvement of the work.

References

- Arsanova G.I. (1974). On the question of the origin of superheated sodium chloride waters of young volcanic regions. Hydrothermal mineral-forming solutions of areas of active volcanism. Novosibirsk: Nauka, pp. 14–21. (In Russ.)
- Horn R. (1972). Marine chemistry. Moscow: Mir, 398 p. (In Russ.)
- Kireeva T.A. (2009). Methodology of assessing endogenous component deep groundwater. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 64, pp. 50–53. <https://doi.org/10.3103/S0145875209010074>
- Kireeva T.A. (2010). The genesis of the groundwater of the Bely Tigr deposit (shelf Yu. Vietnam), in connection with the oil and gas potential. *Bulletin of the Moscow University. Series 4: Geology*, (4), pp. 35–40. (In Russ.)
- Kireeva T.A. (2017). Oil and gas field hydrogeochemistry. Moscow: MAKS-PRESS, 222 pp. (In Russ.)
- Kireeva T.A., Bychkov A.Yu. (2011). A new method for diagnosing condensation waters of oil and gas fields in Western Siberia. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 2, pp. 103–108. (In Russ.)
- Kozlov V.G., Levshenko T.V. et al. (1997). Technology of field hydrogeochemical control over the flooding of gas deposits. *Technology of gas-field hydrogeological research*. Moscow: Nedra, pp. 27–65. (In Russ.)
- Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. (2004). Geochemistry of groundwater. Moscow: Nauka, 677 pp. (In Russ.)
- Krasintseva V.V. (1960). On the accumulation of boron in mineral waters as a result of its isolation from sedimentary rocks. *Problems of hydrogeology*. Moscow: Gosgeoltekhizdat, pp. 287–298. (In Russ.)
- Lagunova I.A. (1978). Hydrogeochemical features of mud volcanoes. *Soviet geology*, 8, pp. 48–55. (In Russ.)
- Mulyak V.V., Poroshin V.D., Gattenberger Yu.P. et al. (2007). Hydrochemical methods of analysis and control of oil and gas field development. Moscow: GEOS, 244 p. (In Russ.)
- Naboko S.I. (1974). Chemical types of volcanic waters. *Composition and genesis of mineral-forming hydrothermal solutions of areas of active volcanism*. Novosibirsk: Nauka. pp. 8–14. (In Russ.)
- Samarina V.S. (1977). Hydrogeochemistry. Leningrad: LSU, 359 p. (In Russ.)
- Shvarov Yu.V. (1999). Algorithmization of numerical equilibrium modeling of dynamic geochemical processes. *Geohimiya*, 6, pp. 646–652. (In Russ.)
- Shuvalov R.A. (1974). Distribution of boric acid between water and steam during separation of steam-water mixture of the Pauzhetskoye field. *Hydrothermal mineral-forming solutions of areas of active volcanism*. Novosibirsk: Nauka, pp. 111–114. (In Russ.)
- Valyashko M.G. (1956). The geochemistry of bromine in the processes of halogenation and the use of bromine contents as a genetic and search criterion. *Geohimiya*, 6, pp. 33–48. (In Russ.)
- Vsevolozhsky V.A., Kireeva T.A. (2010). Influence of deep gas-steam fluids on the composition of reservoir waters of oil and gas fields. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 65, pp. 209–215. <https://doi.org/10.3103/S0145875210030075>

About the Author

Tatyana A. Kireeva – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor of the Department of Hydrogeology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: ta_kireeva@mail.ru

Manuscript received 12 April 2024;

Accepted 12 July 2024; Published 30 September 2024