

В. Д. ПАМПУРА, И. К. КАРПОВ, Л. А. КАЗЬМИН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ  
ХЛОРИДНО-НАТРИЕВЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ  
В ОБЛАСТИ 25—200° С И 1—500 БАР**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 VII 1974)

В настоящей работе рассматриваются результаты физико-химического моделирования многокомпонентных хлоридно-натриевых гидротермальных систем методом минимизации свободной энергии (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Исследована эволюция состава и физико-химических свойств хлоридно-натриевых терм Паужетской геотермальной системы в температурном интервале 25—200° С при давлениях насыщенного пара и давлениях 500 бар.

Паужетская гидротермальная система приурочена к северо-западному подножию антиклинальной структуры Камбального хребта на Южной Камчатке. Коллектором хлоридно-натриевых вод с температурой до 200° служит толща древнечетвертичных псефитовых туфов мощностью 180—240 м (<sup>3</sup>). По данным химических анализов термальных вод, на выходе содержания ведущих компонентов составляют (мг/л): Na<sup>+</sup> 793—1016, K<sup>+</sup> 37—105, Ca<sup>2+</sup> 42—77, Mg<sup>2+</sup> 2—10, Cl<sup>-</sup> 1264—1647, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 70—147, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2—37, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 5—23, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 211—394. Величина pH термальных вод при 25° колеблется от 7,3 до 8,2.

Замеры pH в скважинах по методике П. А. Крюкова (<sup>4</sup>) показали изменение этого параметра в зависимости от температуры; поверхность (100°) pH 7,1, глубина 150 м (170°) pH 6,17.

По данным (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>), в равновесии с хлоридно-натриевыми гидротермами паужетского типа наблюдаются кальцит, арагонит, α-кварц, α-кристобалит и халцедон.

В расчетах нами использовались химические составы терм на изливе 20 глубоких скважин Паужетского месторождения по данным авторов и работы (<sup>3</sup>). Исходные данные модели и примеры векторов составов терм помещены в табл. 1. Количества независимых компонентов системы (вектора *b*) — Na, Ca, Cl, S, C, Si, O и H — подсчитывались по результатам химических анализов гидротерм с учетом концентраций газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S (<sup>3</sup>). Величины изобарных потенциалов Z<sub>T</sub> компонентов системы заимствованы из работы (<sup>5</sup>).

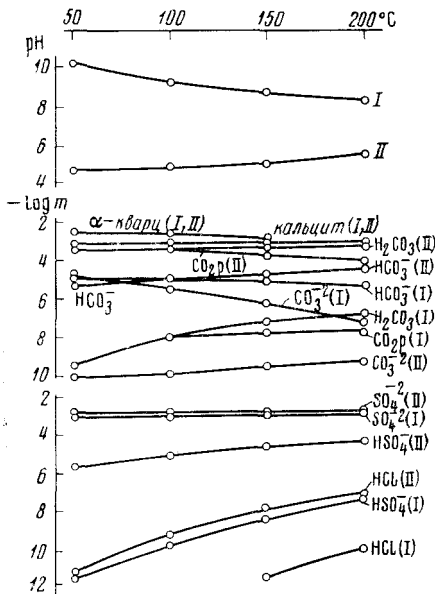


Рис. 1. Эволюция составов хлоридно-натриевых гидротерм Паужетской геотермальной системы. *m* — моляльность; I — растворы щелочной ветви (скв. К-2); II — растворы кислой ветви (скв. К-8).

дели и примеры векторов составов терм помещены в табл. 1. Количества независимых компонентов системы (вектора *b*) — Na, Ca, Cl, S, C, Si, O и H — подсчитывались по результатам химических анализов гидротерм с учетом концентраций газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S (<sup>3</sup>). Величины изобарных потенциалов Z<sub>T</sub> компонентов системы заимствованы из работы (<sup>5</sup>).

Составы современных гидротерм на поверхности не идентичны таковым на глубине в пластовых условиях в результате дегазации, охлаждения и взаимодействия с кислородом воздуха. В связи с этим принципиально важно получить информацию об истинном составе гидротерм в глубинных условиях и его эволюции в температурном поле при движении растворов из водоносных горизонтов к поверхности Земли.

Физико-химическая модель эволюции хлоридно-натриевых гидротерм реализована на первом этапе при следующих условиях: 1) система закрыта; 2) гидротермальные растворы не взаимодействуют с боковыми породами; 3) из растворов могут выпадать твердые фазы — минералы, потенциально равновесные с хлоридно-натриевыми гидротермами, — кальцит, арагонит,  $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -кristобалит, халцедон и сера.

Основным результатом моделирования является установление факта существенной эволюции химического состава, рН и Eh гидротермальных растворов в процессе снижения температуры и давления в системе вдоль линии насыщенного пара (рис. 1). При этом общая карбонатность гидротерм щелочной ветви определяется концентрацией  $\text{HCO}_3^-$ , а кислой — концентрацией  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и растворенной  $\text{CO}_2$ . Охлаждение щелочных растворов способствует выпадению кальцита.

Моделирование показало, что поведение кремнезема в хлоридно-натриевых термах контролируется  $P$ - $T$ -условиями. Независимо от вариаций составов растворов равновесные концентрации кремнезема в форме  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  при данной температуре постоянны (в молях на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ): 0,00023 при  $50^\circ$ , 0,00083 при  $100^\circ$  и 0,0021 при  $150^\circ$ . Выше  $150^\circ$  как в кислой, так и в щелочной ветви растворов выпадает  $\alpha$ -кварц.

Увеличение общего давления до 500 бар практически влияет только на растворимость  $\alpha$ -кварца, повышая ее и уменьшая растворимость  $\alpha$ -кristобалита около  $100^\circ$ . При этом возрастает концентрация  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Валовая концентрация серы в хлоридно-натриевых гидротермах не-

Таблица 1

Состав зависимых и количества независимых (векторов  $b$ ) компонентов хлоридно-натриевой гидротермальной системы

Зависимые компоненты	<p>Ионы и молекулы в растворе: <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{NaCl}</math>, <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{H}_2\text{S}</math>, <math>\text{HS}^-</math>, <math>\text{S}^{2-}</math>, <math>\text{HSO}_4^-</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{HSO}_3^-</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_3</math>, <math>\text{SO}_2</math> раств., <math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{HCO}_3^-</math>, <math>\text{CO}_3^{2-}</math>, <math>\text{CO}_2</math> раств., <math>\text{CO}</math> раств., <math>\text{CH}_4</math> раств., <math>\text{H}_4\text{SiO}_4</math>, <math>\text{OH}^-</math>, <math>\text{H}^+</math>, <math>\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Газы: <math>\text{CO}_2</math>, <math>\text{CO}</math>, <math>\text{SO}_2</math>, <math>\text{SO}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{S}</math>, <math>\text{H}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>, <math>\text{CH}_4</math>, <math>\text{C}_2\text{H}_6</math>, <math>\text{C}_3\text{H}_8</math>, <math>\text{H}_2\text{O}</math></p>
Независимые компоненты, их молярность *	<p>Твердые фазы — минералы: <math>\alpha</math>-кварц, <math>\alpha</math>-кristобалит, халцедон, кальцит, арагонит, сера</p> <p><math>\text{Na}</math> <math>\frac{0,0426}{0,0406}</math>; <math>\text{Ca}</math> <math>\frac{0,0013}{0,0013}</math>; <math>\text{Cl}</math> <math>\frac{0,0453}{0,0416}</math>; <math>\text{S}</math> <math>\frac{0,000817}{0,00121}</math>; <math>\text{C}</math> <math>\frac{0,00081}{0,00079}</math>; <math>\text{Si}</math> <math>\frac{0,00325}{0,00358}</math>; <math>\text{H}</math> <math>\frac{55,52633}{55,5272}</math>; <math>\text{O}</math> <math>\frac{111,02657}{111,02725}</math></p>

\* Над чертой — для скважины К-2, под чертой — К-8.

зависимо от температуры определяется количеством сульфат-иона. Процесс охлаждения гидротерм влечет за собой их резкую дифференциацию по величинам рН и  $Eh$  (рис. 2 и 4).

Необходимо подчеркнуть следующее. Даже сравнительно небольшие различия химического состава гидротерм, имеющих при 200° близкие значения кислотности, в процессе охлаждения растворов до 25° могут привести

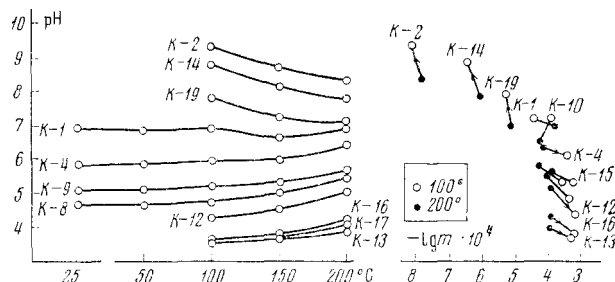


Рис. 2. Зависимость рН хлоридно-натриевых гидротерм Паужетской геотермальной системы от температуры и концентрации растворенной  $CO_2$  ( $m$ ). При кривых — номера скважин

к существенной разнице в значениях рН. Кислотность гидротермальных растворов во всем диапазоне температур существенно зависит от изменения общего количества растворенного углерода ( $\Sigma C = m_{CO_2} + m_{CO} + m_{H_2CO_3} + m_{CO_3^{2-}} + m_{H_2CO_3}$ ) и, главным образом, растворенной  $CO_2$  (рис. 2, 3). В то же время, валовое содержание серы ( $\Sigma S = m_{SO_2} + m_{HSO_4^-} + m_{H_2SO_3} + m_{HSO_3^-} + m_{HS^-} + m_{S^{2-}}$ ) и рН растворов практически не связаны. Например, в Паужет-

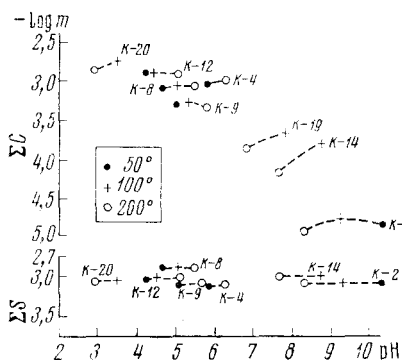


Рис. 3

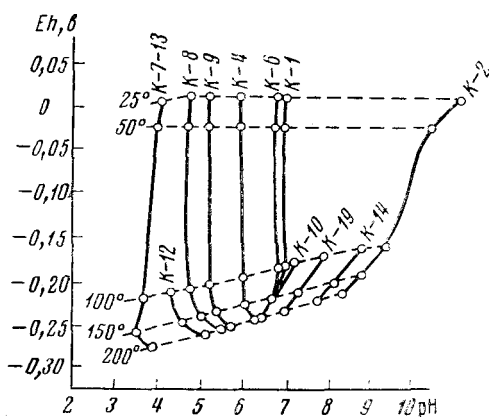


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между валовыми концентрациями углерода и серы и рН хлоридно-натриевых гидротерм Паужетской геотермальной системы

Рис. 4. Зависимость между рН,  $Eh$  и температурой хлоридно-натриевых гидротерм Паужетской геотермальной системы

ских гидротермах при средней концентрации серы около 0,001 мол. на 1 кг  $H_2O$  значение рН изменяется от 3 до 10 (см. рис. 2).

Используемый нами метод моделирования позволил установить, что между рН,  $Eh$  и температурой растворов существует линейная зависимость в интервале от 100 до 200° (рис. 4). С понижением температуры растворов до 25—50° их  $Eh$ -потенциал становится окислительным и не связан с рН. Аналогичный результат получен при экспериментальном измерении  $Eh$  и в выступающей скважине К-8, где с понижением температуры от 175 до 100°  $Eh$  сдвигается в сторону слабоокислительной среды от 0,113 до 0,033 в (4).

Таким образом, предложенный ранее (<sup>1, 2</sup>) метод физико-химического моделирования сложных многокомпонентных систем позволяет решать валовый химический состав системы.

Институт геохимии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Иркутск

Поступило  
4 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. К. Карпов, Л. А. Казьмин, ДАН, т. 205, № 2, 449 (1972). <sup>2</sup> И. К. Карпов, Л. А. Казьмин, Геохимия, № 4, 402 (1972). <sup>3</sup> Паужетские горячие воды на Камчатке, «Наука», 1965. <sup>4</sup> Г. А. Карпов, Экспериментальное минералообразование в геотермальных скважинах. В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов, М., 1970. <sup>5</sup> И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников, Химическая термодинамика в петрологии и геохимии, Иркутск, 1971.